

# Organofunktionalisierung anorganischer Oberflächen vor dem Hintergrund industrieller Anwendungen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Lena Müller

geboren am 18. Dezember 1978 in Minden

2008

Referent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens

Tag der Promotion: 03. Juli 2008







# Dank

Diese Arbeit wurde im Zeitraum Juli 2005 bis April 2008 im Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies danke ich für die interessante, anwendungsnahe Aufgabenstellung und die Tatsache, dass seine Tür für mich stets offen stand.

Herrn Prof. Dr. Peter Behrens danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern des Arbeitskreises für die außergewöhnliche Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind hier Benjamin Poller, Hilka Saal und Kai Köhler für ihre stete Hilfsbereitschaft bei fachlichen Problemen und Fragestellungen und darüber hinaus.

Thomas Burchardt danke ich für die Durchführung von Impedanzmessungen.

Des Weiteren danke ich Benjamin Poller und Francesca de Risi für die Durchsicht der Arbeit.

Daniela John danke ich für die Motivation während des Studiums und die lustige gemeinsame Zeit während der Diplom- und Doktorarbeit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Gerhard SEXTL für die Initiierung der Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Holger Böse und Frau Dr. Alexandra Trendler, Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, für die Durchführung rheologischer Messungen und die gute Zusammenarbeit.

Ich danke Herrn Dr. Winfried Wichelhaus für die Finanzierung meines Forschungsaufenthaltes bei der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf und sein stetes Interesse am Fortgang der Kooperation. Ausdrücklich möchte ich mich bei Herrn Dr. Stefan Kreiling für die freundliche und engagierte Betreuung meiner Forschungstätigkeiten bedanken. Herrn Harald Küster und Herrn Michael Kux danke ich für die Hilfestellung bei der Herstellung der Prüfkörper sowie für die Durchführung zahlreicher mechanischer Tests.

Herrn Dr. Wolfram Herrmann, ContiTech AG, Hannover, danke ich für interessante Zusammenarbeit und sein persönliches Engagement bei der Organisation der Analysen. Herrn Jorge Ignacio Sanchez Munoz danke ich für die Anfertigung rasterkraftmikroskopischer Aufnahmen. Mein Dank gilt weiterhin Herrn Robert Ferencz für die Durchführung von NMR-Experimenten.

Herrn Dr. Torsten Oekermann danke ich für die kurzfristige Unterstützung in letzter Minute.

Herrn Prof. Dr. Volker Härtel danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft bei Fragestellungen aller Art.

Mein besonderer Dank gilt den studentischen Hilfskräften Isabella Laskowski, Stephen Witte, Christian Höper, Jenny Barbier und Jan-Kirsten Gratwohl, ohne deren Hilfe die Arbeit in diesem Umfang nicht hätte realisiert werden können.





## Kurzzusammenfassung

Die Optimierung der Materialeigenschaften anorganisch-organischer Hybridmaterialien durch eine gezielte, auf die chemischen Eigenschaften der organischen Matrix abgestimmte Organofunktionalisierung der anorganischen Füllstoffkomponente wurde angestrebt. Die Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz gestattet eine kovalente Anbindung der organischen Verbindungen an die Füllstoffoberfläche. Die Durchführung der Kupplungsreaktion in der Gasphase gestattet eine sehr einfache Regulierung des Bedeckungsgrades durch Variation des Dampfdruckes von Silicium(IV)-chlorid.

Die Organofunktionalisierung von Carbonylisenpartikeln wurde als Strategie zur Optimierung der rheologischen Eigenschaften magnetorheologischer Flüssigkeiten (MRFs) geprüft. Dabei stand die Auflösung des Zielkonfliktes zwischen hoher Sedimentationsstabilität und niedriger dynamischer Viskosität der MRFs im off-state-Zustand im Vordergrund. Durch Immobilisierung eines mercaptoterminierten Siloxans auf der Partikeloberfläche konnte die Sedimentationsstabilität magnetorheologischer Suspensionen auf Basis eines Polyalkylenglycol-Trägermediums um 130 % erhöht werden, begleitet von einem tolerierbaren, minimalen Anstieg der dynamischen Viskosität.

Im Focus einer weiteren Aktivität stand die Optimierung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften von zähelastifizierten Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis für den Einsatz im Kraftfahrzeugbau durch eine auf die Epoxidharzmatrix abgestimmten Organofunktionalisierung der enthaltenen Füllstoffpartikel. Die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol ging bei einem Füllgrad an mikroskaligen Titan(IV)-oxidpartikeln von 10 % mit einer Zunahme der Winkelschälfestigkeit um 50 % gegenüber Formulierungen auf Basis nicht-modifizierter Füllstoffpartikel einher. Die Funktionalisierung mit einem Triamin (Jeffamine T-403) führte bei einem Füllgrad von 5 % zu einer Erhöhung des Schlagschälwiderstandes um etwa 30 % bezüglich einer ungefüllten Klebung und etwa 40 % in Relation einer Klebung auf Basis der unmodifizierten Partikel. Bei hohen Füllgraden rangierte dieser Parameter auf dem Niveau der ungefüllten Klebung. Gegenüber einer Formulierung auf Basis unbehandelter Füllstoffpartikel entspricht dieser Wert einer Zunahme der Schlagschälfestigkeit um 1000 %. Aus der Mercaptofunktionalisierung von mikroskaligen Kreidepartikeln resultierte eine erhebliche Erhöhung der Schlagschälfestigkeit bei -20 °C, welche als Indikator für die Tieftemperaturflexibilität einer Klebschicht fungiert.

Die im Rahmen einer Machbarkeitsstudie erhaltenen Daten deuten darauf hin, dass die Pyrolyse organofunktionalisierter Chlorsiloxanpartikel unter Inertgasbedingungen bei Temperaturen um 800 °C mit der Ausbildung einer graphitähnlichen Phase und bei Temperaturen ab 1400 °C mit der Entstehung von  $\alpha$ -Siliciumcarbid einhergeht.

**Stichworte:** Oberflächenfunktionalisierung, Magnetorheologische Flüssigkeiten (MRF), Epoxidstrukturklebstoffe, Füllstoffe, Organisch-Anorganische Hybridmaterialien, Siliciumcarbid

## Abstract

In the case of hybrid materials the optimization of their properties *via* organofunctionalization of the inorganic filler component is of major interest due to a wide spectrum of applications. In that respect, the use of coupling agents *i.e.*, silicon(IV)-chloride in a vapor phase reaction favored the covalent bonding between inorganic filler particles and organic compounds. Moreover, the degree of coverage of the modified substrate was directly controlled by the variation of the vapor pressure of silicon(IV)-chloride.

In this study, organofunctionalization of carbonyl iron particles by means of silicon(IV)-chloride as coupling agent was investigated in order to optimize the rheological properties of magnetorheological fluids (MRFs). Furthermore, methods to overcome the target conflict between low off-state dynamic viscosity and sedimentation stability were identified.

The results showed that the immobilization of a mercapto-modified siloxane on filler particle surface can enhance sedimentation stability of polyalkyleneglycole-based MRFs (from 30 % to 70 %) in comparison with non-modified particles, whereas off-state viscosity is unaltered.

The optimization of the dynamic mechanical properties of toughened structural adhesives for automotive engineering applications is also considered of interest. The organofunctionalization was carried out on microscale titanium(IV)-oxide-based filler particles adjusted to the chemical behavior of the epoxy resin matrix. Immobilization of 3,6-dioxa-1,8-octandithiole yielded an increase of peel strength of 50 % in comparison with a formulation of non-modified filler particles with a filler level of 10 %. A triamine-functionalization (Jeffamine T-403) resulted in an enhancement of impact peel strength of respectively 30 % and 40 % versus an unfilled formulation and a bonded joint of unmodified particles. In case of high filler levels triamine functionalization showed an increase of impact peel strength of 1000 % compared with a system based on non-modified particles. The mercapto-functionalization of microscale chalk particles was characterized by a substantial enhancement of impact peel strength at -20 °C indicating low temperature flexibility of bonded joints.

A feasibility study suggested that pyrolysis (performed at 800 °C and 1400 °C) of organofunctionalized chlorosiloxane particles under inert gas conditions is responsible for the formation on the particle surface of, respectively, (i) graphite layer, and (ii)  $\alpha$ -silicon carbide.

**Keywords:** surface functionalization, organofunctionalization, magnetorheological fluids (MRF), epoxy structural adhesives, filler, organic-inorganic hybrid materials, silicon carbide







# Inhalt

Einleitung	1
Optimierung der Materialeigenschaften von magnetorheologischen Flüssigkeiten	30
Optimierung der Materialeigenschaften von Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis für den Kraftfahrzeugbau	153
Erzeugung eines leitfähigen Coatings sowie einer Siliciumcarbidschicht auf der Oberfläche von CSN-Partikeln	302
Zusammenfassung und Ausblick	331



# Einleitung



# Einleitung: Inhalt

1	Einleitung	1
2	Anorganisch-organische Hybridmaterialien	3
2.1	Definition	3
2.2	Vorteile gegenüber konventionellen Materialien	5
2.3	Einfluss der Grenzphase	6
2.4	Synthesestrategien	7
3	Aktivierung der Oberfläche anorganischer Partikel	9
3.1	Methoden der Oberflächenmodifikation	9
3.2	Konventionelle Kupplungsreagenzien	11
3.3	Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz	14
3.4	Chlorsiloxan-Partikel (CSN)	20



# 1 Einleitung

Etablierte Materialklassen wie Keramiken, Metalle oder Kunststoffe vermögen die aus anwendungstechnischen Erfordernissen erwachsenden Ansprüche an Materialeigenschaften oftmals nicht mehr zu erfüllen. Hybridmaterialien bzw. Nanokomposite besitzen das Potential, diese Kluft aus Anforderung und Leistung zu überbrücken. Aus der Kombination anorganischer und organischer Stoffe gehen Materialien mit völlig neuartigen Eigenschaften hervor, welche oftmals nicht nur eine Mischung der charakteristischen Merkmale ihrer Bestandteile repräsentieren, sondern diese in wesentlichen Eigenschaften überragen [1, 2]. Funktionelle anorganisch-organische Hybridmaterialien, wie Kunststoff-Füllstoff-Systeme, Elastomere, Klebstoffe, Dichtstoffe und Beschichtungen, stehen im Focus der aktuellen Materialforschung, da sie nicht nur ein breites Anwendungsspektrum bei Massenprodukten aufweisen, sondern auch als Schlüsselmaterialien für zukunftsweisende Technologien, beispielsweise bei der Herstellung von Systemen zur Energiespeicherung wie Lithiumionenbatterien [3, 4] und Brennstoffzellen [5], Energieerzeugung wie Solarzellen [6, 7] oder auch in biotechnologischen Produkten [8], gelten.

Ein erfolgreicher Ansatz zur Realisierung dieses Prinzips besteht in der Integration anorganischer Strukturbildner in eine polymere Matrix, wobei die Art der anorganischen Komponente in Abhängigkeit vom jeweiligen Einsatzgebiet hinsichtlich der geforderten Eigenschaften variiert. Überaus häufig finden mikro- oder nanoskalige anorganische Feststoffe aufgrund ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften, wie einstellbare optische Eigenschaften, z. B. Brechungsindex [9, 10], elektrische Leitfähigkeit [11, 12, 13], gezielt erzeugbare Bandlücke, Magnetismus [14] etc., Verwendung.

Die Reduzierung der anorganischen Füllstoffe auf die Größenordnung der organischen Struktureinheiten gestattet die Erzeugung von Kompositen hochgradiger Homogenität, welche wiederum eine Feinabstimmung der Materialeigenschaften auf molekularer Ebene zulässt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden folgende Themen verfolgt:

## *Magnetorheologische Flüssigkeiten (Teil MRF)*

Im Focus einer Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung Isc, Würzburg, steht die Erhöhung der Langzeitstabilität von magnetorheologischen Flüssigkeiten. Magnetorhe-

ologische Flüssigkeiten sind Suspensionen von magnetisch polarisierbaren Partikeln, zumeist Eisenpartikeln, in niederpermeablen Flüssigkeiten. Bei Anlegen eines Magnetfeldes kommt es infolge von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zur Ausbildung von kettenförmigen Strukturen entlang der magnetischen Feldlinien. Damit einhergehend resultiert eine Änderung der rheologischen Eigenschaften der Suspension, wie Viskosität oder Schubspannung, um Größenordnungen innerhalb eines außerordentlich kurzen Zeitintervalles. Die herausragende Eigenschaft, die MRFs in den Mittelpunkt des anwendungstechnischen Interesses rückt, besteht in der Regulierbarkeit der Viskosität der Suspension durch die magnetische Feldstärke. Obgleich seit etwa zehn Jahren in Serienanwendungen integriert, stehen einer umfassenderen Kommerzialisierung nach wie vor insbesondere die Sedimentations- und Agglomerationsneigung sowie die Korrosionsanfälligkeit der Eisenpartikel im Wege.

Durch eine gezielte Organofunktionalisierung der Eisenpartikel wird eine kontrollierte Beeinflussung der Wechselwirkung zwischen den ferromagnetischen Partikeln und dem organischen Trägermedium angestrebt.

Dabei steht insbesondere eine Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Basisviskosität und Sedimentationsstabilität im Vordergrund. Weiterhin soll die Belegung der Oberfläche mit hydrophoben Reagenzien den Kontakt mit korrosiven Medien reduzieren und infolgedessen die Anfälligkeit der Eisenpartikel für oxidative Prozesse vermindern. Eine Minimierung der im unfunktionalisierten Zustand auftretenden interpartikulären Wechselwirkungen in Form von dispersiven Kräften oder Wasserstoffbrücken sollte mit einer erhöhten Stabilität gegenüber Agglomeration einhergehen.

#### *Strukturklebstoffe auf Epoxidbasis (Teil EPO)*

Den Schwerpunkt einer Kooperation mit der Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf bildet die Optimierung der mechanisch-dynamischen Eigenschaften von zähelastifizierten Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis für den Kraftfahrzeugbau. Durch die Verankerung von organischen Molekülen auf der Oberfläche der enthaltenen Füllstoffpartikel, welche mit Funktionalitäten ausgestattet wurden, die befähigt sind, unter Bedingungen der Polymerisation eine kovalente Anbindung an die polymere Matrix zu etablieren, soll eine Erhöhung der Zugscherfestigkeit und Schlagzähigkeit erzielt werden.

#### *Etablierung einer funktionellen Oberfläche auf Chlorsiloxanpartikeln (Teil CSN)*

Eine Kooperation mit der ContiTech AG zielt darauf ab, Chlorsiloxanpartikel (CSN) mit speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften auszustatten.

Im Focus des Interesses steht dabei die Etablierung einer elektrisch leitfähigen Schicht auf der Oberfläche nanoskaliger Chlorsiloxanpartikel. Zu diesem Zweck werden organofunktionalisierte



Partikel einer Pyrolyse unter Inertgasbedingungen unterworfen, in deren Verlauf die organische Verbindung unter zunehmender Kondensation in eine graphit- oder rußartige Schicht überführt werden soll. Das resultierende Produkt vereint die verstärkende Wirkweise hochdisperser Kieselsäurepartikel mit der elektrischen Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Rußpartikeln.

Im Rahmen einer weiteren Synthesesequenz soll demonstriert werden, dass die graphitartige Schicht bei steigender Pyrolysetemperatur infolge einer an der Partikeloberfläche ablaufenden Redoxreaktion in eine carbidische Phase übergeht. Auf diese Weise wird ein Weg zur Darstellung von Kieselsäure-Siliciumcarbid-Core-Shell-Partikeln eröffnet.

## 2 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

### 2.1 Definition

Der Terminus *Hybridmaterial* umfasst ein breites Spektrum an Systemen, welche sich durch einen vollkommen unterschiedlichen Grad an Fernordnung und eine deutlich divergierende Stärke der Wechselwirkung zwischen den enthaltenen Bestandteilen auszeichnen [15, 16, 17]. Eine sehr grundlegende Definition dieses Terminus bedingt lediglich das Vorliegen von Dispersi- on auf molekularer Ebene. Weiterführende Definitionen berücksichtigen darüber hinaus die Art der Wechselwirkung zwischen den anorganischen und organischen Bestandteilen. Diese üben einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des resultierenden Hybridmaterials aus. Treten diese vornehmlich in Form schwacher Kräfte wie van-der Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder schwacher elektrostatischer Wechselwirkungen in Erscheinung, liegen *Class I*-Hybridmaterialien vor [18].

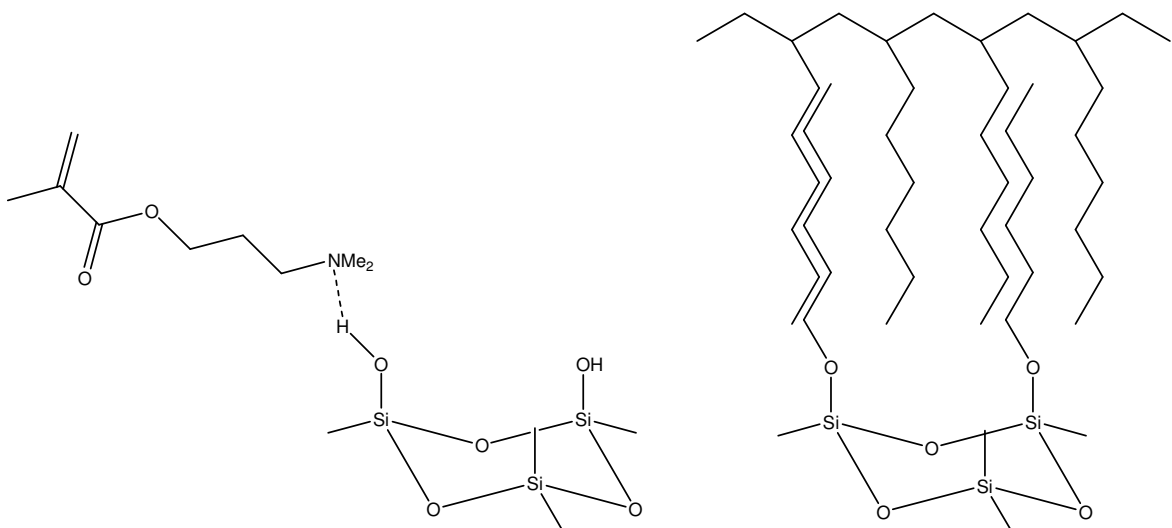


Abb. 2.1: Beispiele für Class I-Hybridmaterialien [19]

Indes werden die Eigenschaften von *Class II*-Hybridmaterialien durch starke Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen dominiert, welche neben kovalenten Bindungen zusätzlich starke Wechselwirkungen koordinativer sowie elektrostatischer Natur umfassen. Infolge der graduellen Änderung der an der Phasengrenze wirksamen Kräfte bestehen zwischen diesen Typen fließende Übergänge.

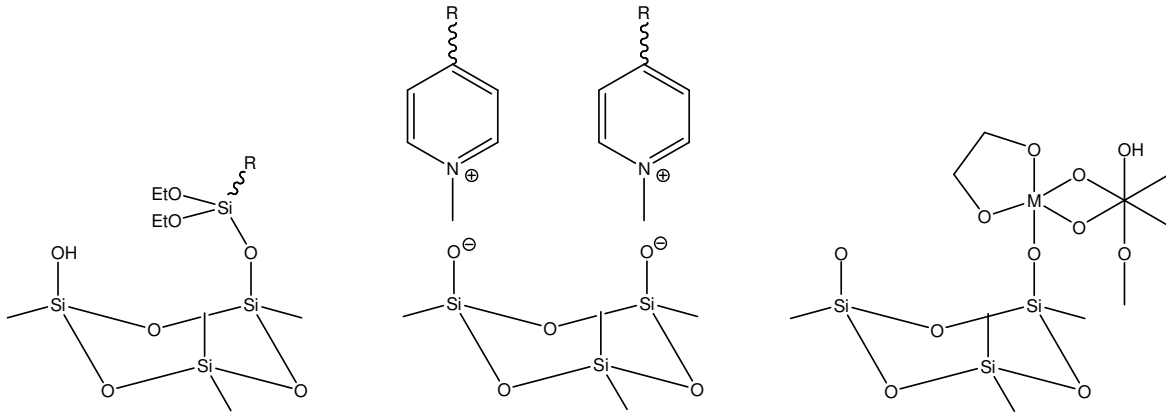


Abb. 2.2: Beispiele für *Class II*-Hybridmaterialien [19]

Komposite aus einer unmodifizierten anorganischen Spezies in einer polymeren Matrix stellen typische Repräsentanten für *Class I* Hybridmaterialien dar. Dabei treten keinerlei über das Maß dispersiver Kräfte oder Wasserstoffbrückenbindungen hinausgehende Wechselwirkungen zwischen den Phasen auf. Diese Einstufung gilt ebenfalls für das Vorliegen zweier unabhängiger, jeweils auf einer anorganischen und einer organischen Komponente basierender Netzwerke, welche einander durchdringen. Derartige Strukturen tragen die Bezeichnung *Interpenetrating Networks (IPNs)*.

Ermöglicht hingegen beispielsweise der Einsatz spezieller Kupplungsreagenzien die kovalente Anbindung eines anorganischen Füllstoffs an die polymere Matrix, so liegen *Class II* Hybridmaterialien vor. Eine analoge Klassifizierung wird vorgenommen, wenn die anorganische Komponente in Form eines polymeren Netzwerkes vorliegt und über verbrückende Strukturelemente kovalent mit der organischen Komponente verknüpft ist.

Bewegt sich die Ausdehnung der Struktureinheiten wenigstens einer Komponente im Bereich zwischen 1 nm und 100 nm, wird oftmals bevorzugt die Bezeichnung *Nanokomposite* gebraucht. Diesen Status nehmen beispielsweise Materialien auf Basis von Nanopartikeln, Nanorods, Carbon Nanotubes oder verschiedenen Tonmineralien entsprechender Abmessung ein [20-27].

Erfolgt die Präparation der anorganischen Struktureinheiten *in situ* aus molekularen Vorläufern, wird dem Terminus des *Hybridmaterials* dennoch oftmals der Vorzug eingeräumt.

## 2.2 Vorteile gegenüber konventionellen Materialien

Die offensichtlichste Errungenschaft durch die Entwicklung anorganisch-organischer Hybridmaterialien besteht in der Kompatibilisierung der vollkommen unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften anorganischer und organischer Stoffe [28, 29].

Darüber hinaus wurde auf diese Weise der Weg zur Darstellung multifunktionaler Verbindungen geebnet. Beispielsweise ist es nunmehr möglich, spezielle intrinsische Eigenschaften von Materie wie Magnetismus mit den Dämpfungseigenschaften von Elastomeren innerhalb eines Materials zu vereinen [30].

Vor dem anwendungstechnischen Hintergrund sind diese Materialien auch aufgrund ihrer in Relation zu konventionellen keramischen Werkstoffen vereinfachten Prozessierbarkeit von großem Interesse. Die Synthese erfordert oftmals lediglich einen Bruchteil der Temperatur einer konventionellen Festkörperreaktion, einhergehend mit einem deutlich verminderten Energieeintrag und läuft häufig unter Bedingungen einer gewöhnlichen Polymerisationsreaktion ab [31, 32, 33].

Die Möglichkeit zur Produktion hybrider Materialien in Form dünner Filme eröffnet neue Wege zur Materialoptimierung kostengünstiger Verbindungen. Kostenintensive Hochleistungsmaterialien werden durch preisgünstige Materialien abgelöst, welche durch Aufbringung einer Beschichtung mit vergleichbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie Kratzfestigkeit oder Beständigkeit gegenüber bestimmten Medien, ausgestattet wurden. Derartige Coatings erhalten ihre besondere Härte und Resistenz durch die Implementierung mikro- oder nanoskaliger Hartstoffe wie  $\beta$ -Siliciumcarbid, Borcarbid, kubisches Bornitrid und Siliciumnitrid [34 - 38].

Die Reduktion der Ausdehnung der Struktureinheiten auf Werte unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Bereichs gestattet die Produktion von Materialien, welche sich durch optische Transparenz auszeichnen. Derartige Materialien fungieren beispielsweise als verstärkende Füllstoffe in Bauteilen zur Abdeckung von Beleuchtungsmitteln aller Art. Ein weiteres, viel beachtetes Anwendungsfeld beinhaltet die Herstellung kostengünstiger Photovoltaik-Anlagen auf Basis eines Chelat-Farbstoffes und dotierter Titan(IV)-oxid-Nanopartikel [39, 40].

Die Existenz von zwei Phasen innerhalb hybrider Systeme eröffnet neue Wege zur Darstellung poröser Materialien. Durch Variation der Struktur des organischen Bestandteils sowie die Modifikation des Dispersionsgrades können Materialien mit definierter Porosität sowie gezielt eingestellter Geometrie der Poren erzeugt werden. Typische Vertreter dieser Materialklasse sind Zeolithe, M41S-Materialien sowie Metal-organic Frameworks (MOFs) [41 - 44].

Der Aufbau aus nanoskaligen Struktureinheiten lässt eine stufenlose Feinabstimmung der Materialeigenschaften auf molekularer Ebene zu. Beispielsweise kann die Ausprägung chemischer Eigenschaften, wie Hydrophobie eines Hybridmaterials, durch den Gehalt an lipophilem Agenz reguliert werden, während mechanische Eigenschaften wie Zugfestigkeit oder Härte durch Füllgrad bzw. die Art des Füllstoffs eingestellt werden können [45-49].

Die Erzeugung von *Smart Materials* erfolgt größtenteils auf Basis von Hybridmaterialien. *Smart Materials* ist ein Sammelbegriff für Materialien, die mit der Fähigkeit ausgestattet sind, auf äußere Einflüsse aktiv zu reagieren und dabei unerwünschte Effekte zu kompensieren bzw. erwünschte Effekte zu verstärken. Die entsprechende Funktion kann dabei sowohl durch den anorganischen als auch den organischen Bestandteil implementiert werden. Zu dieser Gruppe zählen beispielsweise magnetorheologische Flüssigkeiten, welche auf ein äußeres Magnetfeld mit einer drastischen Änderung ihres Fließverhaltens reagieren.

## 2.3 Einfluss der Grenzphase

Die Materialeigenschaften anorganisch-organischer Hybridmaterialien werden wesentlich durch die innere Phasengrenze zwischen den anorganischen und organischen Bestandteilen bestimmt. Nanoskalige Füllstoffe zeichnen sich durch ein großes Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen aus. Infolgedessen steht ein Großteil der enthaltenen Atome im Kontakt mit der Oberfläche und ist somit befähigt, mit der umgebenden Matrix in Wechselwirkung zu treten. Da diese Atome in Ermangelung einer ausreichenden Anzahl an Bindungspartnern nur eine unzureichende Stabilisierung erfahren, zeichnen sich Nanopartikel durch ein hohes Oberflächenpotential aus, einhergehend mit einer ausgeprägten Neigung zur Agglomeration. Die Ausbildung von Agglomeraten führt zu einer Verminderung der Homogenität des resultierenden Kompositmaterials und wird zumeist von unerwünschten Effekten, wie Verlust der optischen Transparenz oder Beeinträchtigung mechanischer Eigenschaften wie Zugfestigkeit oder Schlagzähigkeit, begleitet [50 - 53]. Zur Beseitigung dieses Problems erfolgt im Regelfall eine Kompensation des Agglomerationsbestrebens durch die Modifikation der Partikeloberfläche mit oberflächenaktiven Agenzien [54 - 56].

Allerdings wird in speziellen Fällen eine kontrollierte Perkolation der Partikel angestrebt, um beispielsweise die elektrische Gesamtleitfähigkeit eines hybriden Materials zu fördern, welches aus elektrisch leitfähigen Partikeln in einer dielektrischen polymeren Matrix besteht.

Die hohe Oberfläche von Nanopartikeln in Relation zu ihrem Volumen ist als Ursache weiterer spezieller Effekte anzuführen: Treten die Oberflächenatome in starke Wechselwirkungen mit der polymeren Matrix, können infolgedessen beispielsweise Reorganisationsprozesse auf der Parti-

keloberfläche, Charge-transfer-Vorgänge etc. resultieren, welche wiederum einen Einfluss auf die Leistungseigenschaften des Kompositmaterials ausüben.

## 2.4 Synthesestrategien

Prinzipiell existieren zwei grundsätzliche Ansätze zur Erzeugung anorganisch-organischer Hybrid-Materialien: Im Fall der *building block*-Strategie fungieren definierte, vorgefertigte Arten von Bausteinen als Grundlage für das resultierende Hybridmaterial, welche im Verlauf ihrer Zusammenführung zum Endprodukt keiner wesentlichen Änderung der strukturellen Integrität unterliegen. Hingegen beruht die Strategie der *in situ Formation* auf einer chemischen Transformation molekularer Precursor in polymere Netzwerke [57, 58].

### *Building Block - Ansatz*

Als typische Vertreter vorgefertigter Bausteine gelten modifizierte anorganische Cluster oder Nanopartikel, deren Oberflächen mit reaktiven organischen Reagenzien ausgestattet wurden (Abb. 2.4) [59, 60].

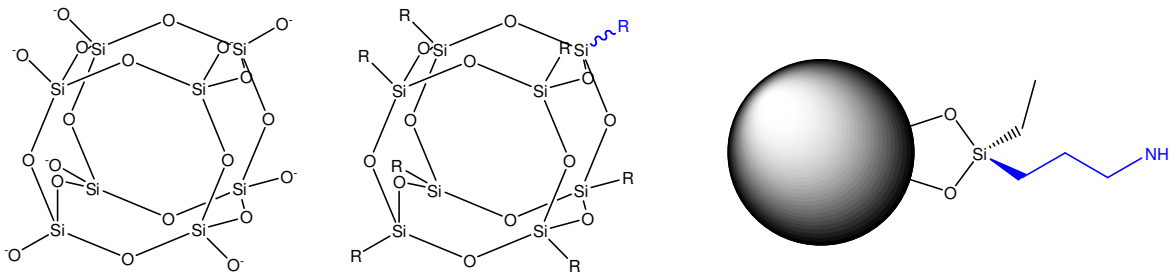


Abb. 2.4: Typische Vertreter anorganischer Bausteine von Hybridmaterialien: links: Spherosilicat; Mitte: oligomeres Silsesquioxan; rechts: funktionalisierter Nanopartikel [19]

Anorganische Cluster enthalten in vielen Fällen mindestens eine funktionelle Gruppe, welche befähigt ist, mit der organischen Matrix in Wechselwirkung zu treten. In Abhängigkeit von der Anzahl derartig reaktiver Funktionalitäten können diese als Modifikatoren des organischen Netzwerkes fungieren oder selbst als Netzwerkbildner agieren.

Durch den Einsatz anorganischer Nanopartikel oder Nanorods etc. als vorgefertigte Bausteine sind Nanokomposite zugänglich.

Gegenüber der Strategie der *in situ Formation* zeichnet sich die *building block*-Variante durch den Vorteil aus, dass wenigstens ein Strukturelement im Verlauf des Herstellungsprozesses keiner signifikanten Änderung unterworfen ist. Auf diese Weise kann zumindest eine gewisse Prognostizierbarkeit hinsichtlich der strukturellen Eigenschaften des daraus hervorgehenden Materials gewährleistet werden.

#### *In situ Formation*

Im Gegensatz zum Ansatz der *building blocks* werden im vorliegenden Fall diskrete molekulare Vorläufermoleküle in multidimensionale Strukturen überführt, welche hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften oftmals in erheblicher Weise von den Ausgangsverbindungen abweichen. Die Anwendbarkeit dieser Strategie beschränkt sich nicht nur auf die Erzeugung der organischen Matrix, sondern ist auch bei der Herstellung eines anorganischen Netzwerkes durch den *Sol-Gel*-Prozess von Bedeutung [61, 62].

Die innere Struktur des resultierenden Materials wird vornehmlich durch die Art und Zusammensetzung der Precursorverbindungen sowie in erheblichem Maße durch die Reaktionsbedingungen bestimmt. Die Kontrolle der Reaktionsbedingungen stellt somit einen kritischen Faktor im Herstellungsprozess dar. Beispielsweise führt der Austausch eines basischen Katalysators durch einen sauren Katalysator im Fall des *Sol-Gel*-Prozesses zu einem Übergang von einer Partikel-analogen Mikrostruktur auf eine polymerähnliche Mikrostruktur des Silica-Derivates [63].

# 3 Aktivierung der Oberfläche anorganischer Partikel

## 3.1 Methoden der Oberflächenmodifizierung

Das physikalische und chemische Verhalten vieler Werkstoffe wird nicht ausschließlich durch die Eigenschaften der Hauptkomponenten selbst, sondern vielmehr durch die Art und Beschaffenheit der Oberflächen der enthaltenen Komponenten bestimmt [64]. Vor diesem Hintergrund gewinnt die maßgeschneiderte Anpassung von Oberflächen an das jeweilige Einsatzgebiet zunehmend an Bedeutung. Eine Kontrolle der Oberflächenchemie wird dabei oftmals durch die Aufbringung von dünnen Schichten organischer Moleküle, zumeist in Form von Polymeren, realisiert.

Mittlerweile kann auf eine Vielzahl von Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen zurückgegriffen werden, wobei die bedeutendsten an dieser Stelle kurz diskutiert werden sollen.

Im einfachsten Fall erfolgt die Aufbringung von Polymeren auf Werkstoffoberflächen durch Aufsprühen von Lösungen oder durch Tauchprozesse (*dip coating*), wobei relativ dicke Filme erhalten werden. Dieses Verfahren birgt den Vorteil einer einfachen technischen Durchführung. Allerdings gestattet es keine direkte Kontrolle des Adhäsionsprozesses und kann somit nicht zum Aufbau definierter Polymerschichten eingesetzt werden. Zudem wird die Anwendbarkeit durch das Problem einer möglichen Desorption der lediglich physisorbierten Moleküle eingeschränkt.

Wird der Aufbau hochgradig definierter Schichten gefordert, stellt die *LANGMUIR-BLODGETT-KUHN-Technik (LBK-Filme)* [64] die Methode der Wahl dar. Der hohe Ordnungsgrad der Polymerschichten wird dabei durch folgende Prozedur erreicht: Zunächst erfolgt die Spreitung der aufzubringenden Moleküle auf einer Wasseroberfläche. Der resultierende monomolekulare Oberflächenfilm wird komprimiert und anschließend auf ein festes Substrat transferiert.

Diese Methode ist auf eine kleine Anzahl an Anwendungen beschränkt, da besondere Anforderungen an Substrat und aufzubringende Moleküle gestellt werden.

Ein vielseitig einsetzbares Verfahren zur Erzeugung definierter Polymerschichten bietet die Methode der *selbstorganisierenden Monolagen (self assembled monolayers)* [64].



Diese umfasst die Bildung dicht gepackter Monolagen von organischen Molekülen an der Substratoberfläche durch Physisorption oder Chemisorption. Das Verfahren findet kommerzielle Anwendung bei der Anknüpfung von Chlorsilanen auf Kieselsäureoberflächen zur Herstellung der in der GC und Reversed-Phase-HPLC gebräuchlichen mobilen Phasen [65].

Die durch kovalente Anknüpfung von Polymermolekülen erhaltenen Schichten sind den durch Physisorption aufgebauten Schichten hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber einer Desorption weit überlegen.

Die kovalente Anbindung von Molekülen an das Substrat kann dabei auf zwei Wegen erreicht werden. Zumeist werden funktionelle Gruppen des Polymeres mit reaktiven Gruppen auf der Substratoberfläche zur Reaktion gebracht (*grafting-to*-Methoden) [66] (Abb. 3.1). Obgleich sich diese Methode durch eine einfache technische Durchführbarkeit auszeichnet, wird doch der Nachteil geringer Pflopfdichten in Kauf genommen, welche infolge von Diffusionshemmung und sterischen Effekten in Erscheinung treten.

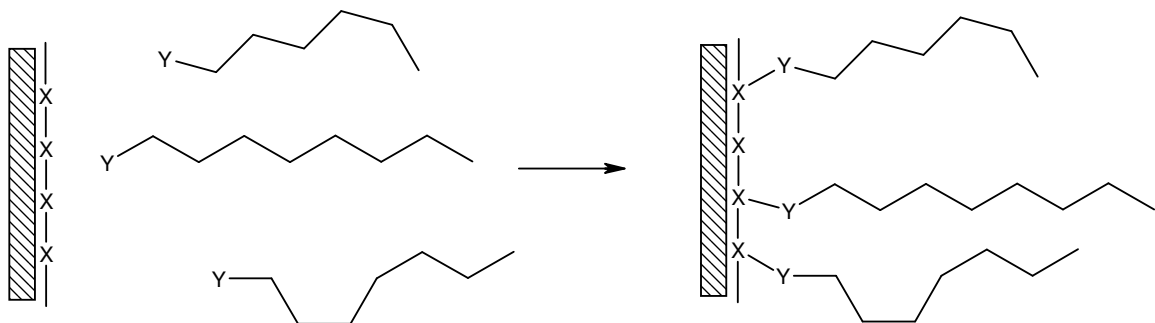


Abb. 3.1 *grafting-to*-Methode zur Oberflächenmodifizierung

Das Problem geringer Pflopfdichten wird durch den Einsatz von *grafting-from*-Methoden [66] zumindest größtenteils beseitigt (Abb. 3.2). Dabei wird, ausgehend von einer Lösung der Monomere, die Reaktion zur Ausbildung von Polymerketten direkt an der Oberfläche des Substrats initiiert.

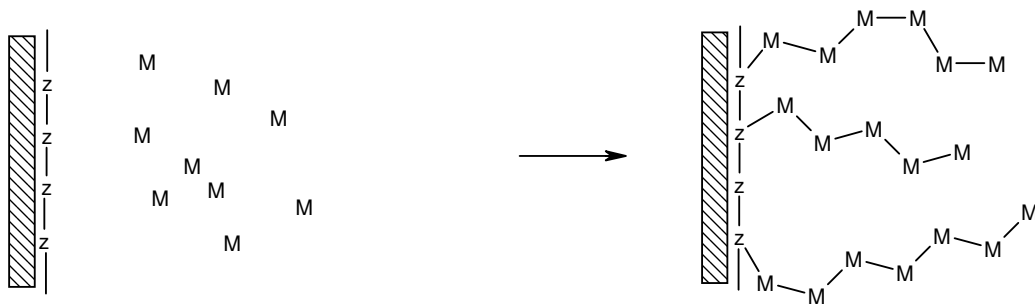


Abb. 3.2 *grafting-from*-Methode zur Oberflächenmodifizierung

## 3.2 Konventionelle Kupplungsreagenzien

In anorganisch-organischen Hybridmaterialien fungieren polymere Werkstoffe aller Art als organische Komponente, wobei oftmals Methacrylate, Polyurethane, Klebstoffe auf Epoxidbasis, Phenoplaste, Polyolefine, Polyether sowie natürliche und synthetische Kautschuke [67] vertreten sind.

Die gezielte Beimengung von anorganischen Füllstoffen führt zur Entstehung völlig neuartiger Werkstoffe, deren Materialeigenschaften systematisch auf die geforderte Applikation abgestimmt werden können.

Die mechanischen und chemischen Eigenschaften anorganisch-organischer Hybridmaterialien hängen in erheblichem Maße von der Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den enthaltenen Bestandteilen ab.

Ohne Modifikation der Oberfläche der anorganischen Komponente treten diese in Form relativ schwacher, dispersiver Kräfte wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder der Ausbildung von Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Hydroxygruppen auf der Füllstoffoberfläche in Erscheinung.

Vor diesem Hintergrund ist ersichtlich, dass eine gezielte, auf die jeweilige Applikation abgestimmte Funktionalisierung der Oberfläche der anorganischen Komponente ein erhebliches Potential zur Verbesserung der Materialeigenschaften des Komposits birgt.

Im einfachsten Fall führt die Immobilisierung langkettiger organischer Moleküle auf oxidischen Füllstoffpartikeln zu einer Hydrophobisierung der naturgemäß hydrophilen Feststoffoberfläche und somit zu einer Zunahme der Kompatibilität zwischen der anorganischen und organischen Komponente.

Besonders ausgeprägte Effekte werden durch eine Verankerung von maßgeschneiderten Funktionalitäten auf der Partikeloberfläche erzielt, die befähigt sind, im Verlauf der Polymerisation unter Additions- oder Substitutionsreaktionen eine kovalente Anbindung an die organische Matrix zu etablieren.

Vor diesem Hintergrund ist ersichtlich, dass eine gezielte, auf die jeweilige Applikation abgestimmte Funktionalisierung der Oberfläche der anorganischen Komponente ein erhebliches Potential zur Optimierung der Materialeigenschaften des Komposits beinhaltet.

Ein etabliertes Verfahren zur Oberflächenmodifikation der anorganischen Komponente ist die Behandlung mit Kupplungsreagenzien (Priming), wobei überwiegend organosubstituierte Alkoxy- oder Chlorsilane zum Einsatz kommen [68, 69]. Diese werden entweder vor Herstellung des Komposits auf der Oberfläche der Füllstoffkomponente immobilisiert oder aber vor Auslösen der Polymerisationsreaktion dem Komposit-Gemisch hinzugefügt. Die letztgenannte Methode wird in großtechnischen Prozessen am häufigsten eingesetzt, beispielsweise bei der Reifenproduktion oder bei der Herstellung von Klebstoffen [70, 71].

Die Aufgabe eines derartigen Silans besteht in der Verbindung der naturgemäß hydrophilen oxidischen Oberfläche des Füllstoffs mit der organischen, somit überwiegend hydrophoben Polymermatrix.

Um dieser Anforderung gerecht zu werden, werden konventionelle Kupplungsreagenzien üblicherweise mit zwei Arten von Funktionalitäten ausgestattet: Zunächst weisen diese eine oder mehrere hydrolysierbare Gruppen auf, wobei es sich typischerweise um Alkoxygruppen, darüber hinaus aber auch um Acyloxy-, Halogenid- oder Aminogruppen handelt. Diese dienen der Anknüpfung des Silans an die Hydroxygruppen der anorganischen Komponente. Als weitere Funktionalität enthalten Silane einen nicht-hydrolysierbaren organischen Substituenten, welcher zur Interaktion mit der organischen Matrix befähigt ist.

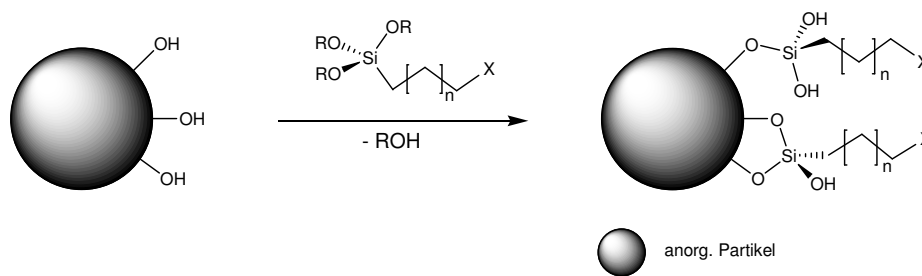


Abb. 3.3: Oberflächenfunktionalisierung mittels konventioneller Alkoxyasilane

Im Verlauf der Funktionalisierungsreaktion erfolgt die Hydrolyse der zuvor genannten hydrolysierbaren Funktionalitäten unter Ausbildung reaktiver Silanolgruppen. Diese sind nunmehr in der Lage, unter Kondensation mit den Hydroxygruppen der anorganischen Komponente eine kovalente Anbindung an die Füllstoffoberfläche zu etablieren (Abb. 3.3) [69]. Zu den geeigneten Substraten für eine Silanisierung zählen im Wesentlichen oxidische Verbindungen, aber auch Materialien, welche eine feste Oxidschicht auf der Oberfläche aufweisen, wie Stähle oder Aluminium [72, 73].

Die Struktur des organischen Substituenten variiert in Abhängigkeit von den Anforderungen der jeweiligen Anwendung erheblich und wird gezielt auf die chemischen Eigenschaften der organischen Komponente abgestimmt. Einstellbare Größen sind beispielsweise Kettenlänge, Mikrostruktur des polymeren Backbones und Art der Funktionalität, welche mit der organischen Matrix in Wechselwirkung treten soll.

Die Immobilisierung von Silanen mit bestimmten Funktionalitäten, die befähigt sind, unter Bedingungen der Polymerisation kovalente Bindungen zu funktionellen Gruppen der organischen Komponente auszubilden, führt zu einer außerordentlich festen Einbettung der Füllstoffpartikel in die organische Matrix und birgt somit ein erhebliches Potential zur Optimierung der Materialeigenschaften.

Zu diesem Zweck erfolgt beispielsweise bei der Herstellung von Duroplasten oftmals eine Modifikation des anorganischen Bestandteils mit methacryl- und mercapto-funktionalisierten Silanen. Im Fall von Polyurethanen kommen bevorzugt Silane zum Einsatz, die eine Isocyanat- oder Aminoalkanol-Funktionalisierung aufweisen. Klebstoff-Formulierungen auf Epoxidbasis enthalten häufig Silane mit Epoxycyclohexyl- oder Amino-Funktionalisierung [8].

Die Einsatzgebiete konventioneller Silane erstrecken sich weiterhin beispielsweise von der Verankerung von katalytisch aktiven Reagenzien auf Feststoffoberflächen zur Verwendung in der heterogenen Katalyse bis hin zur Einstellung von rheologischen Eigenschaften von Silicapartikeln [74].

Oftmals dienen Silane der Verringerung des Oberflächenpotentials von hochdispersen oxidischen Partikeln zur Verminderung des Agglomerationsbestrebens. Damit einhergehend kann auf diese Weise auch eine Einstellung des Benetzungs- bzw. Adhäsionsverhaltens des Substrates vorgenommen werden.

Ein klassisches Applikationsbeispiel ist die Behandlung der Oberfläche von Silicapartikeln, die als stationäre Phase in der LC, HPLC und reversed-phase-Chromatographie Verwendung finden [75, 76].

Der Einsatz von substituierten Silanen ist mit zwei wesentlichen Nachteilen behaftet: Zunächst sind kommerziell erhältliche Silane in Abhängigkeit von der Struktur des nicht-hydrolysierbaren Substituenten oftmals kostenintensiv. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn spezielle Anforderungen an Kettenlänge und Funktionalität gestellt werden. Die Produktion eines bestimmten Silans im großtechnischen Maßstab ist an die Existenz eines entsprechenden Marktes geknüpft. Somit besteht lediglich eine enge Auswahl an kommerziell verfügbaren substituierten Silanen, und eine maßgeschneiderte Anpassung an die jeweilige Anwendung kann nicht in jedem Fall oder unter wirtschaftlichen Bedingungen realisiert werden.

### 3.3 Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz

BINNEWIES et al. schlagen eine alternative Strategie zur Oberflächenmodifikation vor [77, 78]. Den Schlüsselschritt dieses Verfahrens bildet die Etablierung von reaktiven Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche des oxidischen Materials durch Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid.

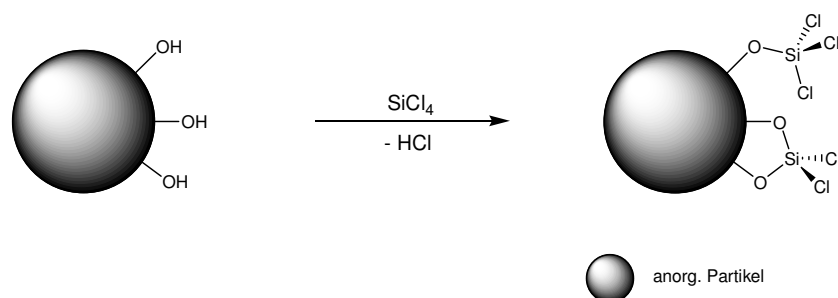


Abb. 3.4: Oberflächenfunktionalisierung unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz

Die auf diese Weise erfolgte Ausstattung der Oberfläche mit reaktiven Zentren gestattet in einem nachfolgenden Reaktionsschritt die Substitution der Chloratome durch nucleophile Reagenzien verschiedenster Art.

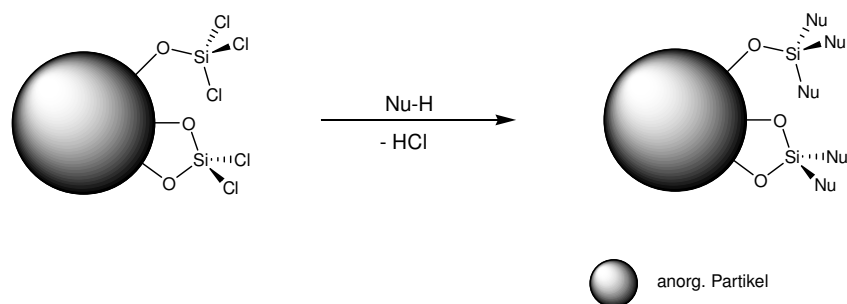


Abb. 3.5: Oberflächenfunktionalisierung unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz

Diese Methode zeigt eine hohe Flexibilität hinsichtlich der Art der zu verankernden Reste und gestattet die Immobilisierung nahezu beliebiger organischer Verbindungen. Die Eignung einer bestimmten Verbindung ist lediglich an die Existenz einer nucleophilen Funktionalität geknüpft. Die Gruppe geeigneter Reagenzien umfasst somit alle klassischen Nucleophile, wie beispielsweise Alkohole, Amine und Thiole. Von besonderem Interesse ist auch die Umsetzung mit umgepolten Reagenzien, wie Lithiumorganylanen und Grignard-Reagenzien. In diesem Fall wird eine Si-C-

Bindung generiert, welche sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse auszeichnet. Folglich ist dieses Verfahren hinsichtlich der Vielfalt an verankerbaren Resten konventionellen Kupplungsreagenzien überlegen.

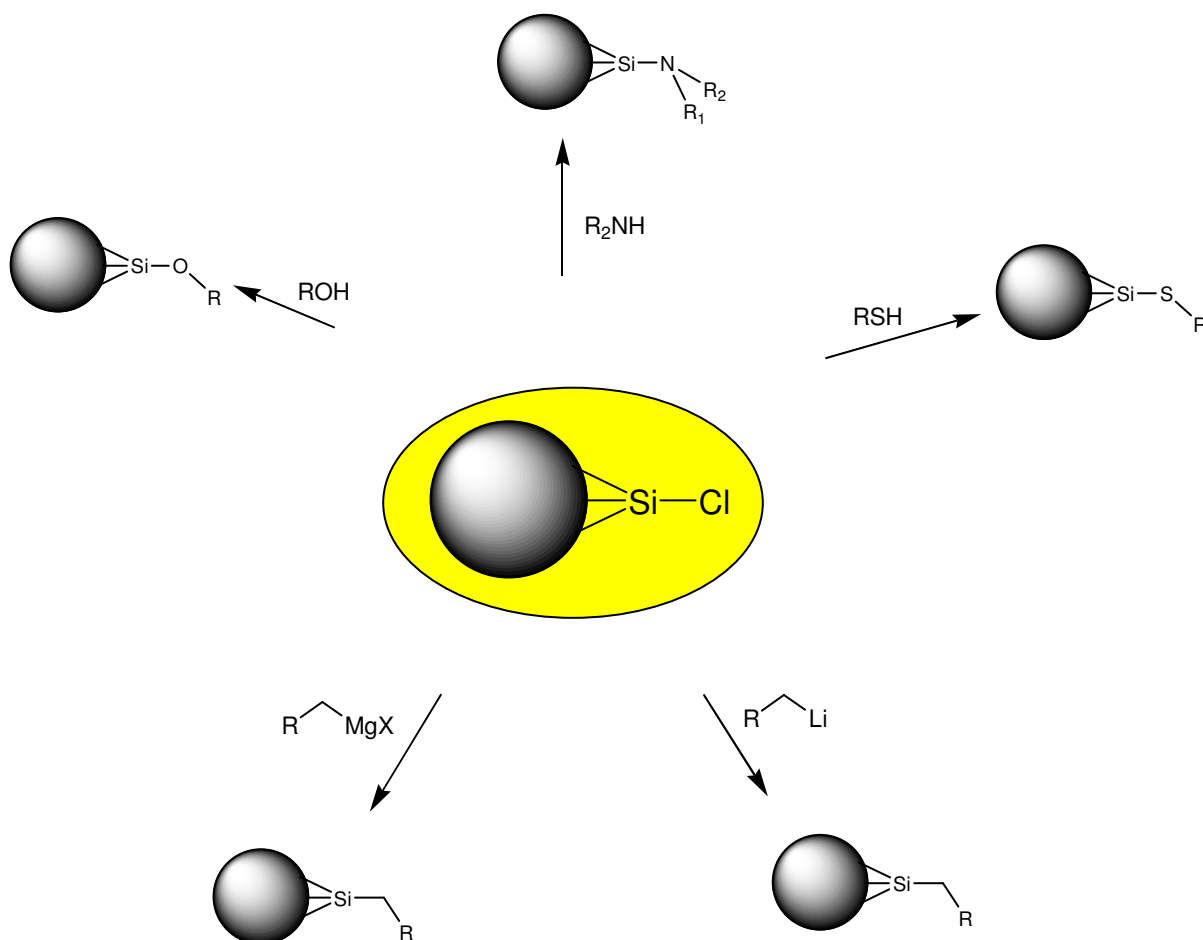


Abb. 3.6: Auswahl möglicher Reaktionspartner bei Verwendung von Siliciumtetrachlorid als Kupplungsreagenz [77]

Als weiterer Vorteil gegenüber dem Einsatz der konventionellen funktionalisierten Silane ist die Tatsache anzuführen, dass es sich bei Silicium(IV)-chlorid um ein großtechnisch eingesetztes und somit extrem kostengünstiges Massenprodukt handelt. Eine Tonne an Silicium(IV)-chlorid kann mit ca. 200 € veranschlagt werden [79].

Ogleich die Oberflächenfunktionalisierung via Silicium(IV)-chlorid im Gegensatz zu den gebräuchlichen Silanen zwei Reaktionsschritte erfordert, beinhaltet das neuartige Verfahren dennoch ein hohes Einsparpotential gegenüber den konventionellen Reagenzien, da seine hohe Flexibilität gegenüber den immobilisierbaren organischen Molekülen und Polymeren den Einsatz sehr günstiger Funktionalisierungsreagenzien zulässt.

Aufgrund seines geringen Dampfdruckes kann die Applikation eines Silans nur in flüssiger Form erfolgen. Zudem gehen aus der Silanisierungsreaktion mehr oder weniger flüchtige Alko-

hole als Nebenprodukte hervor, welche das Auftreten von unerwünschten Eigenschaften im Endprodukt verursachen können. Die Abtrennung von überschüssigem Silan sowie der Nebenprodukte erfordert eine aufwendige Aufarbeitung des silanisierten Produktes. Vor dem verfahrenstechnischen Aspekt birgt der Einsatz von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz somit einige wesentliche Vorteile.

### 3.3.1 Erhöhung des Bedeckungsgrades: Reaktionskaskade

Silicium(IV)-chlorid bietet als Kupplungsreagenz im Gegensatz zu den kommerziellen Produkten die Möglichkeit, die Dichte an reaktiven Zentren auf der zu funktionalisierenden Oberfläche zu steigern.

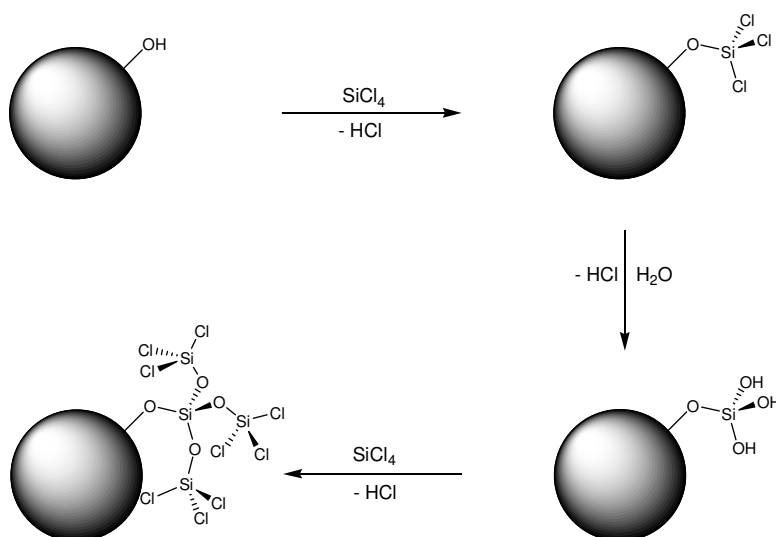


Abb. 3.7: Reaktionskaskade: Erhöhung der Dichte an reaktiven Zentren auf der Partikeloberfläche  
Diese Option ist insbesondere dann von großem Interesse, wenn die anfänglich auf der Partikeloberfläche vorliegende Dichte an Hydroxygruppen sehr gering ausfällt, und infolgedessen nur ein unbefriedigender Funktionalisierungsgrad erreicht werden kann.

Die einmalige Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid geht in der idealisierten Modellvorstellung mit einer Verdreifachung der ursprünglichen Anzahl an reaktiven Zentren einher (Abb. 3.7). Wird das Zwischenprodukt einer Hydrolyse unterworfen und nachfolgend erneut mit Silicium(IV)-chlorid zur Reaktion gebracht, resultiert in der idealisierten Darstellung eine Erhöhung der Anzahl an reaktiven Zentren um den Faktor neun. Die auf diese Weise tatsächlich erzielbare Dichte an reaktiven Zentren wird zweifelsohne durch sterische Effekte sowie durch Kondensationsprozesse begrenzt.

### 3.3.3 Erhöhung des Bedeckungsgrades: Partielle Hydrolyse

Jüngste Untersuchungen an Fällungskieselsäuren und Titan(IV)-oxidpartikeln [80, 81] zeigen, dass die Anwesenheit definierter, geringer Mengen an Wasser bei der Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid den Bedeckungsgrad bis um den Faktor Zehn steigern kann. Diese Beobachtung ist vermutlich auf die Bildung von höhermolekularen Chlorsiloxanen als Resultat einer partiellen Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids zurückzuführen. Die Immobilisierung derartiger Chlorsiloxan-Oligomere auf der Partikeloberfläche geht mit einer Erhöhung der Anzahl an potentiellen Ankerpunkten sowie unter Umständen mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche einher.

Auf diese Weise wird ein der zuvor erläuterten Reaktionskaskade äquivalentes Resultat unter weitaus geringerem materiellen und zeitlichen Aufwand in einem Reaktionsschritt erzielt.

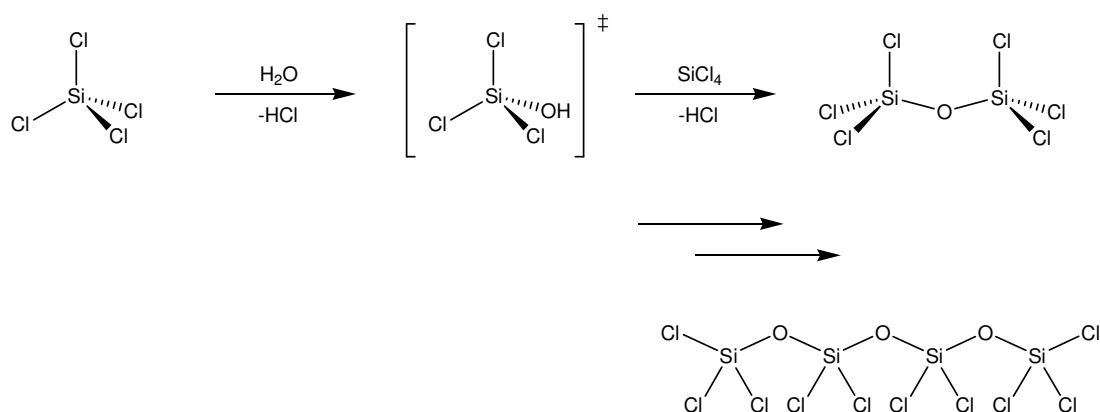


Abb. 3.8: Bildung höhermolekularer Chlorsiloxane durch partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

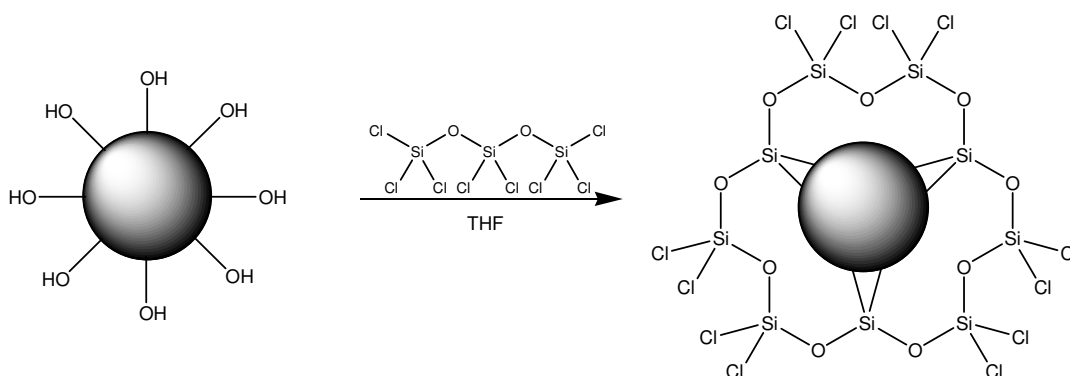


Abb. 3.9: Erhöhung der Anzahl an oberflächlichen Ankerpunkten durch partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids



### 3.3.4 Gasphasensynthese

Zur Etablierung reaktiver Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche von oxidischen Partikeln stehen prinzipiell zwei Verfahren zur Verfügung: Standardmäßig erfolgt die Umsetzung durch Dispergieren der Partikel in Silicium(IV)-chlorid und nachfolgendes Refluxieren der Suspension für die Dauer von 12 Stunden. Dieses Verfahren führt zu hohen Belegungsdichten, beinhaltet allerdings die Nachteile eines sehr hohen Verbrauchs an Silicium(IV)-chlorid sowie einer langen Reaktionsdauer und aufwendigen Aufarbeitung.

Eine Alternative bietet die Umsetzung in der Gasphase (Abb. 3.10). In diesem Fall passieren die zu funktionalisierenden Partikel einen vertikal ausgerichteten Reaktor und werden zeitgleich im Gegenstrom mit Silicium(IV)-chlorid in einem inerten Trägergas in Kontakt gebracht. Bei Temperaturen um 200 °C wird die Silica-Oberfläche auf diese Weise mit reaktiven Chlorsilylgruppen ausgestattet. Dieses Verfahren erfordert einen Bruchteil der Menge an Silicium(IV)-chlorid und zeichnet sich durch eine extrem kurze Reaktionsdauer aus. Da eine Aufarbeitung nicht erforderlich ist, schließt sich die Behandlung mit dem entsprechenden nucleophilen Reagenz unmittelbar an die Umsetzung an und kann direkt in dem der Reaktionszone nachgeschalteten Vorlagekolben erfolgen. Als weiterer Vorteil gegenüber der Umsetzung in der flüssigen Phase ist anzuführen, dass die Synthese in der Gasphase eine größere Anzahl an variablen Parametern wie Verweilzeit, Volumenstrom, Reaktortemperatur oder Stoffmengenanteil von Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase, zulässt.

Im Hinblick auf einen großtechnischen Einsatz ist dieses Verfahren aufgrund seiner hervorragenden Eignung für die Verarbeitung großer Materialmengen somit von besonderem Interesse.

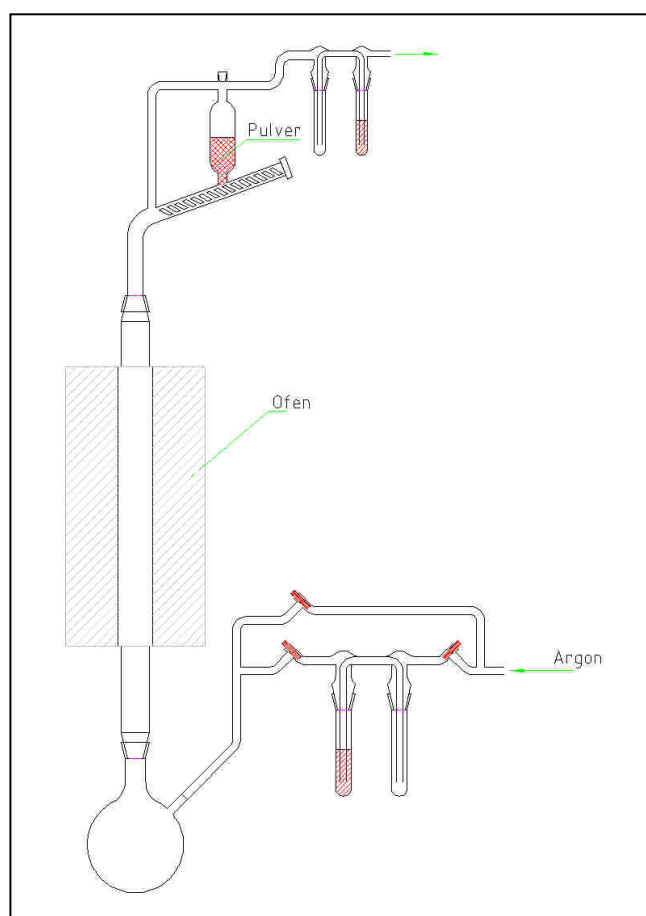


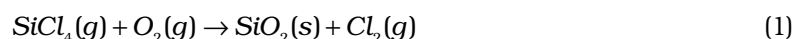
Abb. 3.10: Apparatur zur Umsetzung von Füllstoffpartikeln mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase

### 3.4 In situ-Darstellung anorganischer Partikel mit aktivierter Oberfläche: Chlorsiloxan-Partikel

Die Vereinigung mikro- und nanoskaliger anorganischer Partikel mit organischen Reagenzien zu entsprechenden Hybridmaterialien setzt in einer Vielzahl von Fällen eine Oberflächenmodifikation des anorganischen Bestandteils voraus. Diese dient zunächst einer Verminderung des Agglomerationsbestrebens der Partikel und gestattet weiterhin die Ausbildung einer kovalenten Anbindung an die polymere Matrix. In kommerziellen Applikationen wird diese Aufgabe überwiegend von substituierten Silanen übernommen. Vor dem Hintergrund des hohen Preises der konventionellen Silane besteht ein großes Interesse dahingehend, Wege aufzuzeigen, diesen zusätzlichen Modifizierungsschritt zu vermeiden. BINNEWIES und GIESENBERG haben ein Verfahren zur Herstellung von Partikeln entwickelt, welche bereits im Zuge des Herstellungsprozesses mit einer reaktiven Oberfläche ausgestattet werden [82].

#### 3.4.1 Molekulare Chlorsiloxane

Unter Berücksichtigung thermodynamischer Daten ist zu erwarten, dass aus der Gasphasenreaktion von Silicium(IV)-chlorid mit Sauerstoff die Produkte Silicium(IV)-oxid und Chlor hervorgehen. Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_R G^0$  nimmt bis zu Temperaturen von 5000 K negative Werte an:



$$\Delta_R H_{298}^0 = -248,2 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_R S_{298}^0 = -48,3 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Im Temperaturintervall zwischen 1000 K und 1200 K resultieren aus dieser Reaktion anorganische Moleküle, welche neben Silicium und Sauerstoff einen hohen Gehalt an Chlor aufweisen, sog. Chlorsiloxane.

Die Umsetzung von Silicium(IV)-chlorid mit Sauerstoff in einem bestimmten Temperaturbereich führt offenbar zur Bildung einer Vielzahl von molekularen Verbindungen, die möglicherweise als Intermediate auf dem Weg zum Festkörper aufgefasst werden können. Mittels massenspektrometrischer Methoden wurden bislang etwa 250 verschiedene Chlorsiloxane bis hin zu molaren Massen von  $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  nachgewiesen [83 – 87]. Die Strukturen einer beträchtlichen Anzahl von Chlorsiloxanen sind bekannt und wurden vornehmlich aus  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Experimenten sowie durch Kristallstrukturanalysen erhalten.

Ungeachtet ihrer außergewöhnlichen Anzahl und Vielfalt lassen sich Chlorsiloxane in homologe Reihen klassifizieren, wobei die Stöchiometrie sämtlicher Verbindungen die allgemeine Formel



erfüllt [88]. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 3.11 anschaulich dargestellt.

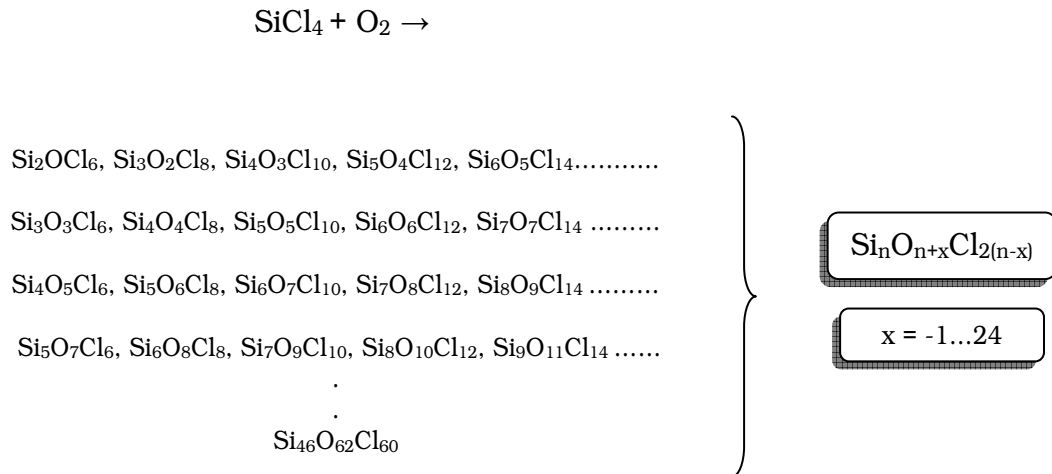


Abb. 3.11: Klassifizierung der Chlorsiloxane

Im Verlauf der Strukturaufklärung konnte ein Zusammenhang zwischen der Struktur und Zusammensetzung einer Verbindung aufgezeigt werden. Als entscheidender Faktor wurde dabei das Verhältnis der Anzahl an Si-Atomen zur Anzahl an O-Atomen identifiziert.

Als Indikator für dieses Verhältnis in einer Verbindung kann der Wert von x in der allgemeinen Summenformel (2) herangezogen werden.

Beträgt  $x = -1$ , handelt es sich um kettenförmige Chlorsiloxane, welche Verzweigungen aufweisen können (Abb. 3.12).

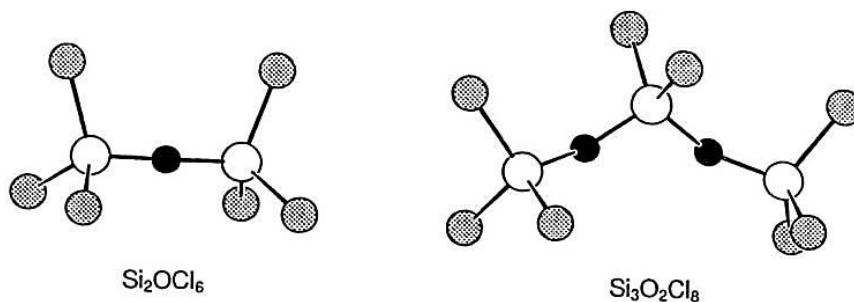


Abb. 3.12: Vertreter kettenförmiger Chlorsiloxane [89]

Nimmt  $x$  genau den Wert 0 an, liegen monocyclische Verbindungen vor, die oftmals auch Substituenten besitzen (Abb. 3.13). In diesem Fall entspricht die Anzahl an Silicium-Atomen exakt der Anzahl an Sauerstoffatomen.

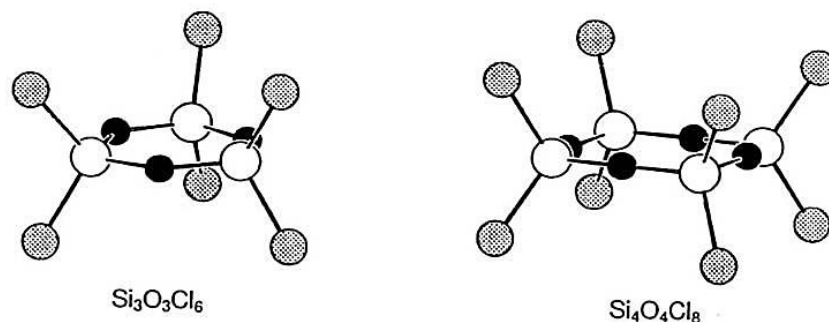


Abb. 3.13: Vertreter monocyclischer Chlorsiloxane [89]

Nimmt  $x$  Werte größer oder gleich 1 an, treten dreidimensional verknüpfte, polycyclische Verbindungen auf (Abb. 3.14). Eine Erhöhung des Sauerstoffgehaltes geht folglich mit einer Verstärkung des dreidimensionalen Charakters des Silicium-Sauerstoff-Netzwerkes einher. Diese Beobachtung korreliert mit den Erwartungen gemäß Gl. 2, da sich die allgemeine Summenformel mit zunehmendem Betrag von  $x$  der Grenzzusammensetzung von  $\text{SiO}_2$  annähert.

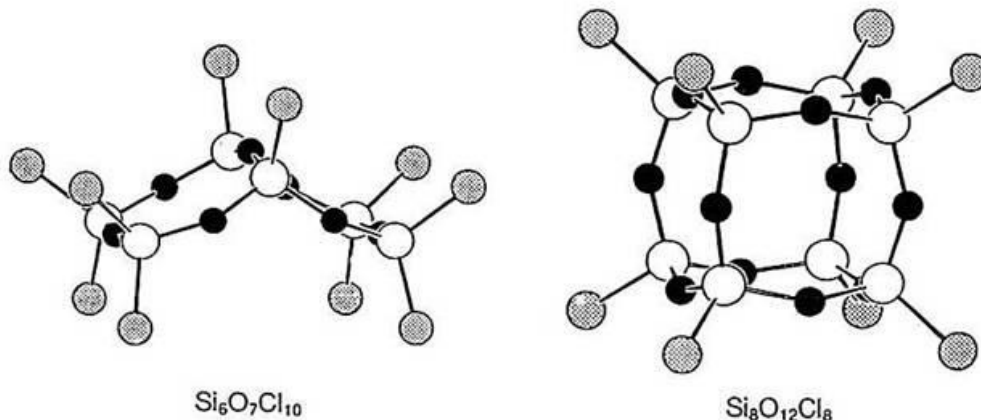


Abb. 3.14: Vertreter polycyclischer Chlorsiloxane [89]

Das größte Chlorsilsesquioxan, dessen Struktur mittels experimenteller Methoden ermittelt werden konnte, weist die Zusammensetzung  $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{Cl}_8$  auf und zeichnet sich durch eine Cubanartige Struktur aus (Abb. 3.14).

Moleküle, welche mehr als acht Silicium-Atome enthalten, waren einer experimentellen Strukturbestimmung bislang nicht zugänglich.

Quantenchemischen Rechnungen auf Basis semi-empirischer Ansätze sagen die Existenz von käfigartigen Strukturen mit 40 bis 50 Si-Atomen voraus (Abb. 3.15) [90].

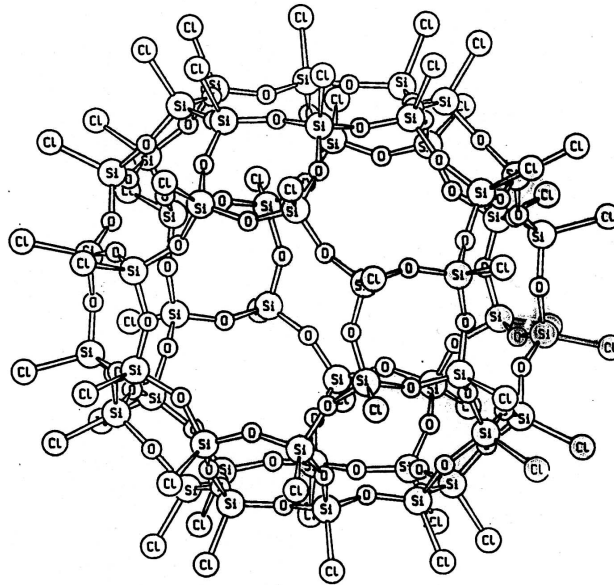


Abb. 3.15: Theoretisch berechnete Struktur von  $\text{Si}_{48}\text{O}_{72}\text{Cl}_{48}$  [90]

### 3.4.2 Chlorsiloxan-Partikel

Oberhalb von 1250 K führt die Reaktion von Silicium(IV)-chlorid mit Sauerstoff zur Bildung röntgenamorpher Partikel, welche sich durch einen sphärischen Habitus auszeichnen (Abb. 3.16). In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen weisen diese Primärpartikeldurchmesser zwischen 10 nm und 1500 nm auf.

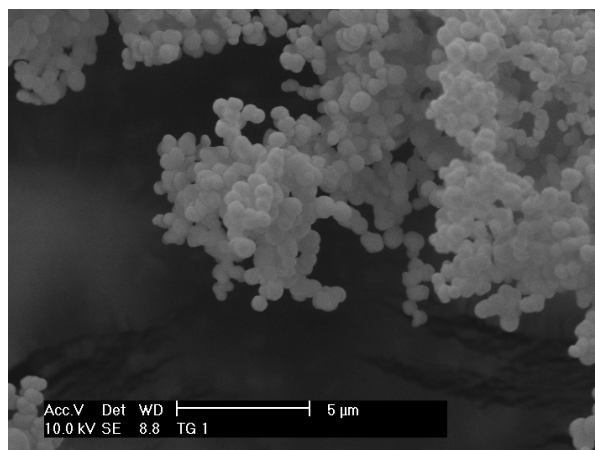


Abb. 3.16: Chlorsiloxan-Partikel [77]

Eine geeignete Wahl der Prozessparameter gestattet die Begrenzung der Partikelgrößenverteilung auf ein Intervall von 300 nm. Die BET-Oberfläche der Partikel bewegt sich im Bereich zwischen  $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  und  $680 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Der Übergang von Chlorsiloxan-Molekülen zu Partikeln führt nicht zu der Grenzzusammensetzung  $\text{SiO}_2$ . CSN-Partikel zeichnen sich durch einen Massenanteil an Chlor von bis zu 30 % aus, entsprechend einem Bedeckungsgrad zwischen 4 und 11 Funktionalitäten pro  $\text{nm}^2$ . Dieser Wert übertrifft die Dichte an Funktionalitäten von kommerziellen Kieselsäuren ( $\sim 4$  Hydroxy-Gruppen pro  $\text{nm}^2$ ) signifikant. Aufgrund der Abwesenheit von Hydroxygruppen auf der Partikeloberfläche zeigen CSN-Partikel gegenüber kommerziellen Kieselsäuren ein weitaus geringer ausgeprägtes Agglomerationsbestreben.

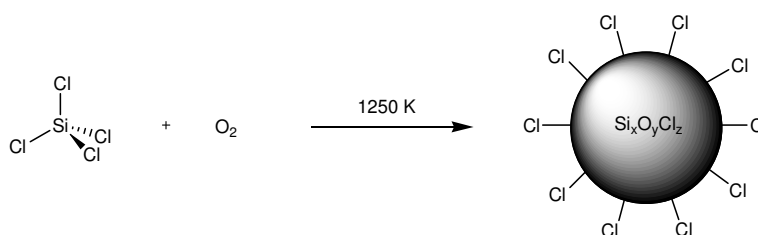


Abb. 3.17: Darstellung von Chlorsiloxan-Partikeln

Silicium-Atome als Bestandteil einer Silicium-Chlorbindung zeichnen sich durch ausgeprägte elektrophile Eigenschaften und somit hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen aller Art aus. Diese Reaktivität bildet den Schlüssel für eine sehr einfache und effiziente Methode zur Oberflächenmodifikation. Die Chloratome unterliegen leicht einer Substitution durch eine Vielzahl von Nucleophilen, welche infolge der Substitutionsreaktion auf der Oberfläche immobilisiert werden. Auf diese Weise ist eine gezielte, auf die Erfordernisse des entsprechenden Anwendungsgebietes angepasste Oberflächenmodifikation der CSN-Partikel möglich. In Analogie zu dem unter 3.3 erläuterten Verfahren auf Basis von Silicium(IV)-chlorid zeichnet sich diese Methode durch eine hohe Flexibilität gegenüber der Art an verankerbaren Reagenzien aus und gestattet die Immobilisierung nahezu beliebiger organischer Verbindungen. Infolge der hohen Dichte an reaktiven Gruppen auf der Partikeloberfläche heben sich funktionalisierte CSN-Partikel gegenüber in konventionellen Grafting-to-Verfahren modifizierten Kieselsäuren durch außerordentlich hohe Bedeckungsgrade ab.

Eine einfache Hydrolyse der oberflächengebundenen Chloratome ermöglicht überdies die Darstellung von Kieselsäuren, welche eine extrem hohe Dichte an Hydroxygruppen auf der Partikeloberfläche aufweisen.

Die besondere Leistungsfähigkeit dieser Methode wird offenbar, wenn die Vorläuferspezies der organischen Matrix, in welche die CSN-Partikel implementiert werden sollen, bereits nucleophile Funktionalitäten aufweist. In derartigen Fällen wird eine vorgeschaltete Oberflächenfunktionali-

sierung der Partikel überflüssig; diese werden vor Auslösen der Polymerisationsreaktion in das organische Reagenz eingebracht und im Verlauf der Vernetzungsreaktion automatisch kovalent an die organische Matrix angebunden.

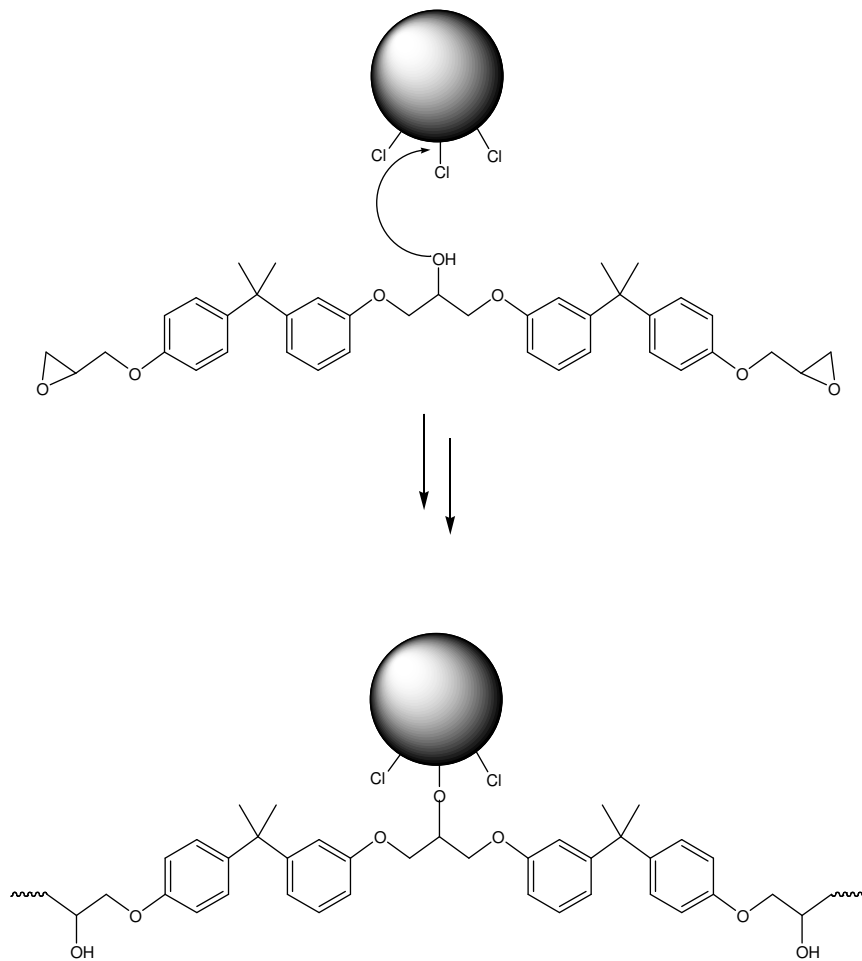


Abb. 3.18: Polymerisation von Bisphenol A in Gegenwart von CSN-Partikeln

## 4 Literatur

- [1] K. G. SHARP, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1243
- [2] C. H. M. HOFMAN-CARIS, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1087
- [3] P.-W. WU, S. HOLM, A. DUONG, B. DUNN, R. KANER, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1994
- [4] D. P. SISKI, D. F. SHRIVER, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4698
- [5] M. WATANABE, H. UCHIDA, Y. SEKI, M. EMORI, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3847
- [6] M. Lira-Cantu, P. Gomez-Romero, Multifunctional Hybrid Materials Based on Conducting Organic Polymers, In: P. Gomez-Romero, C. Sanchez (Ed.), *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [7] G. Schottner, *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 3422
- [8] C. M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4128
- [9] D. AVNIR, S. BRAUN, O. LEV, D. LEVY, M. OTTOLENGHI, in *Sol-Gel Optics* (Ed. L. KLEIN), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, 539
- [10] L. D. CARLSON, R. A. FERREIRA, V. DE ZEA BERMUDEZ, in *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites* (Ed. Hari Singh Nalwa), American Scientific Publishers, **2003**, 353
- [11] M. T. BERNIUS, M. INBASEKARAN, J. O'BRIEN, W. WU, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1737
- [12] L. S. ROMAN, O. INGANÄS, T. GRANLUND, T. NYBERG, M. SEVENSSON, M. R. ANDERSON, J. C. HUMMELEN, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 189
- [13] R. GANGOPADHYAY, A. DE, in *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites 2* (Ed. Hari Singh Nalwa), American Scientific Publishers, **2003**, 217
- [14] P. RABU, M. DRILLON in *Functional Hybrid Materials* (Ed. P. GOMEZ-ROMERO, C. SANCHEZ), Wiley-VCH, Weinheim **2004**
- [15] C. SANCHEZ, F. RIBOT, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 1007
- [16] P. JUDEINSTEIN, C. SANCHEZ, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 511
- [17] C. SANCHEZ, J. LIVAGE, M. HENRY, F. J. BABONNEAU, *Non-cryst. Solids* **1988**, *100*, 650
- [18] H. SCHMIDT, B. SEIFERLING, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, *73*, 739
- [19] G. KICKELBICK in *Hybrid Materials* (Ed. G. Kickelbick), Wiley-VCH, Weinheim **2007**
- [20] P. GOMEZ-ROMERO, K. CUENTAS-GALLEGOS, M. LIRA\_CANTU, N. CASAN-PASTOR, *J. Mater. Sci.* **2005**, *40*, 1423
- [21] S. IIJIMA, *Nature* **1991**, 354, 56



- [22] J. W. G. WILDER, L. C. VENEMA, A. G. RINZLER, R. E. SMALLEY, C. DEKKER, *Nature* **1998**, 391, 59
- [23] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS, *Nanostruct. Mater.* **1997**, 9, 33
- [24] S. SUBRAMONEY, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1157
- [25] P. M. AJAYAN, O. STEPHAN, P. REDLICH, C. COLLIEX, *Nature* **1995**, 375, 564
- [26] C.A. COOPER, R. J. YOUNG, M. HALSALL, *Composites* **2001**, A32, 401
- [27] A. THESS et al., *Science* **1996**, 273, 483
- [28] M. TERRONES, *Int. Mater. Rev.* **2004**, 49, 325
- [29] B. PUKANSKY, *Eur. Pol. J.* **2005**, 41, 645
- [30] P. R. VON LOCKETTE, J. KADLOWEC, J.-H. KOO, *Proc. SPIE Vol. 6170*, **2006**, 61700T1-13
- [31] C. J. BRINKER, G. W. SCHERER, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, London, **1990**
- [31] M. WEIBEL, W. CASERI, U. W. SUTER, H. KIESS, E. WEHRLI, *Polym. Adv. Technol.* **1991**, 2, 75
- [32] T. HIRAI, M. MIYAMOTO, I. KOMOSAVA, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1217
- [33] M. GIANNINI, W. R. CASERI, U. W. SUTER, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 7399
- [34] B. ARKES, in *Hybrid Organic-Inorganic Materials* (Ed. D.A. Loy), Materials Research Society Bull. **2001**, 26, 402
- [35] J. XU, G. LI, M. GU, *Thin Solid Films* **2000**, 45, 370
- [36] J. L. HE et al., *Surf. Coat. Technol.* **1998**, **276**, 103
- [37] J. S. YOON et al., *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 372, 131
- [38] M. BENDA, J. MUSIL, *Vacuum* **1999**, 171, 55
- [39] B. M. NOVAK, *Adv. Mater.* **1993**, 422, 5
- [40] X. Li, T. A. KING, *J. Sol-Gel-Sci. Technol.* **1994**, 775, 2
- [41] *Handbook of Porous Solids*, Eds. F. SCHÜTH, K. S. W. SING, J. WEITKAMP, Wiley-VCH, Weinheim **2002**
- [42] H. L. FRISCH, J. E. MARK, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1735
- [43] S. L. JAMES, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 276
- [44] S. SPANGE, A. GRÄSER, A. HUWE, F. KREMER, C. TINTEMANN, P. BEHRENS, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3722
- [45] G. A. OZIN, A. C. ARSENAULT, *Nanochemistry-A Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, London, **2005**
- [46] F. BAUER, H. J. GLÄSEL, E. HARTMANN, H. LANGGUTH, R. HINTERWALDNER, *Int. J. of Adhesion and Adhesives* **2004**, 24, 519
- [47] G. R. DESIJARU, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam **1989**
- [48] M. Z. RONG, M. Q. ZHANG, Y. X. ZHENG, H. M. ZENG, K. FRIEDRICH, *Polymer* **2001**, 42, 3301
- [49] S. WU, *Polymer* **1993**, 30, 309

- [50] U. KREIBIG, M. VOLLMER, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, Berlin, **1995**
- [51] A. Chevreau, B. PHILLIPS, B. G. HIGGINS, S. H. RISBUD, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1643
- [52] N. HERRON, Y. WANG, H. ECKERT, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1322
- [53] M. KENDALL in *Tribology in Particulate Technology*, (Eds. B. J. Briscoe, M. J. Adams), Adam Hilger, Bristol, **1987**
- [54] E. FEKETE, B. PUKANSZKY, A. TOTH, I. BERTOTI, *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 153, 200
- [55] J. JANCAR in *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites* (Ed. H. G. Karian), Dekker, New York, **1999**
- [56] V. M. GUNKO, E. F. VORONIN, E. M. PAHKLOV, V. I. ZARKO, V. V. TUROV, N. V. GUZENKO, R. LEBODA, E. CHIBOSKI, *Colloids Surf.* **2000**, A 166, 187
- [57] D. A. GODOVSKY, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, 153, 163
- [58] J. WEN, G. L. WILKES, L. GARTH, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1667
- [59] C. SANCHEZ, G. J. A. A. SOLER-ILLIA, F. RIBOT, C. MAYER, V. CABUIL, T. LALOT, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3061
- [60] V. LAGET, C. HORNICK, P. RABU, M. DRILLON, P. TUREK, R. ZIESSEL, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1024
- [61] G. J. A. A. SOLER-ILLIA, C. SANCHEZ, B. LEBEAU, J. PATARIN, *Chem. Review* **2002**
- [62] *Biomimetisme et Materiaux* (Ed. C. Sanchez), OFTA Edition Trans. Tech., Arago, Paris, **2001**
- [63] K. J. SHEA, D. A. LOY, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3306
- [64] J. RÜHE, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, 42, 1237
- [65] D. L. ANGST, *Langmuir*, **1991**, 7, 2236
- [66] Y. UYAMA, K. KATO, Y. IKADA, *Adv. Polym. Sc.*, **1998**, 137
- [67] M. J. OWEN, *Coupling Agents: Chemical Bonding at Interfaces*, In: M. Chaudhury, A. V. Pocius (Ed.), *Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry & Applications*, Elsevier, **2002**
- [68] E. P. PLUEDDEMANN, In: K. Mittal (Ed.), *Silanes and other Coupling Agents*, VSP, Utrecht, **1992**
- [69] B. J. ONCLIN, D. N. RAVOO et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 6282
- [70] G. DILLINGHAM, *Priming to improve Adhesion*, In: M. Chaudhury, A. V. Pocius (Ed.), *Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry & Applications*, Elsevier **2002**
- [71] J. T. BYERS, *Rubber World* **1998**, 218, 38
- [72] S. GAUTHIER, J. P. AIME, T. BOUHACINA, A. J. ATTIAS, B. DESBAT, *Langmuir* **1996**, 12, 5126

- [73] A. B. BOURLINOS, R. HERRERA, N. CHALKIAS, D. D. JIANG, Q. ZHANG, L. A. ARCHER, E. P. GIANNELIS, *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 234
- [74] G. MICHAEL, H. FERCH, *Grundlagen und Anwendungen von Aerosil®*, Schriftenreihe Pigmente, Degussa AG, **1991**, Nr.11
- [75] K. ALBERT, R. BRINDLE, J. SCHMID, B. BUSZEWSKI, E. BAYER, *Chromatographia* **1994**, *38*, 283
- [76] A. B. SCHOLTEN, J. W. HAAN, H. A. CLAESSENS, L. J. M. VAN DE VEN, C. A. CRAMERS, *Langmuir* **1996**, *12*, 4741
- [77] T. GIESENBERG, S. HEIN, M. BINNEWIES, G. KICKELBICK, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5816, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, *43*, 5697
- [78] M. BINNEWIES, T. GIESENBERG, Patentschrift *Funktionalisierte Kieselsäure-Partikel*, Anmelde-Nr. 03024279.6
- [79] Private Communication R. ANSELMANN, Science-to-Business-Center, Degussa, **2007**
- [80] L. MÜLLER, M. BINNEWIES, in Vorbereitung
- [81] L. MÜLLER, M. BINNEWIES, Dienstleistung „Oberflächenfunktionalisierung von Eisen-Partikeln“, Universität Hannover **2007**
- [82] M. BINNEWIES, T. GIESENBERG, Henkel KGaA, Patentschrift *Funktionalisierung oxidischer Partikeloberflächen, so erhältliche Partikel und ihre Verwendung*, EP128427711
- [83] H. C. MARSMANN et al., *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 1817
- [84] H. C. MARSMANN, E. MEYER, *Makromol. Chem.* **1987**, *188*, 887
- [85] H. C. MARSMANN, E. MEYER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 193
- [86] H. BORRMANN, M. BINNEWIES, *Z. Krist.* **2002**, *217*, 324
- [87] U. WANNAGAT, D. BURGDORF, H. BÜRGER, G. PAWELKE, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1039
- [88] M. BINNEWIES, M. JERZEMBECK, A. WILKENING, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1875
- [89] K. W. TÖRNROOS, G. CALZAFERRI, R. IMHOF, *Acta Cryst. C* **1995**, *51*, 1732
- [90] K. JUG, D. WICHMANN, *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, **1997**, *398*, 365
- [91] T. GIESENBERG, Dissertation, Universität Hannover **2003**







# Optimierung der Materialeigenschaften von magne- torheologischen Flüssigkeiten







---

# MRFs: Inhalt

1 Einleitung	32
2 Bedeutung und Anwendungen	35
3 Physikalische Eigenschaften	54
4 Konzeptionisierung der Versuchsreihen	78
5 Oberflächenfunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln	80
6 Magnetische Eigenschaften funktionalisierter Carbonyleisenpartikel	106
7 Optimierung der rheologischen Eigenschaften von MRFs	120
8 Zusammenfassung und Diskussion	126
9 Experimenteller Teil	128
10 Anhang	144
11 Literaturverzeichnis	150



# 1 Einleitung

Im Focus einer Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer Institut für Silicatiforschung ISC, Würzburg, steht die Optimierung der Leistungsfähigkeit sowie die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten von Magnetorheologischen Flüssigkeiten (MRFs).

Magnetorheologische Flüssigkeiten sind Suspensionen von magnetisch polarisierbaren Partikeln, zumeist Eisenpartikeln, in Trägerflüssigkeiten, wobei zumeist Silicon- oder Mineralöle Anwendung finden. Bei Anlegen eines Magnetfeldes kommt es infolge von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zur Ausbildung von kettenförmigen Strukturen entlang der magnetischen Feldlinien gemäß Abb. MRF 1.1.

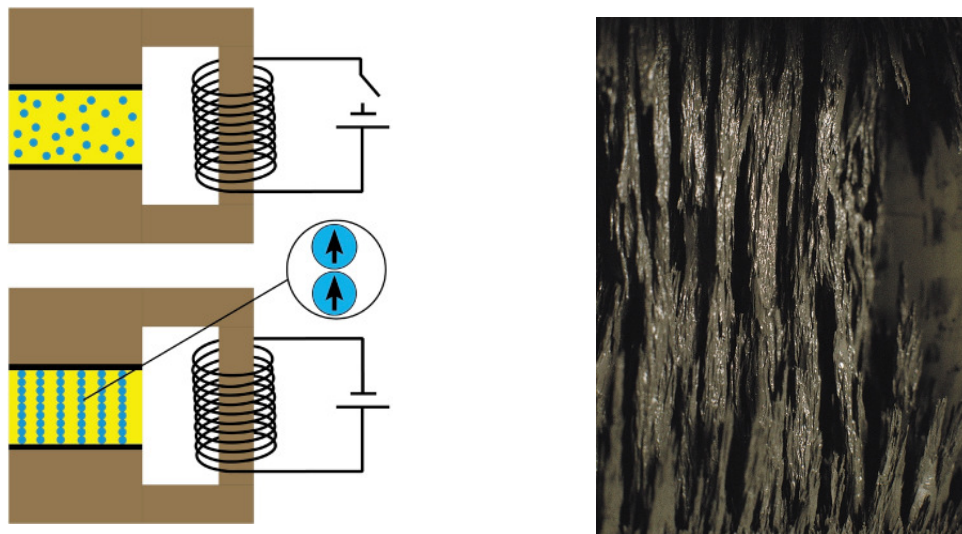


Abb. MRF 1.1: links: Ausbildung kettenförmiger Strukturen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bei Anlegen eines Magnetfeldes; rechts: Oberfläche einer MRF im Magnetfeld [1]

Damit einhergehend resultiert eine Änderung der rheologischen Eigenschaften der Suspension, wie Viskosität oder Schubspannung, um Größenordnungen innerhalb eines außerordentlich kurzen Zeitintervalles. Es liegt ein magnetisch induzierter, reversibler Übergang von einer flüssigen in eine gelartige Phase vor. In Abb. MRF 1.2 wird der sog. magnetorheologische Effekt anschaulich demonstriert.



Abb. MRF 1.2: links: MRF ohne Einfluss eines Magnetfeldes; rechts: MRF bei angelegtem Magnetfeld [1]

Die herausragende Eigenschaft, die MRFs in den Mittelpunkt des anwendungstechnischen Interesses rückt, besteht in der Regulierbarkeit der Viskosität der Suspension durch die magnetische Feldstärke.

Ohne Einwirkung eines Magnetfeldes zeigen MRFs die rheologischen Eigenschaften eines viskosen Öls. Das Einschalten des Magnetfeldes geht mit einer Erhöhung der Schubspannung, welche als Maß für den Scherwiderstand dient, um bis zu drei Größenordnungen einher. Bei einer magnetischen Feldstärke von 1 T können typische MRFs mit einem Volumenanteil an Eisenpartikeln von 40 – 50 % eine Schubspannung von bis zu 100 kPa aufweisen [2].

Die Möglichkeit einer stufenlosen, verzögerungsfreien Anpassung der rheologischen Eigenschaften an die momentanen Erfordernisse der Zielapplikation bildet die Grundlage für eine Vielzahl an Einsatzgebieten. Denkbare Anwendungen umfassen dabei adaptive Stoß- und Schwingungsdämpfer, Kupplungen und Bremsen mit steuerbarer Drehmomentsübertragung, haptische Bedienelemente sowie Knieprothesen [3]. In diesen Bereichen wurden bereits erste Produkte kommerzialisiert [4]. Zu weiteren, noch in der Entwicklung befindlichen Produkten, zählen Motoraufhängungen, Bremssysteme für Automobilanwendungen sowie seismische Dämpfer für Gebäude. [5]

Neben der stufenlosen Kraftübertragung zeichnen sich Produkte auf der Basis von MRFs im Vergleich zu konventionellen Lösungen durch einen ausnehmend einfachen Aufbau und hochgradig verschleißarmen Betrieb aus, da die Kraftübertragung keine bewegten mechanischen Bauteile erfordert. Darüber hinaus zeigen MRFs extrem kurze Reaktionszeiten auf Änderungen des magnetischen Feldes im Rahmen von Millisekunden und somit eine außerordentlich hohe Dynamik.

Ogleich der magnetorheologische Effekt seit 1948 bekannt ist [6], konnten infolge einer geringen Reproduzierbarkeit der Materialeigenschaften bis vor etwa zehn Jahren keine Serienanwen-

dungen etabliert werden. Dabei stehen einer Kommerzialisierung nach wie vor insbesondere die Sedimentations- und Agglomerationsneigung sowie die Korrosionsanfälligkeit der Eisenpartikel im Wege.

Vor dem Hintergrund, dass MRF-basierte Bauteile oftmals sicherheitsrelevante Aufgaben, z. B. in Stoßdämpfern oder Bremsen, übernehmen, ist ein verzögertes Anlaufen des Systems bzw. ein Systemversagen infolge von Sedimentations- und Agglomerationsprozessen nicht tolerierbar. Gegenwärtig bekannte Strategien zur Erhöhung der Sedimentations- und Agglomerationsstabilität beruhen auf der Beimengung von Verdickungsmitteln oder Thixotropierhilfen. Diese Zusätze führen im Allgemeinen einen Anstieg der Viskosität der Suspension im ausgeschalteten Modus herbei. Dabei handelt es sich um eine äußerst unerwünschte Begleiterscheinung, da eine geringe Viskosität im ausgeschalteten Zustand eine zwingende Bedingung für eine Vielzahl an Applikationen, insbesondere für den Einsatz in semi-aktiven Stoßdämpfern, darstellt [3].

Weiterhin werden bestimmte Agentien zur Thixotropierung, z. B. pyrogene Kieselsäuren, oftmals als Ursache für eine verstärkte Abrasivität angeführt.

Eine Korrosion der Eisenpartikel infolge von Exposition durch Wasser und Luftsauerstoff geht mit einem Verlust an magnetisch polarisierbarem Material und somit einem starken Einbruch in der maximalen Schubspannung einher. Konventionelle Anti-Oxidantien zeigen analog zu Verdickungs- und Thixotropiermitteln unerwünschte Effekte auf das rheologische Verhalten von MRFs.

Vor diesem Hintergrund sind neue Ansätze zur Lösung des Zielkonfliktes zwischen Sedimentations- bzw. Agglomerationshemmung und Viskositätserhöhung bzw. Korrosionsbeständigkeit und Viskositätserhöhung von großem Interesse.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die gezielte Organofunktionalisierung der Eisenpartikel als alternative Strategie zur Optimierung der Materialeigenschaften von MRFs geprüft werden. Im Gegensatz zu den konventionellen Methoden stellt die Modifikation der Partikeloberfläche keinen Eingriff in die rheologischen Eigenschaften des Gesamtsystems dar. Diese Strategie eröffnet somit eine neue Perspektive zur Verbesserung der Beständigkeit und Leistungsfähigkeit der Suspensionen ohne gleichzeitige Erhöhung von Viskosität und Abrasivität.

Als Folge der Immobilisierung von ausgewählten, an die jeweilige Trägerflüssigkeit angepassten organischen Molekülen bzw. Polymeren auf der Partikeloberfläche werden folgende Effekte erwartet:

Zunächst soll die Belegung der Oberfläche mit hydrophoben Reagenzien den Kontakt mit korrosiven Medien reduzieren und infolgedessen die Anfälligkeit der Eisenpartikel für oxidative Prozesse vermindern. Weiterhin wird eine Minimierung der im unfunktionalisierten Zustand auftretenden interpartikulären Wechselwirkungen in Form von dispersiven Kräften oder Wasserstoffbrücken angestrebt, um die Stabilität gegenüber Agglomeration zu erhöhen. Darüber hinaus zielt die Etablierung dosierter repulsiver Kräfte zwischen Partikeloberfläche und Trägerflüssigkeit auf eine Erhöhung der Stabilität gegenüber Sedimentation hin.

## 2 Bedeutung und Anwendungen

### 2.1 Smart Materials

*Smart Materials* ist ein Sammelbegriff für alle Materialien, die mit der Fähigkeit ausgestattet sind, auf äußere Einflüsse aktiv zu reagieren und dabei unerwünschte Effekte zu kompensieren bzw. erwünschte Effekte zu verstärken [7].

Magnetorheologische Flüssigkeiten zählen neben Ferrofluiden und Elektrorheologischen Flüssigkeiten (ERF's) zu den *Smart Fluids* [8]. Smart Fluids zeichnen sich dadurch aus, dass das Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes einen signifikanten Anstieg im Fließwiderstand der Flüssigkeit hervorruft. Allen genannten Vertretern gemeinsam ist eine dielektrische/permeable Trägerflüssigkeit; Unterschiede bestehen hinsichtlich der Art der suspendierten Partikel und somit der Natur des anzulegenden Feldes, welches das Smart Fluid-Phänomen hervorruft.

Bei der Diskussion der auf Magnetismus basierenden Smart Fluids sind MRFs und Ferrofluide ausdrücklich zu differenzieren: Die Funktionsweise von MRFs beruht auf paramagnetischen Partikeln in der Größenordnung von wenigen Mikrometern, welche kein permanentes magnetisches Moment aufweisen und erst unter Einwirkung eines magnetischen Feldes eine Polarisierung erfahren. In Ferrofluiden fungieren hingegen ferromagnetische Partikel in der Größenordnung von Nanometern, welche ein permanentes magnetisches Moment aufweisen, als aktive Bestandteile [9]. Aufgrund der geringen Größe dieser Partikel unterbindet die Brown'sche Molekularbewegung die Ausbildung von großen, kettenförmigen Strukturen, so dass die resultierende mechanische Verfestigung bei Anlegen eines Magnetfeldes in Relation zu MRFs weitaus geringer ausfällt.

In Analogie zu den MRFs reagieren ERF's auf die Aktivierung eines elektrischen Feldes mit der Ausbildung formstabiler kettenförmiger Strukturen, begleitet von einem extremen Anstieg der Viskosität. Allerdings besteht bis heute eine erhebliche Diskrepanz zu der Leistungsfähigkeit von MRFs hinsichtlich des maximal erreichbaren Scherwiderstandes sowie der Langzeitstabilität. Aus diesem Grund wurde der Schritt zur Kommerzialisierung im Gegensatz zu den MRFs gegenwärtig noch nicht vollzogen [10, 11].

## 2.2 Kommerzialisierung

Das Prinzip der Magnetorheologischen Flüssigkeiten wurde 1948 von RABENOW [6] entwickelt. Bereits zu jener Zeit stand der anwendungstechnische Aspekt im Vordergrund, denn RABENOWs Arbeiten zielten u. a. auf die Entwicklung von MRF-basierten Kupplungssystemen ab [12]. In einer weiteren Arbeit aus dem Jahr 1955 befassten sich COOLIDGE und HALBERG [13] mit der Untersuchung des Einflusses von verschiedenartigen Eisenpartikeln aus unterschiedlichen Herstellungsprozessen auf die Eigenschaften von MRFs.

In den folgenden Jahrzehnten blieben maßgebliche Beiträge weitestgehend aus. Erst in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts erfuhren MRFs eine drastische Neubewertung hinsichtlich ihres anwendungstechnischen Potentials. In der Folge erschienen erste serienmäßig eingesetzte Baugruppen auf Basis von MRF-Technologie.

MRFs empfehlen sich aufgrund der elektronischen Regulierbarkeit ihrer rheologischen Eigenschaften insbesondere für den Einsatz in Szenarien zur Dämpfungsübermittlung oder Drehmomentsübertragung. Dabei zeichnen sie sich durch eine Reihe von Vorteilen gegenüber konventionellen, rein mechanischen Lösungen aus.

Die Funktionsweise herkömmlicher hydraulischer Dämpfungssysteme beruht auf einem vollkommen passiven Wirkprinzip. Entsprechende Bauteile bestehen im Regelfall aus einem Kolben, welcher in einem flüssigkeitsbefüllten Zylinder beweglich gelagert ist. Die Bewegung des Kolbens infolge einer äußeren Einwirkung zwingt die Flüssigkeit in einen oder mehrere Kanäle kleineren Durchmessers. Als Resultat der viskosen Eigenschaften der Flüssigkeit kommt es dabei zur Dissipation der eingebrachten Energie und somit zur Dämpfung der Bewegung oder Vibration. Die Dämpfungseigenschaften eines derartigen Bauteils werden durch die zuvor eingestellte Viskosität der Flüssigkeit sowie die momentane Lineargeschwindigkeit des Kolbens vorgegeben, wobei eine aktive Einflussnahme auf das Dämpfungsverhalten nicht möglich ist.

Der Einsatz von Dämpfern auf der Basis von MRF-Technologie in Kombination mit elektronischer Rückkopplung gestattet eine kontinuierliche sowie nahezu verzögerungsfreie Anpassung der Dämpfungseigenschaften an die gegenwärtigen Erfordernisse. Neben der außerordentlich hohen Dynamik sowie der stufenlosen Kraftübertragung ist die verminderte Verschleißanfälligkeit als weiterer Vorteil gegenüber konventionellen Dämpfungssystemen anzuführen, da auf den Einsatz von bewegten Bauteilen weitgehend verzichtet werden kann.

Im Jahr 2000 gelang der Fa. Lord Corp. (Cary, N. C., USA) die Integration von MRF-Technologie in serienmäßig eingesetzte Stoßdämpfer für die Kabinen großer LKW [14]. Im gleichen Jahr brachte die Fa. Delphi Automotive Systems (Troy, M. I., USA) ein semi-aktives Schock-Absorber-System für Automobilanwendungen auf der Basis von MRF-Technologie zur Marktreife [15].



*Abb. MRF 2.1: MRF-basiertes Dämpfungssystem Fa. Lord Corp. [16]*

Die Ausrüstung eines Fahrzeugs mit diesem System ermöglicht gemäß Herstellerangaben eine unabhängige Kontrolle der Dämpfungskräfte an allen vier Rädern sowie die Anpassung des Dämpfungsverhaltens in Realzeit als Reaktion auf äußere Stimuli wie Schlaglöcher oder seitlich angreifende Kräfte. Durch eine Kopplung an das ABS eines Fahrzeugs trägt dieses System zur Optimierung des Handlings sowie der Gesamtkontrolle über die Fahreigenschaften bei. Seit 2002 wird dieses System serienmäßig im Cadillac STS eingesetzt [17]. Darüber hinaus wurden seither verschiedene PKW-Modelle, wie beispielsweise Audi TT, Chevrolet Corvette sowie Ferrari 599 GTB, mit diesem Dämpfungssystem ausgerüstet.

Jenseits der Automobilindustrie konnte die Fa. Lord Corp. im Jahr 2000 einen semi-aktiven, MRF-basierten Dämpfer für Knieprothesen am Markt etablieren. Dieses Gerät vereint Dämpfer, Sensoren, Kontrolleinheit und Batterie direkt im Gehäuse der Prothese und zeichnet sich gemäß Herstellerangaben durch eine verbesserte Balance, Stabilität und energetische Effizienz gegenüber konventionellen Lösungen aus [4, 8].

Die Nutzung von MRF-Technologie in Dämpfungssystemen für Bauten und Gebäude ist seit einigen Jahren Gegenstand unzähliger Diskussionen und wurde offenbar im Jahr 2002 in der Volksrepublik China realisiert. Berichte aus diesem Jahr [18] beschreiben die Integration von MRF-Dämpfern in eine Hängebrücke mit dem Ziel, durch Wind und Regen ausgelöste Vibrationen zu dämpfen. Über den Einsatz zur Kompensation normaler Witterungseinflüsse hinausgehend wird die Nutzung von MRF-basierten Dämpfern in Gebäuden zur Tilgung von Vibrationen, die durch seismische Prozesse verursacht werden, als erfolgsversprechend prognostiziert.



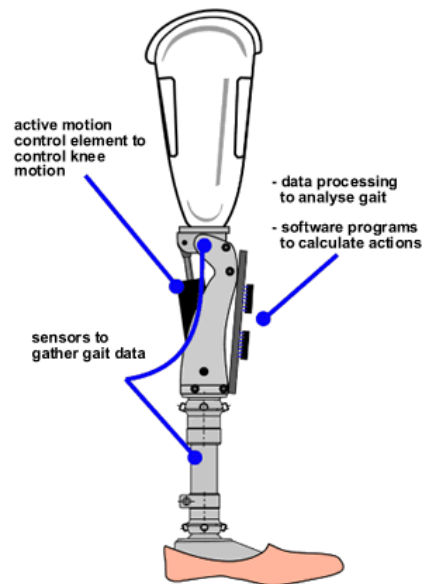
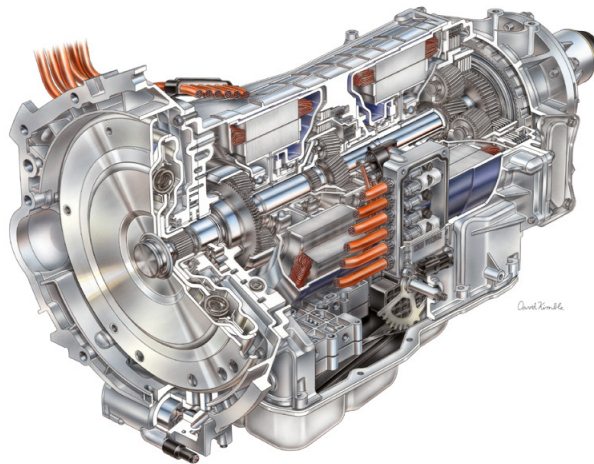


Abb. MRF 2.2: MRF-basierte Knieprothese [16, 19]

Eine weitere anwendungstechnische Perspektive von MRFs eröffnet sich durch die Fähigkeit zur Drehmomentsübertragung, wenn diese zwischen zwei konzentrischen Zylindern bzw. zwei parallel angeordneten Scheiben platziert wird. Eine derartige Anordnung ermöglicht die Konstruktion von Bremsen oder Kupplungen auf der Basis von MRF-Technologie [20].

Eine typische Baugruppe umfasst beispielsweise eine MRF, welche sich im Hohlraum zwischen einer rotierenden Welle (Antriebswelle) und einer zweiten, konzentrisch gelagerten Abtriebswelle, die zur Übertragung der Kraft auf ein Bauteil dient, befindet. Ohne Einwirkung eines Magnetfeldes wird nur ein geringer Teil des von der Antriebswelle erzeugten Drehmomentes auf die Abtriebswelle übertragen. Bei Aktivierung eines Magnetfeldes erfährt die Abtriebswelle infolge der Versteifung der Suspension ein merkliches Drehmoment und rotiert mit einer von der applizierten Feldstärke abhängigen Drehzahl. Bei hinreichend hoher Feldstärke resultiert eine komplette Verfestigung der MRF, so dass beide Wellen mit der gleichen Drehzahl rotieren.

Eine der ersten kommerziellen Anwendungen dieser Technologie wurde 1987 durch die Fa. Subaru (Fuji Heavy Industries, Japan) realisiert. Der Geländewagen mit Allradantrieb *Subaru Justy* wurde serienmäßig mit einem auf MRF-Technologie basierendem Getriebe, einem sog. ECVT (electric continuously variable transmission) ausgestattet, welches eine stufenlos regulierbare Untersetzung erlaubt [21, 22]. ECVT's werden inzwischen von diversen Kraftfahrzeugherstellern serienmäßig eingesetzt, beispielsweise im *Fiat Panda* und *Toyota Lexus*. 2006 brachten GM, DaimlerChrysler und BMW ein im Rahmen eines Gemeinschaftsprojektes entwickeltes Getriebe zur Serienreife, welches sowohl im ECVT-Modus als auch auf konventionelle Art mit feststehenden Übersetzungen betrieben werden kann (Abb. MRF 2.3).



*Abb. MRF 2.3: MRF-basiertes 2-Mode-Hybrid Getriebe mit ECVT-Modus sowie vier fixen Getriebeübersetzungen, Gemeinschaftsentwicklung von GM, DaimlerChrysler und BMW, 2006 [23]*

MRFs besitzen ein hohes anwendungstechnisches Potential in der Mess- und Regeltechnik. Der Einsatz von *Smart Materials* als Werkstoffe für eine neue Generation von Aktoren ist Gegenstand aktueller Forschung [24, 25].

Aktoren sind grundsätzlich Verbindungsglieder zwischen dem informationsverarbeitenden Teil von elektrischen Steuerungen und einem bestimmten Prozess. Ein Prozess ist in diesem Zusammenhang ein Vorgang, bei dem Energie- und/oder Materieströme auf ein bestimmtes Ziel hin verändert werden, beispielsweise durch das Öffnen und Schließen eines Ventils in einem Pneumatik-System [24]. Der Aufbau von Aktoren umfasst im Allgemeinen eine Reihenschaltung der Funktionsglieder Energiesteller und Energiewandler. Magnetorheologische Aktoren bestehen aus einem MRF-basierten Energiewandler und einem elektronischen Leistungsverstärker für ohmisch-induktive Lasten als Energiesteller. Werden die etablierten pneumatischen oder hydraulischen Systeme durch magnetorheologische Aktoren ersetzt, geht dies mit einer erheblichen Vereinfachung der mechanischen Bauteile und Effizienzsteigerung einher. So kann bei der Konstruktion eines MRF-basierten Systems auf den Einsatz von Ventilen nahezu vollständig verzichtet werden, da ein hinreichend starkes Feld, auf ein entsprechend kleines Volumenelement appliziert, eine analoge Wirkung ausübt [4].

Die Hersteller von Polierwerkzeugen setzen die in den meisten Fällen unerwünschten abrasiven Eigenschaften von MRFs nutzbringend ein [26, 27]. Dabei kann das Ausmaß des Werkstoffabtrages durch die Anpassung der Viskosität der magnetorheologischen Schleifflüssigkeit reguliert werden. Gebräuchliche Schleifmittel bestehen zumeist aus einer polymeren Matrix, in welche die entsprechenden Schleifkörner eingebettet sind. Im Verlauf der Nutzung kommt es durch einen sukzessiven Austrag der Schleifkörner aus der polymeren Matrix zum Verschleiß. MRF-

basierte Schleifmittel unterliegen keiner derartigen Abnutzung, da die Suspensionen im Kreislauf geführt werden und abgetragene Schleifpartikel wieder in die Schleifflüssigkeit reintegriert werden können.

## 2.3 Stand der Forschung

Ogleich zum heutigen Zeitpunkt der Übergang vom Entwicklungsstadium zur Serienanwendung zumindest in bestimmten Bereichen vollzogen wurde, konnte das anwendungstechnische Potential von MRFs bisher nicht annähernd ausgeschöpft werden. Auf vielen Gebieten besteht nach wie vor ein hoher Optimierungsbedarf.

### 2.3.1 Optimierung der Materialeigenschaften

Vor dem Hintergrund fortschreitender Kommerzialisierung gewinnt die Frage nach den Rohmaterialkosten zunehmend an Bedeutung. Anwendungsentwickler setzen in MRF-Formulierungen bevorzugt Carbonyleisenpartikel ein (Abb. MRF 2.4), da diese eine hohe Sättigungsmagnetisierung zulassen [28]. Carbonyleisenpartikel werden durch Pyrolyse von Eisenpentacarbonyl erzeugt und zeichnen sich durch einen hochsymmetrischen sphärischen Habitus sowie eine enge Partikelgrößenverteilung aus. Allerdings sind diese Partikel mit einem in kommerzieller Hinsicht entscheidenden Nachteil behaftet: Infolge ihres aufwändigen Herstellungsprozesses verursachen diese mehr als 90 % des Rohmaterialpreises einer MRF-Formulierung [29].

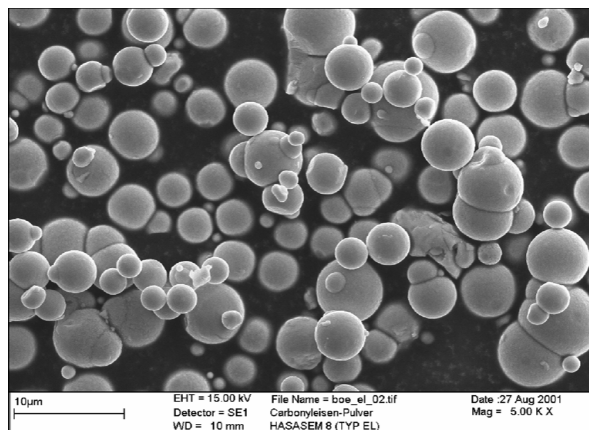


Abb. MRF 2.4: Carbonyleisenpartikel, BASF [1]

In diesem Zusammenhang ist die Suche nach kostengünstigeren Produktionsverfahren für Eisenpartikel, sowie nach alternativen Verbindungen mit vergleichbaren Eigenschaften, Gegenstand aktueller Materialforschung. So schlagen verschiedene Forschergruppen [30, 31] beispielsweise durch Wasser-Verdüsung (Water-Atomization) produzierte Eisenpartikel als kostengünstigeren Ersatz für Carbonyleisenpartikel vor. Das grundlegende Prinzip dieses Herstellungsverfahrens beruht auf der Zerstäubung eines definierten Stroms einer Metallschmelze durch Einwirkung eines mit Hochgeschwindigkeit auftreffenden Wasserstrahls. Dabei kommt es

zum schlagartigen Erstarren der Schmelze unter Ausbildung von irregulären Partikeln in der Größenordnung von 5  $\mu\text{m}$  bis 800  $\mu\text{m}$  [32]. Allerdings zeigen MRFs auf der Grundlage dieser Partikel, bedingt durch ihre asymmetrische Gestalt sowie stark verbreiterte Größenverteilung, gewisse Leistungseinbußen gegenüber Formulierungen auf der Basis von Carbonyleisenpartikeln.

Andere, grundlagenorientierte Arbeiten setzen den Schwerpunkt auf die Erzeugung von Hochleistungswerkstoffen, wobei der kommerzielle Aspekt zunächst in den Hintergrund tritt. So wird beispielsweise die Entwicklung von Materialien vorangetrieben, welche sich durch eine außerordentlich hohe Sättigungsmagnetisierung auszeichnen. Dabei wird insbesondere nickel- und cobalthaltige Eisenlegierungen ein hohes Interesse zuteil [33, 34, 35]. Magnetorheologische Flüssigkeiten auf der Grundlage dieser Partikel sind mit der Fähigkeit ausgestattet, sehr hohe magnetische Feldstärken bis zum Erreichen der Fließgrenze zu tolerieren.

Neben der Natur der magnetisch polarisierbaren Partikel leistet das physikalische und chemische Verhalten der Trägerflüssigkeit einen grundlegenden Beitrag zu den Materialeigenschaften einer MRF-Formulierung. Als Auswahlkriterien für geeignete Medien gelten gewöhnlich rheologische Eigenschaften und Temperaturstabilität. Weiterhin muss eine Kompatibilität des verwendeten Mediums zu den anderen Komponenten der Baugruppe gewährleistet sein.

Typische Trägerflüssigkeiten weisen eine dynamische Viskosität im Bereich von 0,01 Pa·s bis 1,0 Pa·s auf [11]. Hauptbestandteile sind zumeist unpolare Medien wie Mineralöl, Siliconöl oder synthetische Öle auf Kohlenwasserstoffbasis. Aber auch polare Verbindungen wie Alkohole und Ether und selbst Wasser werden hinsichtlich einer Verwendbarkeit geprüft [36]. Unter Berücksichtigung von Einsatzgebieten mit hohen Anforderungen an die Sedimentationsstabilität präsentieren FUCHS et al. [37] ein Gel auf Polymerbasis als Trägermedium.

### 2.3.2 Erhöhung der Fließspannung

Bei der Formulierung einer MRF wird im Allgemeinen das Ziel verfolgt, möglichst hohe Fließspannungs-Werte bei aktiviertem Magnetfeld (*on-state yield stress*) zu generieren. Gleichzeitig nimmt eine niedrige Viskosität bei inaktivem Magnetfeld (*off-state viscosity*) im Fall zahlreicher Applikationen einen hohen Stellenwert ein. Die Leistungsfähigkeit einer MRF wird oftmals durch den sog. *dynamic range* charakterisiert, welcher das Verhältnis zwischen der Fließspannung bei angelegtem Magnetfeld und der Viskosität ohne Einfluss des Magnetfeldes widerspiegelt [38].

Die Aufweitung des *dynamic range* ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen.

Eine gängige und effiziente Methode zur Erhöhung der *on-state* Fließspannung stellt die Aufstockung des Gehaltes an Eisenpartikeln dar. Die Abhängigkeit der Fließspannung vom Volumenanteil an Eisenpartikeln bei konstantem Feld wurde bereits 1948 von RABINOW gefunden [6]. Einhergehend mit der zunehmenden Kommerzialisierung von MRFs ist die Untersuchung dieses Effektes in jüngerer Vergangenheit wieder in den Mittelpunkt des Interesses gerückt [39]. Übereinstimmend wird dabei eine nicht-lineare Abhängigkeit zwischen Fließspannung und Partikelgehalt konstatiert. Gemäß Abb. MRF 2.5 verursacht die Erhöhung des Partikelgehaltes bei kleinen Volumenanteilen nur eine geringe Zunahme der Fließspannung, während im Fall sehr hoher Volumenanteile ein exponentieller Anstieg verzeichnet wird [40]. Allerdings ist die Anwendbarkeit dieser Methode zur Erhöhung der *on-state* Fließspannung mit einer gravierenden Einschränkung behaftet: Die *off-state* Viskosität, welche die untere Grenze des *dynamic range* markiert, zeigt gemäß Abb. MRF 2.5 ebenfalls eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Gehalt an Eisenpartikeln [41, 42, 43]. Folglich gestattet die Erhöhung des Partikelgehaltes allenfalls eine Verschiebung des rheologischen Systems zu höheren Fließspannungen, lässt aber keineswegs eine Aufweitung des *dynamic range* zu. Somit stellt die Entkopplung der *on-state* Fließspannung von der *off-state* Viskosität die Entwickler von MRF-Formulierungen bis heute vor große Probleme.

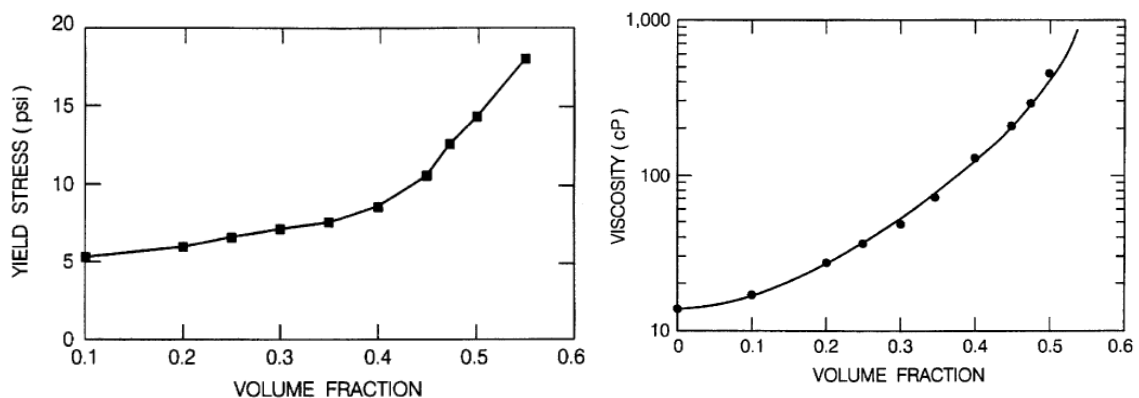


Abb. MRF 2.5: links: Abhängigkeit der Fließspannung vom Volumenanteil an Eisenpartikeln; rechts: Abhängigkeit der Viskosität vom Volumenanteil an Eisenpartikeln [40]

Ein Ansatz zur Lösung dieses Zielkonfliktes fusst auf der Tatsache, dass die Viskosität einer Suspension von der Dispersität der darin enthaltenen Partikel abhängt. Eine Verbreiterung der Partikelgrößenverteilung führt bei konstanter Zusammensetzung der Suspension zu einer Abnahme der Viskosität [44]. Der Ersatz von monodispersen Systemen durch Formulierungen mit bimodaler Größenverteilung gestattet dementsprechend eine Erhöhung des Partikelanteils unter Erhalt der Viskosität. Dieser Zusammenhang gewann in jüngster Vergangenheit bei der Entwicklung neuartiger MRF-Formulierungen zunehmend an Relevanz [45, 46, 47].

Im Focus der Arbeiten von FOISTER [40] stand die simultane Erfassung der Abhängigkeit zwischen den Größen Dispersität, Viskosität und Fließspannung. Dabei konnte aufgezeigt werden, dass aus der Beimengung eines kleinen Anteils an Partikeln mit geringem Durchmesser nicht

nur ein beträchtlicher Anstieg der Fließspannung bei eingeschaltetem Feld, sondern auch eine Verringerung der Viskosität ohne Feld resultiert. Dieser Zusammenhang ist in Abb. MRF 2.6 anschaulich dargestellt.

Die Resultate einer Reihe weiterer Arbeiten deuten darauf hin, dass dieser Effekt in erheblicher Weise von dem Verhältnis zwischen den Durchmessern der kleinen und großen Partikel abhängt [35, 45, 47]. Die Ursache dieses Befundes wird kontrovers diskutiert. WEISS et al. [32] führen die erhöhte Fließspannung in Gegenwart von Partikeln mit geringerem Durchmesser auf eine verbesserte Fähigkeit zur Ausbildung dichter Packungen zurück. Andere Autoren [48] erachten die Stabilisierung der kettenförmigen Aggregate durch Einwirkung der kleinen Partikel als wahrscheinlichste Ursache.

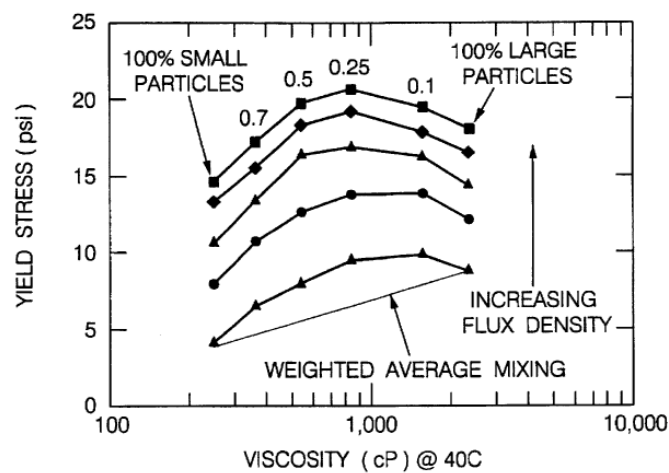


Abb. MRF 2.6: Abhängigkeit der Fließspannung von der Viskosität für verschiedene Feldstärken sowie unterschiedliche Mischungen von großen und kleinen Partikeln [40]

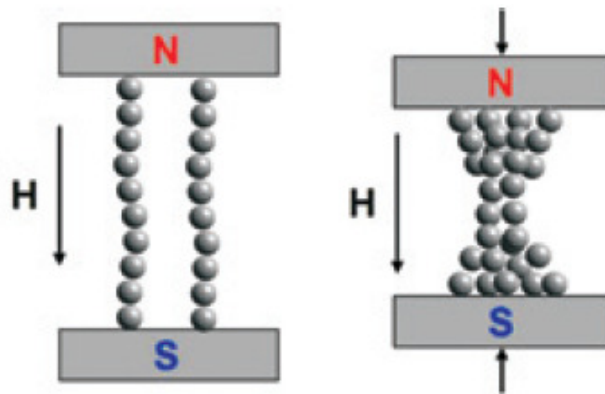
Weitere Anstrengungen zur Optimierung der Fließspannung zielen auf die Verminderung von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche der magnetisch polarisierbaren Partikel ab. Im Laufe des Betriebes reagieren Partikel auf Basis von Eisen oder Eisenlegierungen infolge des Kontaktes zu Wasser und atmosphärischen Gasen mit der Ausbildung einer Oxidschicht. WEISS et al. zeigten, dass die Entfernung der Korrosionsschicht durch die Beimengung von Additiven mit abrasiven Eigenschaften und bestimmte chemische Zusätze zu höheren Fließspannungen führt [49].

Abweichend von Ansätzen, die maximal realisierbare Fließspannung durch Verbesserung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der magnetisch polarisierbaren Partikel zu erhöhen, verfolgen einige Gruppen (TANG et al. [50], TAO [2] und ZHANG et al. [51]) eine neuartige Strategie, welche auf eine Optimierung der Mikrostruktur von MRFs abzielt.

Den Ausgangspunkt der Arbeiten von ZHANG et al. [51] bildet die Annahme, dass der Aufbau einer Druckspannung parallel zur Richtung des angelegten Feldes mit einer Verringerung des Abstandes zwischen den magnetisch polarisierten Partikeln einhergeht. Infolge des intensiveren

Kontaktes zwischen den Partikeln kommt es zu einer Zunahme der interpartikulären Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und somit auch zur Erhöhung der mechanischen Stabilität der kettenförmigen Strukturen. Diese sind nunmehr in der Lage, stärkere mechanische Belastungen zu tolerieren. Die Gruppe um ZHANG untersuchte im Rahmen einer Studie die Auswirkung von Druckspannungen bis zu 10 MPa auf die physikalischen Eigenschaften von MRFs. Dabei wurde ein Anstieg der Fließspannung mit zunehmender Kompression der Suspension nachgewiesen.

2001 zeigte TAO [2] das Potential zur Herstellung von „super-strong“ MRFs auf, welche sich durch Fließspannungen über 800 kPa auszeichnen.



*MRF 2.7: Schematische Darstellung der Mikrostruktur einer MRF bei angelegtem Feld;  
links: ohne Einwirkung von Druck; rechts: unter Druckeinwirkung [11]*

Im Rahmen theoretischer Berechnungen des Verhaltens der Kettenstrukturen in MRFs unter Scherbeanspruchung identifizierte TAO [2] die Kettenenden als Schwachpunkt der Agglomerate. Diese stellen als Ausgangspunkt des strukturellen Versagens den limitierenden Faktor für die maximal erreichbare Fließspannung dar.



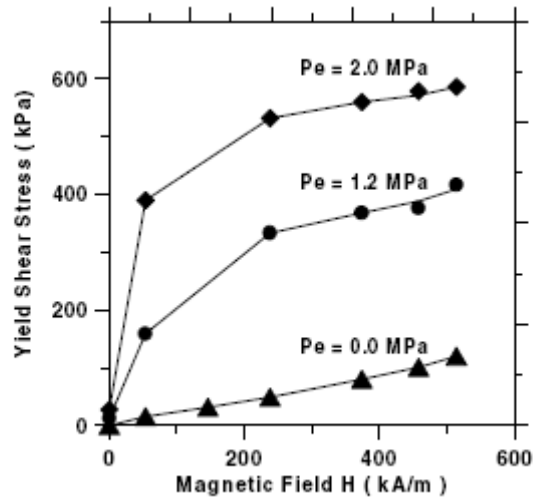


Abb. MRF 2.8: Abhängigkeit der maximalen Schubspannung von der magnetischen Feldstärke ohne Druckeinwirkung und unter Einwirkung verschiedener Drücke [11]

Zur Beseitigung dieser Schwachstelle entwickelte TAO [2] eine als „compression assisted aggregation“ bezeichnete Technik. Gemäß Abb. MRF 2.7 liegen die magnetisch polarisierbaren Partikel bei aktiviertem Magnetfeld ohne Druckeinwirkung als fibröse Strukturen mit kleinen Durchmessern vor. Durch Anlegen einer Druckspannung in Richtung des applizierten Feldes wird eine vermehrte Aggregation der Partikel insbesondere am Kettenende ausgelöst. Dieser Vorgang geht einher mit einer Überführung der dünnen Partikelketten in säulenartige Gebilde größeren Durchmessers, welche die größte Ausdehnung jeweils am Säulenende aufweisen.

TAO [2] konnte die Resultate seiner theoretischen Rechnungen durch Experimente untermauern. Abb. MRF 2.8 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Schubspannung von der magnetischen Feldstärke bei unterschiedlichen Drücken.

### 2.3.3 Stabilität der Suspension

Ein kritischer Faktor bei der Kommerzialisierung von MRF-basierter Technologie besteht in der Gewährleistung der Langzeitstabilität der Dispersionen unter einer weiten Bandbreite von Betriebsbedingungen. Dieser Anspruch hat eine besondere Brisanz bei Betrachtung des signifikanten Dichteunterschiedes zwischen Eisenpartikeln ( $\rho \sim 7,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und häufig eingesetzten Trägerflüssigkeiten ( $\rho \sim 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

Bei der Diskussion der Langzeitstabilität von MRFs ist eine Unterscheidung in Sedimentationsstabilität und Agglomerationsstabilität vorzunehmen. Das Auftreten von Sedimentation kann im Fall bestimmter Anwendungen toleriert werden, da eine Redispergierung bereits durch leichte Erschütterungen realisierbar ist. Bei Einsetzen von Agglomeration jedoch ist eine Redispergie-

rung mit simplen Methoden nicht mehr erreichbar und es resultiert eine weit reichende Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit des Fluids. Im Zusammenhang mit einer Agglomeration der Partikel fällt ein weiteres Problem ins Gewicht: Infolge des verringerten Partikelabstandes besteht eine verstärkte Anfälligkeit für das Auftreten einer Remanenzmagnetisierung nach Abschalten des Magnetfeldes [52, 53].

Strategien zur Sicherung der Langzeitstabilität von MRFs variieren erheblich in Abhängigkeit von dem betrachteten Einsatzgebiet. In vielen Fällen handelt es sich dabei um Kompromisse zwischen Beständigkeit und Leistungsfähigkeit. Eine häufig angewandte und in der Literatur mehrfach dokumentierte Methode beinhaltet die Beimengung von thixotropierenden Agentien. Diese erzeugen unter Ausbildung von schwachen Bindungen dreidimensionale Strukturen in der Suspension und etablieren somit eine moderate Fließspannung, welche einer Sedimentation der Partikel entgegenwirkt. Diese räumlichen Netzwerke zeigen nur bei geringer Scherbelastung eine hinreichende Stabilität und kollabieren bei hohen Scherraten.

Wird die Implementierung von thixotropen Eigenschaften in ein System gefordert, sind nanoskalige oxidische Partikel, welche sich durch hohe spezifische Oberflächen auszeichnen, für eine Vielzahl an Anwendungsgebieten als Standardlösung etabliert. Die stabilisierende Wirkung derartiger Verbindungen beruht auf der ausgeprägten Agglomerationsneigung der Partikel infolge des Bestrebens, ihr hohes Oberflächenpotential zu kompensieren.

Untersuchungen von LIM et al. in jüngerer Vergangenheit [54] zeigten das Potential von pyrogenen Kieselsäuren als thixotropierendes Agens in MRFs auf. Als Ursache für die ausgeprägte Agglomerationsneigung pyrogener Kieselsäuren ist neben anderen Effekten insbesondere die Ausbildung interpartikulärer Wasserstoffbrücken durch die auf der Partikeloberfläche befindlichen Silanolgruppen anzuführen. Gemäß dieser Studie resultierte aus der Beimengung von 3 % einer pyrogenen Kieselsäure bezüglich der Masse an Trägerflüssigkeit eine Verminderung der Sedimentationsneigung ohne Beeinträchtigung des magnetorheologischen Effektes.

IYENGAR und KACSANDY [55] befassten sich mit der Entwicklung von thixotropierenden Partikeln mit spezieller Eignung für den Einsatz in Trägerflüssigen mit protischem Charakter. In diesen Fällen scheidet die Verwendung von pyrogenen Kieselsäuren als thixotropierendes Agens aus, da die Fähigkeit zur Ausbildung von Agglomeraten an das Vorhandensein von frei zugänglichen Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche geknüpft ist. Diese Bedingung wird in protischen Medien nicht erfüllt, da die im Überschuss vorhandenen Moleküle der Trägerflüssigkeit nunmehr ihrerseits Wasserstoffbrücken zu den Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche ausbilden und somit einen erheblichen Teil von potentiellen Ankerpunkten blockieren. Um dennoch einen Einsatz von pyrogenen Kieselsäuren in protischen Trägerflüssigkeiten zu ermöglichen, nahmen die Autoren eine Modifikation der Partikeloberfläche durch Adsorption von hydrophoben Molekülen vor. Dabei identifizierten sie Polydimethylsiloxan als Agens mit besonderer Eignung zur Stabilisierung von MFRs auf Glycolbasis. Ähnlich vorteilhafte Effekte in protischen

Medien wurden organisch modifizierten Tonmineralien wie Sepiolith oder Schichtsilicaten wie Palygorskit zugewiesen.

Schutzrechtanmeldungen aus den Jahren 2000 und 2001 dokumentieren das Potential von hydrophobisierten Tonmineralien zur Erhaltung der Sedimentationsstabilität in magnetorheologischen Applikationen. CARLSON [56] nutzte die thixotropierenden Eigenschaften organomodifizierter Bentonite und Hectorite zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften von Trägerflüssigkeiten auf Wasserbasis, während MUNOZ [57] die Viskosität nicht-wässriger Trägerflüssigkeiten mittels organomodifizierter Bentonite regulierte. Hydrophobisierte Tonmineralien bzw. Schichtsilicate vereinen diverse Vorteile: Über den thixotropierenden Effekt hinaus wirken diese einer möglichen Agglomeration der Sedimentbestandteile entgegen und erleichtern somit die Redispergierbarkeit. Gegenüber Silicapartikeln zeichnen sich Bentonite und Hectorite durch eine geringere Härte und somit reduzierte Abriebsverluste aus.

Die Kommerzialisierung von MRF-basierter Technologie erfordert gewöhnlich den Zusatz von abriebsvermindernden Agentien und Antioxidantien. Der Einfluss derartiger Zusatzstoffe in einer MRF beschränkt sich allerdings zumeist nicht auf diese Zielparameter, sondern erstreckt sich vielmehr auch in nachteiliger Weise auf die maximal erzielbare Fließspannung bei aktiviertem Magnetfeld. So gelten Additive als eine der wesentlichen Ursachen für den Zielkonflikt zwischen einer geringen *off-state* Viskosität und der maximal erzielbaren *on-state* Fließspannung. FOISTER et al. [58] strebten die Entkopplung dieser Größen durch den Einsatz einer an die Zusammensetzung des Trägermediums angepassten Mischung von organomodifizierten Tonmineralien an. Maßgeblich zeigte sich dabei weniger der Volumenanteil an zugesetzten Tonmineralien, sondern vielmehr das Mischungsverhältnis der verschiedenen Arten von Tonmineralien.

Bei der Entwicklung von Thixotropierhilfen nimmt eine Kombination von oxidischen Partikeln mit Agentien auf Polymerbasis bereits seit Mitte der Neunziger Jahre einen hohen Stellenwert ein [59, 60, 61]. WEISS et al. [62] schlagen oberflächenmodifizierte Metalloxide, beispielsweise Siloxan-modifizierte Silicapartikel, als geeignete Additive vor. Die stabilisierende Wirkung derartiger Verbindungen wird dabei auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt, wobei das thixotropierende Agens sowohl als Protonen-Donor als auch als -Akzeptor fungiert.

Neuere Variationen dieser Technik beinhalten eine gezielte Einbindung der magnetisch polarisierbaren Partikel in ein polymeres Netzwerk. 1999 präsentiert PHULE [63] eine magnetorheologische Flüssigkeit, deren Stabilität durch ein nanoskaliges oxidisches Additiv, z. B. Silicapartikel, in Kombination mit einem verbrückendem Polymer, z. B. Polyvinylpyrrolidon (PVP), gewährleistet wird. Die Wirkweise des verbrückenden Polymers beruht auf der Fähigkeit, infolge dispersiver Wechselwirkungen Anbindungen sowohl an Additivpartikel als auch an magnetisch polarisierbare Partikel zu etablieren. Daraus resultieren zwei Effekte: Die Additivpartikel unterliegen einer Koagulation unter Ausbildung eines gel-artigen Materials, welches wiederum auf

der Oberfläche der magnetisch polarisierbaren Partikel adsorbiert. Auf diese Weise werden die magnetisch polarisierbaren Partikel mit einem anorganisch-organischem Coating ausgestattet, welches ihnen Stabilität gegenüber Sedimentation, Agglomeration sowie Korrosion verleiht.

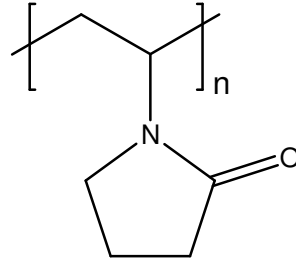


Abb. MRF 2.9: Polyvinylpyrrolidon (PVP)

Alle Verfahren zur Optimierung der Sedimentationsstabilität auf der Grundlage von Thixotropierhilfen sind mit dem Nachteil behaftet, eine Erhöhung der *off-state* Viskosität herbeizuführen. Weiterhin ist zu beachten, dass der Einsatz von oxidischen Additiven wie Silicapartikeln in MRFs aufgrund der abrasiven Eigenschaften dieses Materials starken Einschränkungen unterliegt.

Vor diesem Hintergrund werden große Ressourcen für die Entwicklung von MRFs mobilisiert, deren Bedarf an stabilisierenden Additiven mit abrasiven Eigenschaften stark reduziert ist.

In neuartigen Formulierungen übernehmen polymere Verbindungen oftmals vollständig die Aufgabe der konventionell eingesetzten oxidischen Partikel bei der Einführung thixotropierender Eigenschaften.

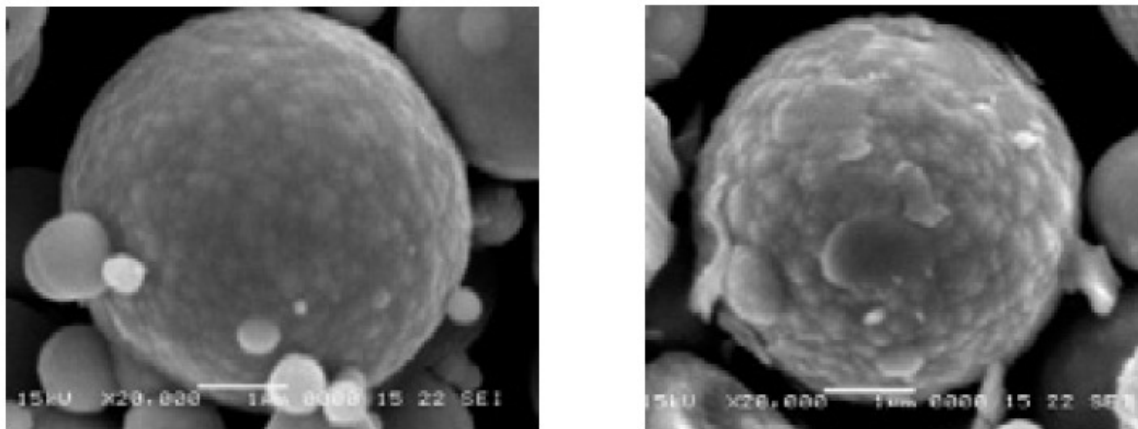


Abb. MRF 2.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Carbonyleisenpartikeln; links: unbehandelt, rechts: mit Guarkernmehl-Coating [64]

FANG et al. [64] untersuchten den Effekt von Guarkernmehl auf die Sedimentationsstabilität von MRFs. Gemäß Abb. MRF 2.9 adsorbiert dieses Polysaccharid auf der Oberfläche der Eisenpartikel unter Ausbildung eines hydrophoben Coatings. Die Fähigkeit des Guarkernmehls zur

Wechselwirkung mit der Trägerflüssigkeit verleiht den auf diese Weise modifizierten Partikeln eine gewisse Stabilität gegenüber Sedimentation.

PODSZUN et al. [65] unternehmen einen weiteren Vorstoß beim Einsatz von polymeren Verbindungen zur Rheologiekontrolle in MRF-basierten Systemen. Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Optimierung der thixotropen Eigenschaften durch die Etablierung einer gezielten kovalenten Anbindung von Polymeren an die Oberfläche der Eisenpartikel. Als Kupplungsreagenzien fungieren dabei monosubstituierte Alkoxy- bzw. Trichlorsilane. Diese sind mit Funktionalitäten ausgestattet, welche befähigt sind, unter Bedingungen der Polymerisation eine kovalente Anbindung an die organische Matrix zu erzeugen. Die Struktur des Substituenten wird dabei gezielt auf die chemischen Anforderungen des eingesetzten Polymers abgestimmt. Beispielsweise finden bei der Immobilisierung von UV-härtenden Monomeren, wie Acrylsäureestern, bevorzugt Silane Verwendung, welche polymerisierbare Doppelbindungen enthalten. Die Verankerung von Polyurethanen wiederum erfordert den Einsatz von Silanen, welche eine Amino- oder Isocyanat-Funktionalisierung aufweisen.

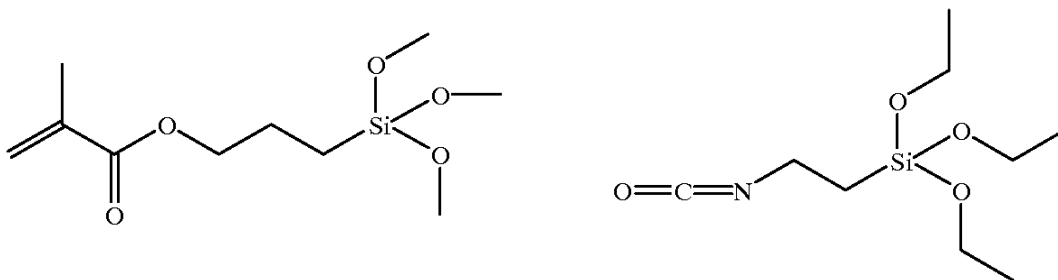


Abb. MRF 2.11: links: Silan für die Immobilisierung UV-härtender Polymere; rechts: Silan für die Immobilisierung von Polyurethanen [65]

Gemäß den Angaben der Autoren werden die Materialeigenschaften von MRFs durch dieses Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung in zweifacher Hinsicht optimiert: Über die verbesserten rheologischen Eigenschaften der Suspension hinaus zeigen die modifizierten Partikel gegenüber der unmodifizierten Variante einen geringere Verschleißanfälligkeit durch Abrieb.

#### 2.2.4 Langzeitstabilität

Mit der Markteinführung eines magnetorheologischen Dämpfungssystems für LKW-Sitze Ende des vergangenen Jahrzehnts schreitet die Kommerzialisierung von MRF-basierter Technologie sukzessive voran. Aufgrund der kurzen Zeitspanne, die seit der Integration dieser Technologie in

Serienanwendungen verstrichen ist, liegt nur ein begrenzter Schatz an praktischen Erfahrungswerten hinsichtlich der Langzeitstabilität derartiger Systeme vor.

CARLSON [3] verfolgt eine einfache, grundlegende Herangehensweise zur theoretischen Abschätzung der Lebensdauer einer Baugruppe auf MRF-Basis. Zu diesem Zweck zieht er die im Laufe der gesamten Betriebsdauer einer Vorrichtung dissipierte Energie (*lifetime dissipated energy, LDE*) als Maß für die Standzeit heran und definiert *LDE* als den volumenbezogenen Betrag an mechanischer Energie  $P$ , welche innerhalb der gesamten Betriebsdauer in Wärme umgewandelt wurde.

$$LDE = \frac{1}{V} \int_0^{lfe} P dt \quad (MRF 2.1)$$

Gemäß CARLSON [3] tolerieren die qualitativ hochwertigsten kommerziell erhältlichen MRFs eine *LDE* in der Größenordnung von  $10^7 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$  bis Eintreten des Systemversagens. Diese Zahl kann als Basis für die Prognose der Lebensdauer eines Bauteils dienen, wobei zu berücksichtigen gilt, dass das Resultat lediglich einen auf empirischen Daten beruhenden Orientierungspunkt darstellt.

Der Mangel an Daten zur Langzeitstabilität veranlasste die Hersteller von MRF-basierten Produkten zur Entwicklung von Methoden, welche eine Simulation verschiedener Belastungsszenarien unter Laborbedingungen gestatten. Im Zuge derartiger Testreihen kristallisierten sich zwei grundlegende Auswirkungen einer Langzeitbelastung heraus. Als gravierendste Folge für die Einsatzfähigkeit einer MRF wurde eine fortschreitende Verdickung der Suspension (*in use thickening, IUT*) verzeichnet. Weitere Beeinträchtigungen der Leistungsfähigkeit wurden als Resultat einer zunehmenden Oxidation der Eisenpartikel im Laufe des Betriebs beobachtet.

#### *In Use Thickening (IUT)*

Wird eine MRF über einen langen Zeitraum hinweg hohen Spannungsbelastungen und Scherraten ausgesetzt, resultiert eine starke Verdickung der Suspension. Diese Entwicklung ist für eine Vielzahl von Applikationen, welche eine geringe Viskosität im ausgeschalteten Modus zwingend erfordern, höchst unerwünscht und führt in allen Fällen letztendlich zum Systemversagen. Die Ursachen des *IUT*-Effektes werden kontrovers diskutiert. Alle Ansätze sind jedoch konsistent in der Annahme, dass grundsätzlich ein strukturelles Versagen der Eisenpartikel vorliegt.

CARLSON [3] identifiziert den schichtartigen Aufbau der Carbonyleisenpartikel, welcher aus dem Herstellungsprozess resultiert, als Schwachpunkt des Systems (Abb. MRF 2.12).

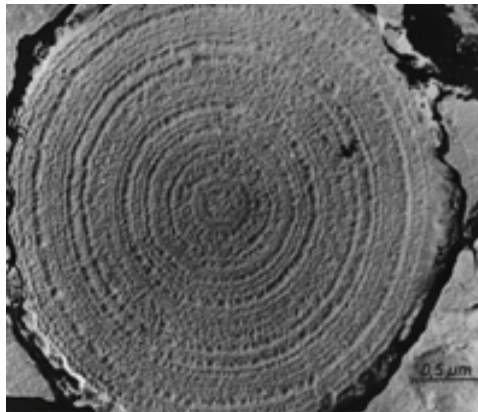


Abb. MRF 2.12: Schichtartiger Aufbau der Carbonylisenpartikel [66]

Die äußere Schicht eines derartigen Partikels besteht vorwiegend aus Oxiden, Carbiden und Nitriden und weist somit eine gewisse Sprödigkeit auf. Eine fortwährende Exposition der Partikel durch Spannungsbelastungen führt zu einem Abplatzen dieser Schichten und einer Anreicherung von nanoskaligen Fragmenten in der Suspension. CARLSON simulierte diesen Effekt durch Ersetzen eines geringen Teils der Carbonylisenpartikel durch nanoskalige Ferrite. Dies erlaubte eine Korrelation der Anzahl an Belastungszyklen mit dem Gehalt an nanoskaligen Fragmenten. Im Fall des betrachteten Systems verursachte der Austausch von 1 % der Carbonylisenpartikel durch nanoskalige Partikel die gleiche Viskositätserhöhung wie etwa 600000 Belastungszyklen (Abb. MRF 2.13).

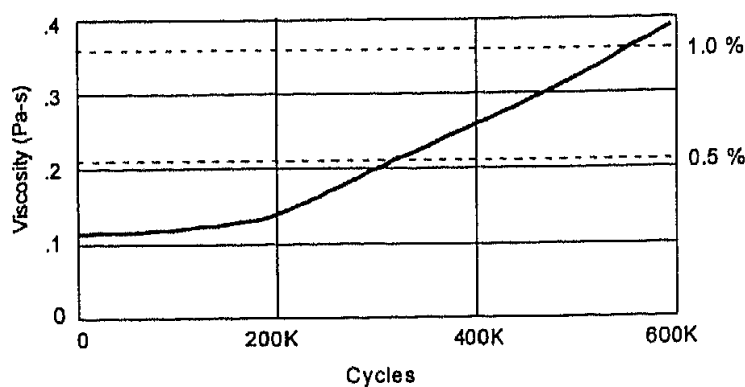


Abb. MRF 2.13: Viskosität einer MRF in Abhängigkeit von der Anzahl an Beanspruchungszyklen, sowie die Viskositätslevel bei Austausch von 0,5 % bzw. 1,0 % der Carbonylisenpartikel durch nanoskalige Fragmente [11]

Arbeiten von YYENGAR und FOISTER [67] rücken pyrogene Kieselsäuren, welche häufig als thixotropierende Additive in MRFs fungieren, als mögliche Ursache von IUT-Effekten in den Blickpunkt. Die Auswertung rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen einer MRF-Formulierung vor und nach Einwirkung einer mechanischen Beanspruchung zeigte, dass pyro-

gene Kieselsäuren befähigt sind, in Form unregelmäßiger Strukturen mechanisch an die Oberfläche der Eisenpartikel anzubinden (Abb. MRF 2.14). Die Autoren äußern die Vermutung, dass eine derartige Belegung der Partikeloberfläche mit Kieselsäurepartikeln die Agglomeration der Eisenpartikel begünstigt.

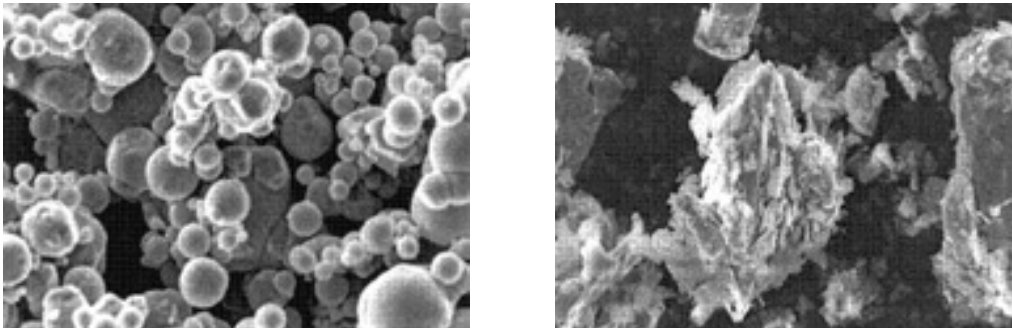


Abb. MRF 2.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer silicahaltigen MRF-Formulierung; links: neu hergestellte MRF; rechts: MRF nach einer Million Testzyklen [67]

Die gleichen Autoren postulieren einen weiteren Mechanismus für das Auftreten von *IUT*-Effekten. Im Zuge des strukturellen Versagens der Carbonyleisenpartikel komme es demnach zur Freilegung zusätzlicher Oberflächen, welche zunächst noch nicht durch Adsorbate verunreinigt sind. Diese besitzen unter Umständen die Fähigkeit, eine Polymerisation der Trägerflüssigkeit durch Katalyse und radikalische Mechanismen zu beschleunigen.

Die Beseitigung des *IUT*-Problems ist nach wie vor Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen und hat bis heute eine Vielzahl an Lösungsansätzen hervorgebracht. Diese beinhalten mehrheitlich die Beimengung von phosphor-organischen Agentien [29] oder molybdän-organischer Additive [68].

#### *Oxidation der Eisenpartikel*

Neben *IUT*-Effekten fordert die Oxidation der Eisenpartikel die größten Leistungseinbußen in MRF-Formulierungen. Die Ausbildung einer Oxidschicht auf der Oberfläche der Eisenpartikel geht einher mit einem Verlust an Sättigungsmagnetisierung und beeinträchtigt somit die Funktionsweise der Vorrichtung im *on-state*-Modus. Der Betrieb bei erhöhter Temperatur wirft in diesem Zusammenhang besondere Probleme auf, da eine Oxidation ferromagnetischer Stoffe unter diesen Bedingungen verstärkt auftritt.

Ansätze zur Elimination oxidativer Prozesse basieren beispielsweise auf einem Ersatz der Carbonyleisenpartikel durch magnetisch polarisierbare Partikel aus rostfreien Stählen, welche aus Wasser- oder Inertgasverdüsung erhalten werden [69].



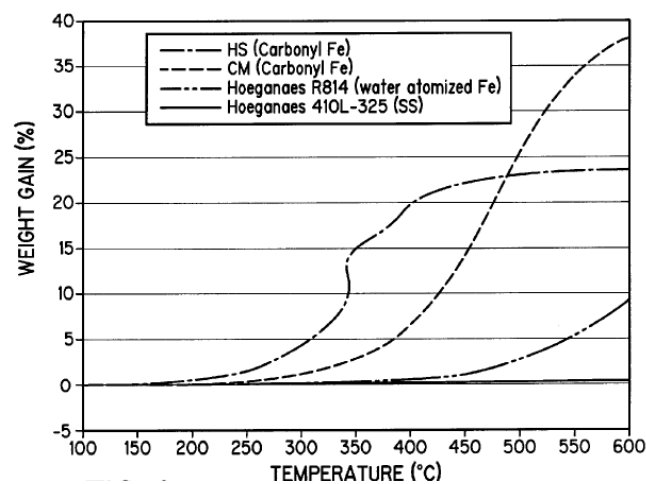


Abb. MRF 2.15: Massenzunahme von Eisen- bzw. Stahlpartikeln infolge von Oxidation; Typen HS und CM: Carbonyleisenpartikel, Typen Hoeganaes R814 und Hoeganaes 410L-325: rostfreie Stähle [11]

Oftmals ist ein Verzicht auf den Einsatz der kostengünstigeren Carbonyleisenpartikel aus kommerzieller Perspektive nicht zu rechtfertigen. In diesen Fällen erfolgt das Aufbringen eines Coatings auf die Partikeloberfläche, welches den Kontakt zu korrosiven Medien unterbinden soll [70].

# 3 Physikalische Eigenschaften

Einleitend erfolgt die Einführung einiger für das Verständnis des magnetorheologischen Effektes relevanter rheologischer Größen sowie der Grundlagen des Magnetismus.

## 3.1 Grundlagen der Rheologie

### 3.1.1 Innere Reibung einer Flüssigkeit

Die Rheologie dient der Beschreibung von Körpern, welche infolge einer Beanspruchung durch äußere Kräfte eine Verformung erfahren. Die Modellierung der Reibungsvorgänge im Innern einer Flüssigkeit erfordert zunächst eine Definition der Größen Schubspannung und Viskosität. Zu diesem Zweck wird eine Flüssigkeit betrachtet, welche sich gemäß Abb. MRF 3.1 zwischen zwei planparallelen Platten befindet. Die Verschiebung einer Platte der Fläche  $A$  mit der Geschwindigkeit  $v$  in Relation zur zweiten Platte erfordert die Aufwendung einer Kraft  $F$ .

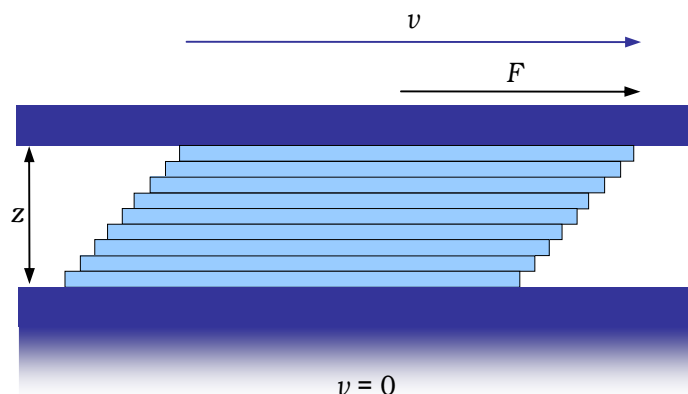


Abb. MRF 3.1: Modell der laminaren Strömung zwischen zwei parallelen Platten

Die Beschreibung des resultierenden Fließvorgangs beruht auf der Annahme, dass eine laminare Strömung vorliegt. Charakteristisches Merkmal laminarer Fließvorgänge ist die Abwesenheit

von Turbulenzen. Die Bewegung des Fluids wird durch Aufeinandergleiten unendlich dünner Flüssigkeitsschichten realisiert, ohne dass es zu einem Stoffaustausch zwischen diesen kommt. Diese Betrachtungsweise trägt der Tatsache Rechnung, dass die Änderung der Fließgeschwindigkeit entlang der Koordinate  $z$  einen im Regelfall nicht-linearen Charakter aufweist. Weiterhin wird eine Haftung der beiden äußeren Fluidschichten an den entsprechenden Platten vorausgesetzt. Die zur Verschiebung einer Platte erforderliche Kraft  $F$  verhält sich proportional zur Fläche  $A$ , zum Geschwindigkeitsgefälle  $dv/dz$  sowie zur Viskosität  $\eta$  gemäß Gl. MRF 3.1:

$$F \sim \eta A \frac{dv}{dz} \quad (\text{MRF 3.1})$$

Da eine Richtungsabhängigkeit des Geschwindigkeitsgradienten  $dv/dz$  senkrecht zur Koordinate  $z$  nicht ausgeschlossen werden kann, erfolgt unter Berücksichtigung einer hinreichend kleinen Fläche  $A$  die Definition der viskosen Schubspannung  $\tau$ :

$$\tau = \frac{dF}{dA} = \eta \frac{dv}{dz} \quad (\text{MRF 3.2})$$

Der Gradient der Geschwindigkeit entlang der Koordinate  $z$  kennzeichnet die Scherrate  $\dot{\gamma}$ . Die folgende Darstellung der Schubspannung  $\tau$  in Abhängigkeit von der Scherrate  $\dot{\gamma}$  findet als Newtonsches Fließgesetz Eingang in die Literatur:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (\text{MRF 3.3})$$

Der dynamischen Viskosität  $\eta$  ist die Einheit  $[\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-1}]$  zugeordnet. Diese Größe beschreibt den inneren Widerstand der Flüssigkeit, welcher dem Fließvorgang entgegengesetzt wird und kann als Maß für die innere Reibung des Fluids herangezogen werden. Alternativ findet auch die kinematische Zähigkeit  $\eta/\rho$  in der Einheit Stokes  $[\text{cm}^2\cdot\text{s}]$  Verwendung.

Die Viskosität von Flüssigkeiten zeichnet sich durch eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aus, welche oftmals einem Arrhenius-analogen Ansatz folgt:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{b}{T}} \quad (\text{MRF 3.4})$$

Eine Interpretation dieser speziellen Eigenschaft von Flüssigkeiten liefert die Theorie der *Platzwechselvorgänge* [71]. Diese beleuchtet die eine Deformation der Flüssigkeit begleitenden Vorgänge auf molekularer Ebene.

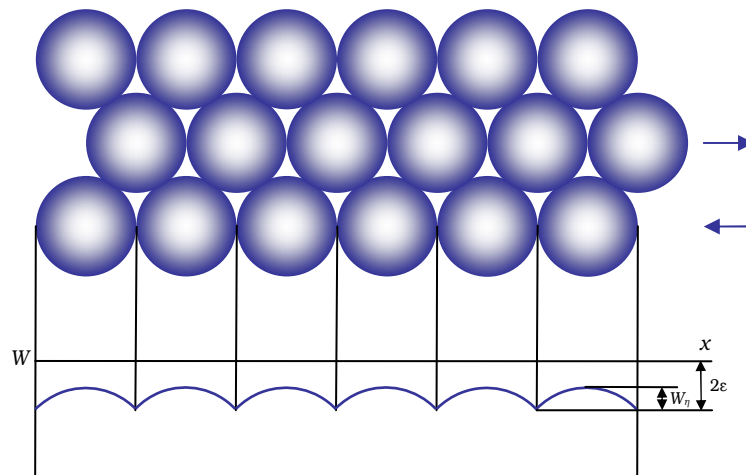


Abb. MRF 3.2: Potentialbarrieren  $W_\eta$ , die bei Aufeinandergleiten zweier Molekülschichten in einer Flüssigkeit auftreten und als Maß für die Viskosität der Flüssigkeit gelten

Die Scherung einer Flüssigkeit setzt eine Beweglichkeit der Molekülschichten gegeneinander voraus. Obgleich die Moleküle einer Flüssigkeit im Gegensatz zum Fall des Festkörpers keinerlei Fixierung durch Ruhelagen unterworfen sind, bedingt die Verzahnung benachbarter Schichten ein Auftreten von Potentialbarrieren  $W_\eta$ . Mit steigender Temperatur geht eine Zunahme des Anteils an Molekülen einher, welche befähigt sind, die Aktivierungsenergie zur Überwindung dieser Barrieren aufzubringen. Folglich bestimmt die Höhe der Potentialbarriere  $W_\eta$  die Viskosität einer Flüssigkeit. Der Faktor  $b$  im Exponenten von Gl. MRF 3.2 ist im Wesentlichen mit der Höhe der Potentialwälle und somit der Aktivierungsenergie des Platzwechsels gleichzusetzen.

### 3.1.2 Newtonsche Flüssigkeiten

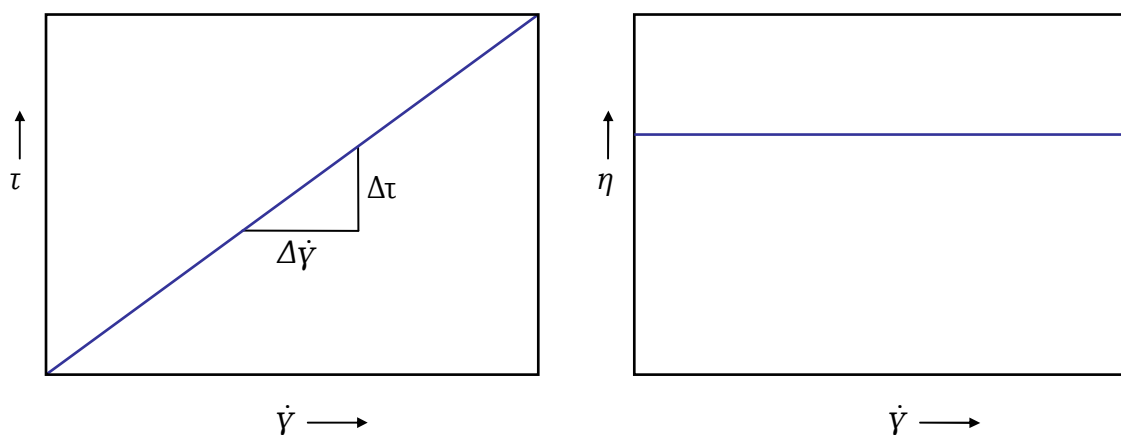


Abb. MRF 3.3: Fließkurve (links) und Viskositätskurve (rechts) eines Newtonschen Fluids

Newtonsche Flüssigkeiten werden durch eine lineare Abhängigkeit der Schubspannung von der Schergeschwindigkeit charakterisiert, wobei die dynamische Viskosität als Proportionalitätsfaktor fungiert. Dies impliziert weiterhin eine Unabhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Scherrate. Abb. MRF 3.3 zeigt jeweils die Fließkurve bzw. die Viskositätskurve eines Newtonschen Fluids.

### 3.1.3 Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten

Eine Vielzahl von Flüssigkeiten zeigt nicht-lineare Fließeigenschaften. In diesen Fällen verhält sich die dynamische Viskosität nicht länger unabhängig von den einwirkenden Scherkräften oder der Zeit. Bei diesen sog. Nicht-Newtonschen Flüssigkeiten kann eine weitere Unterscheidung in reinviskose Flüssigkeiten, plastische Stoffe sowie Materialien mit zeitabhängigen rheologischen Eigenschaften vorgenommen werden.

#### Reinviskose Flüssigkeiten

Reinviskose Flüssigkeiten zeigen eine Abhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Scherrate, nicht aber von der Zeit. Newtonsche Flüssigkeiten stellen einen Sonderfall dieser Materialklasse dar.

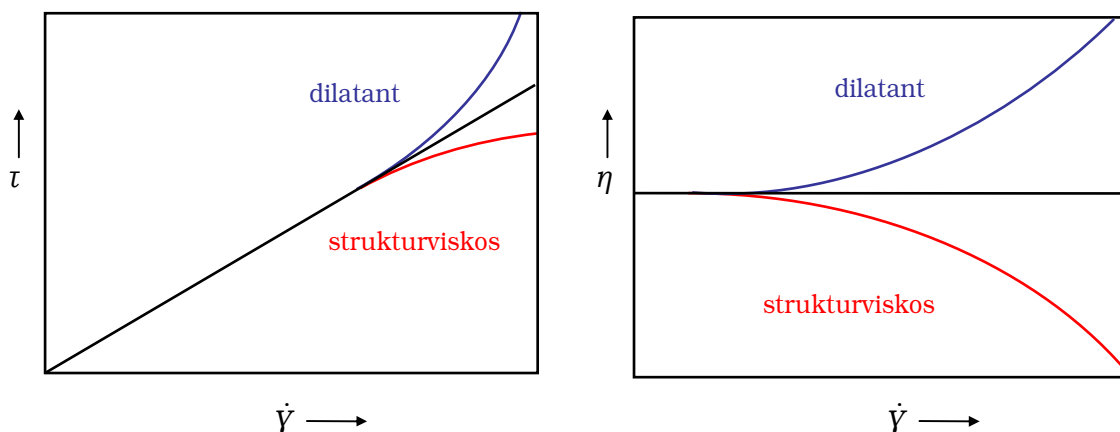


Abb. MRF 3.4: Fließkurve (links) und Fließkurve (rechts) dilatanter und strukturviskoser Flüssigkeiten

Reagiert ein Fluid auf steigende Scherraten mit einer Abnahme der dynamischen Viskosität, liegt ein strukturviskoses Material vor. Dieses Verhalten wird oftmals im Fall von Suspensionen beobachtet und auf die Fähigkeit der enthaltenen Partikel, sich mit zunehmender Scherrate in Fließrichtung auszurichten, zurückgeführt. Geht eine steigende Scherrate mit einer Zunahme

der dynamischen Viskosität einher, zeigt das Material dilatantes Verhalten. Dilatanz wird im Fall von Flüssigkeiten selten verzeichnet und tritt als Resultat von Strukturveränderungen innerhalb der Flüssigkeit auf, welche zu einer stärkeren Wechselwirkung der Teilchen untereinander führen.

### Plastische Stoffe

Das charakteristische Merkmal plastischer Flüssigkeiten ist die Existenz einer weiteren Fließgrenze. Werden derartige Materialien kleinen Scherkräften ausgesetzt, zeigen diese elastische oder viskoelastische Eigenschaften. Erst bei Erreichen einer gewissen Schubspannung wird der Übergang in ein flüssigkeitsähnliches Verhalten vollzogen. Dieser Punkt trägt die Bezeichnung Fließgrenze  $\tau_z$ .

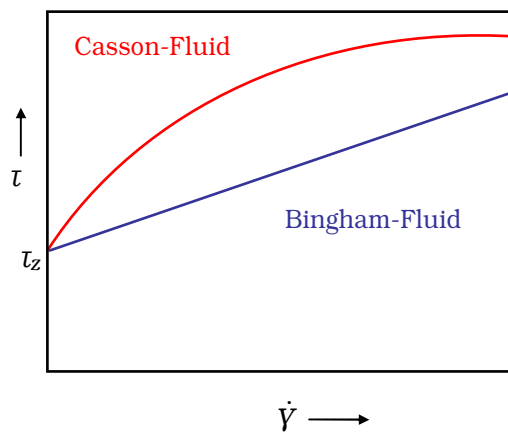


Abb. 3.5: Fließkurve eines Bingham-Fluids sowie eines Casson-Fluids

Die Gruppe der Flüssigkeiten mit plastischen Eigenschaften wird im Wesentlichen durch das Bingham-Fluid und das Casson-Fluid vertreten. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Eigenschaften nach Überschreiten der zusätzlichen Fließgrenze  $\tau_z$ . Während das Bingham-Fluid nach Übergang in den flüssigkeitsähnlichen Zustand eine lineare Abhängigkeit der Schubspannung von der Scherrate zeigt, besteht im Fall eines Casson-Fluids ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen diesen Größen.

Für den Bingham-Körper kann eine scheinbare Viskosität  $\eta^*$  definiert werden, deren Gültigkeit allerdings auf ein gegebenes Geschwindigkeitsgefälle beschränkt ist. Die scheinbare Viskosität gibt keinerlei Auskunft darüber, wie sich das Fließverhalten zu höheren oder niedrigeren Scherraten hin verändert.

$$\eta^* = \frac{d\tau}{d\left(\frac{dv}{dz}\right)} = \frac{\tau_z}{\frac{dv}{dz}} + \eta_B \quad (\text{MRF 3.5})$$

*Thixotropie und Rheopexie*

Die grundlegende Eigenschaft thixotroper und rheopexer Materialien besteht in der Zeitabhängigkeit der Fließverhaltens. Thixotropie tritt auf, wenn bei konstanter Scherung ein Abbau der Viskosität entlang einer Zeitachse verzeichnet wird. Wird die Scherbelastung ausgesetzt, gewinnen derartige Flüssigkeiten nach Ablauf einer Relaxationszeit ihre Ursprungviskosität zurück. Folglich wird die resultierende Fließkurve durch eine Hysterese gekennzeichnet. Oftmals weisen thixotrope Materialien auch eine Fließgrenze auf. Ein etabliertes Verfahren zum Implementieren thixotroper Eigenschaften in ein System beinhaltet die Beimengung von nanoskaligen Partikeln wie pyrogene Kieselsäuren oder anisotropen Materialien wie Tonmineralien. Die Wirkweise derartiger Additive beruht auf der Fähigkeit, durch interpartikuläre Wechselwirkungen dreidimensionale Strukturen temporär in einer Suspension zu etablieren, welche eine stützende Wirkung ausüben. Bei Einwirkung einer Scherbelastung kommt es zum Kollabieren dieser Strukturen. Rheopexe Flüssigkeiten zeichnen sich bei konstanter Scherrate durch einen Anstieg der Viskosität mit zunehmender Dauer der Schereinwirkung aus.

## 3.2 Grundlagen des Magnetismus

### 3.2.1 Magnetische Feldstärke stromdurchflossener Leiter

Experimentelle Befunde zeigen, dass in einem stromdurchflossenen Leiter ein Magnetfeld induziert wird, dessen Feldlinien konzentrische Kreise senkrecht zum stromdurchflossenen Leiter bilden.

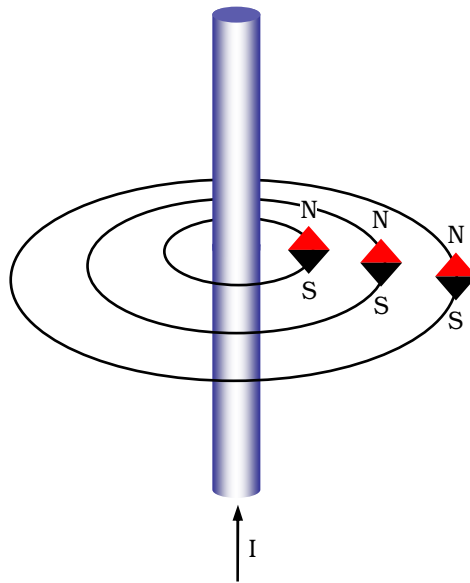


Abb. MRF 3.6: Magnetfeld eines geraden, stromdurchflossenen Leiters [72]

Die Stärke des magnetischen Feldes entlang der magnetischen Feldlinien wird durch die vektorielle Größe  $\vec{H}$  gekennzeichnet und besitzt die Einheit  $[\text{A m}^{-1}]$ . Das Integral der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$  längs einer geschlossenen Umlauflinie trägt die Bezeichnung magnetische Randspannung  $\theta$ .

$$\theta = \oint \vec{H} d\vec{s} \quad (\text{MRF 3.6})$$

Durch Kombination der magnetischen Randspannung mit der elektrischen Stromdichte  $\vec{j}$

$$\vec{j} = \frac{\vec{I}}{A} \quad (\text{MRF 3.7})$$



wird das *Durchflutungsgesetz* erhalten:

$$\theta = \oint \vec{H} d\vec{s} = \int_A \vec{j} d\vec{A} = \sum_{i=1}^n I_i \quad (\text{MRF 3.8})$$

Entlang einer geschlossenen Umlauflinie ist das Integral der magnetischen Feldstärke gleich dem gesamten durch die betrachtete Fläche fließenden Strom.

Bei Abwesenheit von Strömen durch die vom Kurvenintegral umschlossene Fläche nimmt die Stromdichte den Wert null an und es gilt somit:

$$\oint \vec{H} d\vec{s} = 0 \quad (\text{MRF 3.9})$$

Die Anwendung des Durchflutungsgesetzes gestattet die Berechnung der magnetischen Feldstärke stromführender Leiter mit beliebiger Geometrie.

### 3.2.2 Materie im Magnetfeld

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Materie und einem magnetischen Feld wird die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$  herangezogen, welche Kräfte auf andere Magnete oder stromdurchflossene Spulen ausübt. Die magnetische Flussdichte trägt die Einheit:

$$[\vec{B}] = \frac{N}{Cms^{-2}} = Vs m^{-2} = \text{Tesla} = 10^4 \text{Gauß} \quad (\text{MRF 3.10})$$

Wird Materie in ein magnetisches Feld eingebracht, resultiert eine Änderung der magnetischen Flussdichte. Der Quotient aus der magnetischen Flussdichte in Materie  $\vec{B}_m$  und der magnetischen Flussdichte in Abwesenheit von Materie  $\vec{B}_0$  trägt die Bezeichnung Permeabilitätszahl  $\mu_r$ .

$$\mu_r = \frac{|\vec{B}_m|}{|B_0|} \quad (\text{MRF 3.11})$$

Mit der Einführung der *magnetischen Feldkonstante*  $\mu_0$  als Proportionalitätsfaktor wird ein Zusammenhang zwischen der magnetischen Flussdichte und der magnetischen Feldstärke aufgezeigt.

Die Kenntnis dieser Abhängigkeit gestattet die Anwendung der im Vakuum geltenden Zusammenhänge auch in Gegenwart eines polarisierenden Mediums.

$$\vec{B} = \mu_r \vec{B}_0 + \mu_0 \mu_r \vec{H}_0 \quad (\text{MRF 3.12})$$

Die magnetische Feldkonstante nimmt folgenden Wert an:

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{mKgs}^{-2} \text{A}^{-2} \quad (\text{MRF 3.13})$$

Die Änderung der magnetischen Flussdichte in Gegenwart von Materie kennzeichnet die magnetische Polarisation  $\vec{J}$ :

$$\vec{J} = \vec{B}_m - \vec{B}_0 \quad (\text{MRF 3.14})$$

Die Kombination von Gl. MRF 3.12 mit Gl. MRF 3.13 führt zu folgendem Ausdruck:

$$\vec{J} = (\mu_r - 1) \vec{B}_0 = (\mu_r - 1) \mu_0 \vec{H}_0 \quad (\text{MRF 3.15})$$

Der Faktor  $(\mu_r - 1)$  wird definiert als magnetische Suszeptibilität  $x$ . Somit folgt aus Gl. MRF 3.15:

$$\vec{J} = x \vec{B}_0 = x \mu_0 \vec{H} \quad (\text{MRF 3.16})$$

und

$$x = \frac{|\vec{J}|}{|\vec{B}_0|} = \frac{|\vec{J}|}{\mu_0 |\vec{H}|} \quad (\text{MRF 3.17})$$

Die magnetische Suszeptibilität kann als Maß dafür interpretiert werden, wie Materie auf die Einwirkung eines äußeren magnetischen Feldes reagiert.

Der Quotient aus magnetischer Polarisation und magnetischer Feldkonstante entspricht der Magnetisierung  $\vec{M}$  eines Materials:

$$\vec{M} = \frac{\vec{J}}{\mu_0} \quad (\text{MRF 3.18})$$

Mit Ausnahme der nichtlinearen magnetischen Stoffe besteht oftmals eine Abhängigkeit zwischen der Magnetisierung  $\vec{M}$  und der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$ , wobei die *magnetische Suszeptibilität*  $x$  als entsprechender Proportionalitätsfaktor in Erscheinung tritt:

$$\vec{M} = x \vec{H} \quad (\text{MRF 3.19})$$

In diesen Fällen folgt für die magnetische Flussdichte:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \quad (\text{MRF 3.20})$$

Die Interaktion zwischen Materie und magnetischen Feldern ist als Folge der Elektronenbewegung aufzufassen, welche als bewegte Ladungsträger ein magnetisches Moment erzeugen.

Dabei sind zwei Mechanismen vorherrschend: Die Bahnbewegung induziert ein magnetisches *Bahnmoment*  $\vec{m}_l$  senkrecht zur Umlaufläche, während die Eigenrotation ein magnetisches *Spinmoment*  $\vec{m}_s$  erzeugt. Das aus der Bewegung der Atomkerne resultierende *Kernspinmoment* nimmt vernachlässigbar kleine Werte an.

Vor diesem Hintergrund ist ersichtlich, dass das spezifische Verhalten von Materie im Magnetfeld an die Elektronenstruktur des betrachteten Stoffes gekoppelt ist.

Experimentelle Befunde zeigen, dass eine Klassifizierung der Materie gemäß ihrer magnetischen Suszeptibilität vorgenommen werden kann. Dabei sind grundsätzlich zwei Gruppen von Stoffen zu unterscheiden: Liegt eine lineare Abhängigkeit zwischen magnetischer Flussdichte  $\vec{B}$  und Feldstärke  $\vec{H}$  vor, besitzt Gl. MRF 3.19 Gültigkeit. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  zeigt ein von der Feldstärke unabhängiges Verhalten. Dieser Zusammenhang gilt für Stoffe mit *diamagnetischen* und *paramagnetischen* Eigenschaften.

Charakteristisches Merkmal *ferromagnetischer* Stoffe ist ein nichtlineares magnetisches Verhalten. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  ist eine Funktion der Feldstärke  $\vec{H}$ ; Gl. MRF 3.19 verliert ihre Gültigkeit.

### *Diamagnetismus*

Diamagnetismus umfasst als Eigenschaft die gesamte Materie, unterliegt allerdings oftmals einer Maskierung durch andere magnetische Effekte und tritt dementsprechend nicht als maßgebliches magnetisches Verhalten eines Stoffes in Erscheinung.

Im Fall diamagnetischer Stoffe nimmt der Gesamtspindrehimpuls den Wert null an, folglich liegt kein permanentes magnetisches Moment vor. Wird ein diamagnetisches Material in ein äußeres Magnetfeld eingebracht, übt dieses ein Drehmoment auf das magnetische Bahnmoment  $\vec{m}_l$  aus. Infolgedessen beginnt der Vektor des magnetischen Bahnmomentes um die Richtung des applizierten Feldes zu präzedieren. Diese Kopplung der Elektronenbewegung führt zur Induktion intraatomarer Ringströme, welche ein magnetisches Moment erzeugen, dessen Vektor gemäß der Lenzschen Regel dem Vektor des äußeren Feldes entgegengerichtet ist. Aus diesem Grund nimmt die magnetische Suszeptibilität diamagnetischer Stoffe stets negative Werte an. Weiter-

hin folgt, dass Diamagnetismus temperaturunabhängig auftritt und nicht an die Existenz eines magnetischen Momentes gebunden ist.

Da die Elektronenbewegung keinerlei Reibung unterworfen ist, bleibt der induzierte Strom und somit das magnetische Moment bis zum Abschalten des äußeren Feldes erhalten.

### *Paramagnetismus*

Das Auftreten von Paramagnetismus bedingt die Existenz eines permanenten magnetischen Momentes. Diese Voraussetzung wird von Stoffen erfüllt, welche einen von Null verschiedenen Gesamtdrehimpuls oder Gesamtspin aufweisen. Infolge der Natur der chemischen Bindung nimmt die Vektorsumme der individuellen magnetischen Momente im Allgemeinen den Wert Null an. Wird dennoch ein magnetisches Moment registriert, so korreliert dieses mit der Anzahl an ungepaarten Elektronen in dem betrachteten Stoff.

Ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes nehmen die Vektoren der magnetischen Momente eine statistische Richtungsverteilung ein. Wird ein äußeres Feld angelegt, kommt es zur Ausrichtung dieser Momente in Richtung des magnetischen Feldvektors. Folglich nimmt die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe stets positive Werte an. Allerdings läuft dieser Orientierungsprozess lediglich zu einem geringen Grad ab, da die thermische Bewegung einen gegenläufigen Effekt erzeugt. Mit zunehmender Temperatur geht daher eine Abnahme des Ordnungsgrades der magnetischen Momente und somit des Betrages der magnetischen Suszeptibilität einher. Aus diesen Betrachtungen folgt, dass die magnetische Suszeptibilität paramagnetischer Stoffe eine Temperaturabhängigkeit zeigt. Diese wird durch das *Curie'schen Gesetz* beschrieben:

$$\chi_m^{para} = \frac{C}{T} \quad (\text{MRF 3.21})$$

### *Ferromagnetismus*

Ferromagnetische Stoffe zeigen das Phänomen der Spontanmagnetisierung. In Abwesenheit eines äußeren Feldes vollzieht sich innerhalb bestimmter, kleiner Bereiche eine Parallelausrichtung aller enthaltenen Spinmomente. Derartige Domänen mit parallel orientierten Spinmomenten tragen die Bezeichnung *Weiss'sche Bezirke*, welche wiederum durch die sog. *Bloch-Wände* voneinander abgegrenzt werden. Das Auftreten einer Spontanmagnetisierung bedingt die Existenz von ungepaarten Elektronen in d- oder f-Orbitalen, welche befähigt sind, mit ungepaarten Elektronen in ähnlichen Orbitalen benachbarter Atome zu koppeln. Aus quantenmechanischen Gründen unterliegen gerade die d-Elektronen von Eisen, Cobalt und Nickel derartigen Spin-

Spin-Wechselwirkungen. Darüber hinaus zeigen die seltenen Erden Gadolinium, Dysprosium und Erbium sowie einige Legierungen ferromagnetisches Verhalten.

Bei isolierter Betrachtung eines Weiss'schen Bezirkes wird eine starke resultierende Magnetisierung registriert, da sich die individuellen Momente innerhalb einer Domäne additiv verhalten. Diese wird allerdings nach außen nicht wirksam, da die magnetischen Momente der Weiss'schen Bezirke eine regellose Richtungsverteilung aufweisen und sich in ihrer Gesamtheit kompensieren.

Durch Anlegen eines Magnetfeldes wird ein Wachstum derjenigen Weiss'schen Bezirke, welche eine energetisch begünstigte Orientierung parallel zum äußeren Feld innehaben, auf Kosten der abweichend orientierten Domänen ausgelöst. Dieser Vorgang setzt sich mit zunehmender Feldstärke unter wachsender Magnetisierung des Materials fort, bis eine Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_s$  erreicht ist. An diesem Punkt haben alle Weiss'schen Bezirke die optimale Ausrichtung inne.

Diese Betrachtungen zeigen auf, dass die magnetische Suszeptibilität ferromagnetischer Stoffe große, positive Werte annehmen muss und eine Funktion der magnetischen Feldstärke darstellt. Zudem ist das Vorliegen einer Magnetisierung nicht an die Gegenwart eines magnetischen Feldes gebunden.

Die parallele Orientierung der magnetischen Momente wird mit Zunahme der Temperatur gestört und erfährt oberhalb der *Curie-Temperatur*  $T_c$  einen vollständigen Zusammenbruch. Ein Überschreiten der Curie-Temperatur geht mit einer sprunghaften Abnahme der magnetischen Suszeptibilität einher. Oberhalb der Curie-Temperatur zeigen ferromagnetische Materialien paramagnetisches Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität folgt dem *Curie-Weiss'schen Gesetz*:

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_c} \quad (\text{MRF 3.22})$$

Abb. MRF 3.7 zeigt die Abhängigkeit der Magnetisierung  $\vec{M}$  von der magnetischen Feldstärke  $\vec{H}$ . Wird ein vollkommen unmagnetisiertes ferromagnetisches Werkstück in ein Magnetfeld mit zeitlich anwachsender Feldstärke eingebracht, folgt die resultierende Magnetisierung zunächst der so genannten *Neukurve* bis Erreichen der Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_s$ . Bei Durchlaufen der Neukurve treten drei Elementarprozesse auf. In Bereich I und II erfolgt das Wachstum der Weiss'schen Bezirke, welche annähernd in Feldrichtung ausgerichtet sind, auf Kosten der abweichend orientierten Domänen. Dabei erfährt das Material eine partielle Magnetisierung. Bei schwachen Feldern (Bereich I) werden diese Wachstumsprozesse durch reversible Bloch-Wandverschiebungen verursacht, während im Fall stärkerer Felder (Bereich II) irreversible Wandverschiebungen stattfinden. Eine weitere Steigerung der magnetischen Feldstärke (Bereich III) verursacht nur noch eine geringfügige Zunahme der Magnetisierung. Dieser Bereich wird durch Drehprozesse gekennzeichnet, in deren Verlauf eine vollständige Ausrichtung der magnetischen

Momente in Richtung des applizierten Feldes erfolgt. Bei Erreichen der Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_s$  ist dieser Vorgang abgeschlossen.

Nach Abschalten des magnetischen Feldes verbleibt eine Restinduktion, welche die Bezeichnung *Remanenzmagnetisierung*  $\vec{M}_R$  trägt. Die Wiederherstellung des unmagnetisierten Zustandes erfordert die Einstellung einer gewissen Gegenfeldstärke, der so genannten *Koerzitivfeldstärke*  $-\vec{H}_C$ . Bei weiterem Aufbau des Gegenfeldes folgt eine zunehmende Magnetisierung bis zum Erreichen der Sättigungsmagnetisierung in Gegenrichtung  $-\vec{M}_s$ . Ein erneutes Ausschalten des Feldes führt wiederum zu einem Abfall der Induktion auf den Betrag der Remanenzmagnetisierung  $-\vec{M}_R$ , welche erst durch Anlegen eines Koerzitivfeldes  $\vec{H}_C$  ausgesetzt wird. Bei weiterer Erhöhung der magnetischen Feldstärke strebt die Magnetisierung der erstmalig nach Durchlaufen der Neukurve erreichten Sättigungsmagnetisierung  $\vec{M}_s$  zu. In allen anschließenden Zyklen folgt die Magnetisierung dem beschriebenen Kurvenverlauf von neuem.

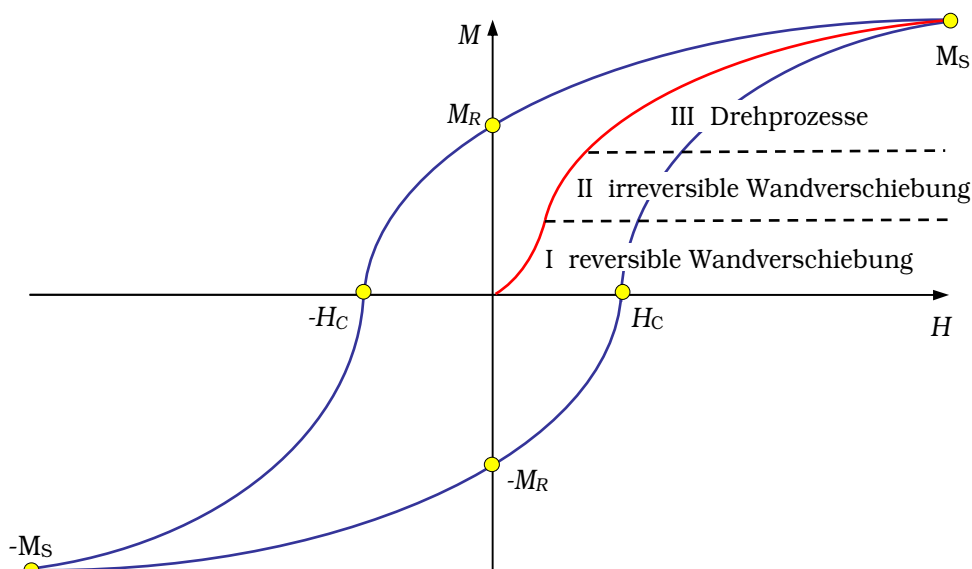


Abb. MRF 3.7: Hysteresekurve

Die von dieser so genannten *Hysteresekurve* eingeschlossene Fläche ist ein Maß für die zur Etablierung einer entgegengesetzten Magnetisierung aufzuwendenden Energie. Die Form der Hysteresekurve bestimmt die technischen Einsatzmöglichkeiten eines Materials. Ist ein Erhalt der Magnetisierung bis hin zu hohen Koerzitivfeldstärken erwünscht, z. B. im Fall von Permanentmagneten oder magnetischen Informationsträgern, wird magnetisch harten Materialien als Werkstoff der Vorzug eingeräumt. Diese zeichnen sich durch hohe Remanenz und große Koerzitivfeldstärken aus. Bedingt ein Einsatzgebiet, dass ein Werkstück sich fortwährend ändernden

Feldern ausgesetzt ist, beispielsweise bei Motoren oder Generatoren, wird auf magnetisch weiche Materialien mit schmaler Hysteresekurve zurückgegriffen.

#### *Antiferromagnetismus*

Kennzeichen antiferrimagnetischer Stoffe ist eine antiparallele Ausrichtung der Elektronenspins bei tiefen Temperaturen. Folglich zeigen derartige Materialien unter diesen Bedingungen keine oder sehr kleine Magnetisierungen. Mit steigendem Eintrag thermischer Energie brechen diese Kopplungen zunehmend auf und unterliegen oberhalb der so genannten Néel-Temperatur  $T_N$  einem vollständigen Zusammenbruch. Oberhalb der Néel-Temperatur zeigen diese Stoffe paramagnetisches Verhalten. Als typische Vertreter dieser Stoffklasse sind die Oxide MnO und FeO anzuführen.

#### *Ferrimagnetismus*

Ferrimagnetische Materialien unterscheiden sich von antiferromagnetischen Stoffen dadurch, dass die magnetischen Momente der antiparallel orientierten Untergitter nicht gleich groß sind und somit ein resultierendes magnetisches Moment verbleibt. Derartige Stoffe tragen die Bezeichnung Ferrite und gleichen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften in verschiedenen Aspekten sowohl ferromagnetischen als auch antiferromagnetischen Materialien. Beispielsweise zeigen Ferrite eine Hysterese. Das Auftreten von Ferrimagnetismus ist an spezielle Kristallstrukturen wie Spinelle und Granate gebunden.

Ferrite besitzen eine große technische Bedeutung insbesondere für magnetische Anwendungen bei hohen Frequenzen.

### 3.3 Grundlagen magnetorheologischer Flüssigkeiten

Obgleich intensive Forschungsbemühungen zur Optimierung der Materialeigenschaften ein breites Spektrum an MRF-Variationen mit unterschiedlicher Zusammensetzung hervorgebracht haben, lassen sich die wesentlichen Bestandteile einer MRF auf drei Komponenten reduzieren. Dazu zählen magnetisch polarisierbare Partikel, eine niederpermeable Trägerflüssigkeit sowie geeignete Additive zur Stabilisierung.

Ein grundlegendes Kriterium zur Charakterisierung der Leistungsfähigkeit einer MRF ist die Differenz aus übertragbarer Schubspannung im *on-state*-Modus  $\tau(B_{MRF}>0)$  und *off-state*-Modus  $\tau(B_{MRF}=0)$ . Diese wird oftmals mit dem *magnetorheologischen Effekt* gleichgesetzt.

$$\Delta\tau_{MR}(B_{MRF}) = \tau(B_{MRF}>0) - \tau(B_{MRF}=0) \quad (\text{MRF 3.23})$$

Konventionelle MRF-Formulierungen sind in der Lage, Schubspannungen von bis zu 100 kPa und darüber hinaus bis zum Erreichen der Fließgrenze zu tolerieren.

Der begrenzende Faktor für die maximal übertragbare Schubspannung ist die Sättigungsmagnetisierung der enthaltenen Partikel. Beide Größen sind durch eine quadratische Abhängigkeit miteinander verknüpft. Eisen weist mit 2,1 T die höchste Sättigungsmagnetisierung aller in elementarer Form vorliegender Stoffe auf und findet häufig in Form so genannter Carbonyleisenpartikel Eingang in kommerzielle MRF-Formulierungen. Gebräuchliche Qualitäten weisen typischerweise einen Primärpartikeldurchmesser zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$  auf und werden bis zu einem Massenanteil von 60 % eingesetzt. Derzeitig existiert auf dem Markt keine Alternative für Carbonyleisenpartikel hinsichtlich des Zielkonfliktes zwischen Kosten und magnetischen Leistungseigenschaften. Gleichwohl stellen diese nach wie vor den kostenintensivsten Bestandteil einer MRF-Formulierung dar. Experimentelle Befunde zeigen [24], dass der Einsatz bestimmter Legierungen der 3-d-Elemente noch höhere Sättigungsmagnetisierungen zugänglich macht. So weisen bestimmte Cobalt-Eisen-Legierungen Werte bis zu 2,4 T auf. Allerdings steht der hohe Preis dieser Partikel einem kommerziellen Einsatz entgegen.

Zur Gewährleistung einer Reproduzierbarkeit der magnetischen Eigenschaften sowie zur Reduktion des Energieeintrages wird der Einsatz von Materialien, welche sich durch eine geringe Koerzitivität auszeichnen, favorisiert.

Gemäß Gl. MRF 3.23 wird der magnetorheologische Effekt maximal bei einer Kombination aus hohen Schubspannungen mit Feld und geringen Viskositäten im ausgeschalteten Zustand.

Da das mechanische Verhalten magnetorheologischer Suspensionen in Abwesenheit eines Feldes in erster Näherung durch die rheologischen Eigenschaften der Trägerflüssigkeit bestimmt wird, zählt eine geringe Basisviskosität zu den wesentlichen Anforderungen an ein Trägermedium. Die Viskosität gebräuchlicher Trägerflüssigkeiten wie Mineral- und Siliconöle nimmt Werte zwischen 0,01 Pa·s und 1,0 Pa·s an.



Die Beimengung diverser Additive dient einer Stabilisierung der Suspensionen gegenüber Sedimentation und Agglomeration. Die Dichte einer konventionellen Formulierung nach der Fertigstellung ist im Bereich von  $3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  bis  $4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  angesiedelt.

### 3.4 Modelle des magnetorheologischen Effektes

Als Basis für die Modellierung der rheologischen Eigenschaften magnetorheologischer Flüssigkeiten dient gewöhnlich ein Bingham-Fluid, dessen Fließgrenze von der Stärke des applizierten magnetischen Feldes abhängt. In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl an unterschiedlichen Vorstößen unternommen, geeignete Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen Fließgrenze und magnetischen Eigenschaften der suspendierten Partikel und der Trägerflüssigkeit zu entwickeln.

Die Mehrzahl dieser Modelle geht konform in der Vorstellung, dass es unter dem Einfluss eines Magnetfeldes zur Ausbildung von kettenförmigen Strukturen kommt. Diese zeichnen sich durch eine gewisse mechanische Belastbarkeit aus, welche sich im Pre-Yield-Bereich durch eine Zunahme des Schubmoduls bzw. der Fließgrenze sowie im Post-Yield-Bereich durch eine erhöhte Viskosität manifestiert. Ein Nachweis der tatsächlichen Existenz derartiger Kettenstrukturen wurde bereits mehrfach anhand von Untersuchungen an Modellsuspensionen erbracht [11]

Eine Vielzahl dieser Modelle führt die Ausbildung der Kettenstrukturen auf magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen einer Kette und mehreren parallel angeordneten Ketten zurück [73, 74, 75]. Die Modellierung dieser Wechselwirkungen gestattet eine Berechnung der Rückstellkraft, welche eine Teilchenkette einer Deformation entgegensetzt. Entsprechende Arbeiten zeigen eine quadratische Abhängigkeit des Deformationswinkels von der magnetischen Feldstärke auf [75]. Das Maximum der Rückstellkraft in Abhängigkeit vom Deformationswinkel markiert die Fließgrenze.

Die grundlegenden Modelle der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen weisen eine deutliche Schwäche hinsichtlich der Abbildbarkeit der tatsächlichen Stärke der kettenförmigen Strukturen auf. Dabei wird ein Versagen begünstigt, wenn die suspendierten Teilchen eine gegenüber der Basisflüssigkeit um mehrere Größenordnungen erhöhte Permeabilität zeigen.

Vor diesem Hintergrund führten BOSSIS et al. ein Modell ein, welches über die Betrachtung einer Zwei-Teilchen-Wechselwirkung hinausgehend auch Multipolmomente höherer Ordnung, sowie magnetostatische Kräfte, welche auf einzelne in der Kette bewegliche Teilchen wirken, berücksichtigt.

Ausgangspunkt eines alternativen Ansatzes, dem sog. Kontinuumsmodell, bildet die Interpretation der MRF als makroskopischen Körper, welcher einer asymmetrischen mechanischen Spannung ausgesetzt ist [76]. Dabei finden lediglich die geometrischen Eigenschaften der Kettenstrukturen, nicht jedoch die interpartikulär infolge der Teilchenbewegung auftretenden Kräfte, Berücksichtigung.

Ein Vergleich der auf Basis des Multipolmodells berechneten Fließgrenzen bzw. Deformationswinkel, bei denen es zum mechanischen Versagen der Ketten kommt, mit den Resultaten, die aus dem Kontinuumsansatz erhalten werden, offenbart eine deutliche Diskrepanz dieser Werte. Diese beruht im Wesentlichen auf dem Sachverhalt, dass die interpartikulär wirkenden Kräfte

im Fall des Multipolmodells berücksichtigt werden, jedoch keinen Eingang in das Kontinuumsmodell finden.

Die experimentell ermittelten Fließgrenzen fallen stets geringer aus als die gemäß dem Multipolansatz erhaltenen Resultate. Diese Beobachtung wird als Folge einer unzureichenden Berücksichtigung der nicht-linearen magnetischen Eigenschaften der suspendierten Teilchen gedeutet. Diese Erkenntnis wurde von JOLLY et al. [77] als Anlass zur Entwicklung eines erweiterten Dipol-Dipol-Modells genommen, welches die Verteilung der magnetischen Flussdichte innerhalb der Partikel sowie Sättigungseffekte miteinbezieht. Dabei ist zu beachten, dass dieses Modell einen semi-empirischen Charakter innehat und einer Anpassung an die experimentellen Daten durch Ermittlung eines Faktors bedarf. Zur Herstellung einer Beziehung zwischen der Schubspannung der kettenförmigen Strukturen und der magnetischen Flussdichte bedienen sich JOLLY et al. [77] der Annahme, dass die rheologischen Eigenschaften der MRF der Summe aus den viskoelastischen Eigenschaften der Suspension ohne Feld und den plastisch-elastischen Eigenschaften, welche durch die interpartikulär auftretende magnetischen Kräfte eingebracht werden, entspricht. Weiterhin wird vereinfachend vorausgesetzt, dass die Partikel als homogene Kugeln vorliegen, welche als identische induzierte Dipole beschrieben werden können und die auftretenden quasi-statischen Scherspannungen und damit einhergehenden Beanspruchungen eine gleichförmige Verteilung über die Länge einer Kette aufweisen.

Unter Einfluss eines Magnetfeldes erfahren die suspendierten Teilchen eine Polarisation und weisen nunmehr ein magnetisches Moment  $\vec{m}$  auf. Die Wechselwirkungsenergie  $E_{12}$  zweier Dipole durchläuft ein Minimum, wenn die magnetischen Momente parallel zum äußeren Feld ausgerichtet sind. In der Folge bilden die Partikel kettenförmige Strukturen entlang der magnetischen Feldlinien. Abb. MRF 3.8 zeigt die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole im Magnetfeld.

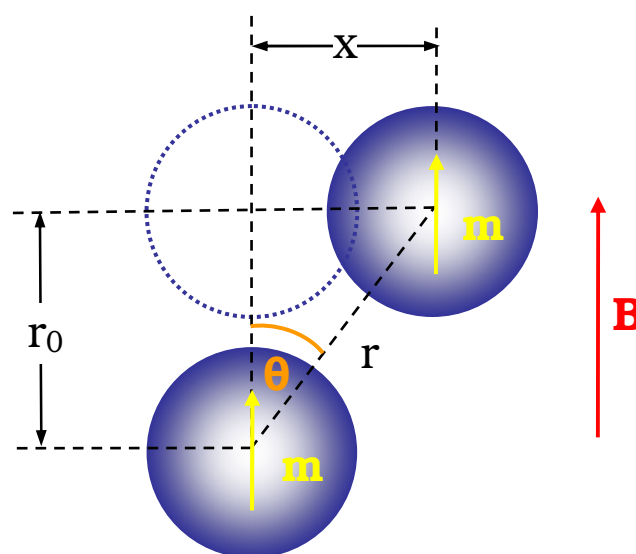


Abb. MRF 3.8: Wechselwirkung zweier Dipole im Magnetfeld [77]

Gemäß ROSENZWEIG [78] entspricht die Wechselwirkungsenergie zweier Dipole gleicher Stärke und Orientierung unter Berücksichtigung von  $\mu_1$  als Permeabilität des Trägermediums folgendem Term:

$$E_{12} = \frac{|m|^2 (1 - 3 \cos^2 \theta)}{4\pi\mu_1\mu_0|r|^3} \quad (\text{MRF 3.8})$$

$$E_{12} = \frac{|m|^2 (1 - 3 \frac{r_0^2}{r_0^2 + x^2})}{4\pi\mu_1\mu_0 (r_0^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{MRF 3.9})$$

Die Definition einer skalaren Scherung  $\epsilon$

$$\epsilon = \frac{x}{r_0} \quad (\text{MRF 3.10})$$

gestattet die Modifikation von MRF 3.9 zu folgendem Ausdruck:

$$E_{12} = \frac{(\epsilon^2 - 2)|m|^2}{4\pi\mu_1\mu_0 r_0^3 (\epsilon^2 + 1)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{MRF 3.11})$$

Unter der Voraussetzung, dass die Partikel in Form langer Ketten angeordnet sind sowie unter Ausschluss von Multipolwechselwirkungen erfolgt die Berechnung der Energiedichte  $U$  durch Multiplikation der Wechselwirkungsenergie  $E_{12}$  mit der absoluten Anzahl der Teilchen und Division durch das Gesamtvolumen zu:

$$U = \frac{3\phi(\epsilon^2 - 2)|m|^2}{2\pi^2\mu_1\mu_0 d^3 r_0^3 (1 + \epsilon^2)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{MRF 3.12})$$

Dabei entspricht  $\phi$  dem Volumenanteil an Partikeln in der Suspension und  $d$  dem Partikeldurchmesser.

Zur Berechnung der durch Anlegen eines Magnetfeldes erzeugten Schubspannung  $\tau$  erfolgt die Ableitung der Energiedichte  $U$  nach der skalaren Scherung  $\epsilon$  gemäß:

$$\tau = \frac{\partial}{\partial \epsilon} U = \frac{9\phi\epsilon(4 - \epsilon^2)|m|^2}{2\pi^2\mu_1\mu_0 d^3 r_0^3 (1 + \epsilon^2)^{\frac{5}{2}}} \quad (\text{MRF 3.13})$$

Die mittlere Partikelpolarisation  $J_p$  entspricht dem Quotient aus dem Betrag des Dipolmomentes und Partikelvolumen  $V_p$ :

$$J_p = \frac{|m|}{V_p} \quad (\text{MRF 3.14})$$

Aus Kombination von MRF 3.13 und MRF 3.14 folgt für die Schubspannung:

$$\tau = \frac{\phi \in (4 - \epsilon^2) J_p^2 d^3}{8 \mu_1 \mu_0 r_0^3 (1 + \epsilon^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{MRF 3.15})$$

MRF 3.15 zeigt die quadratische Abhängigkeit zwischen Schubspannung und magnetischer Polarisation auf.

Das Maximum der Funktion  $\tau(\epsilon)$  entspricht der Fließgrenze.

$$\frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} = \frac{\phi(4\epsilon - 4 - 27\epsilon^2 + 4)J_p^2 d^3}{8\mu_1 \mu_0 r_0^3 (1 + \epsilon^2)^{\frac{3}{2}}} = 0 \quad (\text{MRF 3.16})$$

Die durch Anlegen eines Magnetfeldes induzierbare Spannung wird durch die Sättigungspolarisation der eingesetzten Partikel limitiert. Die maximale Schubspannung wird für  $J_p = J_s$  erhalten.

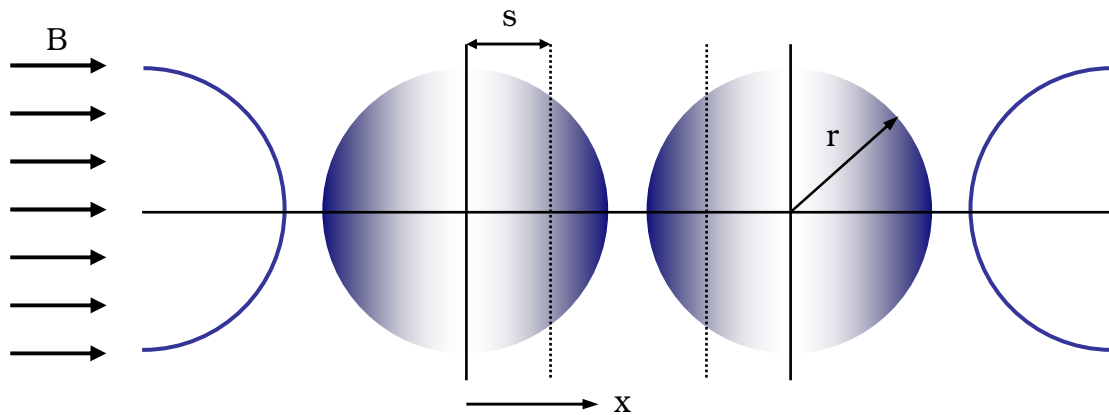


Abb. MRF 3.9: Erweitertes Dipol-Dipol-Modell unter Berücksichtigung der Partikelpolarisation gemäß JOLLY et al. [77]

Bei der Entwicklung ihres erweiterten Dipol-Dipol-Modells tragen JOLLY et al [77] der Tatsache Rechnung, dass sich die magnetische Polarisation der Partikel in einer MRF sowohl einer direkten Messung als auch einer akzeptablen theoretischen Beschreibung entzieht. Um dennoch eine Modellierung der Partikelpolarisation in Abhängigkeit von der Feldstärke zu ermöglichen, wird eine Verknüpfung dieser Größe mit der durchschnittlichen magnetische Flussdichte generiert, welche einer Messung problemlos zugänglich ist. Dieser Ansatz basiert auf der Vorstellung, dass bei kleinen Feldern an den Berührungspunkten der Partikel Bereiche magnetischer Sättigung

entstehen, welche sich mit zunehmender Feldstärke gemäß Abb. MRF 3.9 weiter in Richtung des Partikelzentrums fortpflanzen.

Folgende Abhängigkeit besteht zwischen der magnetischen Flussdichte und der magnetischen Feldstärke:

$$\mu_0 H = B - \langle J_f \rangle \quad (\text{MRF 3.17})$$

$\langle J_f \rangle$  bezeichnet die mittlere Polarisationsdichte der Suspension. Unter der Prämisse, dass die relative Permeabilität  $\mu_m$  der Matrix den Wert 1 annimmt, beschränkt sich die Polarisation ausschließlich auf die Partikel. Für die mittlere Polarisation der Partikel  $\langle J_p \rangle$  gilt dementsprechend:

$$\mu_0 H = B - \phi \langle J_p \rangle \quad (\text{MRF 3.18})$$

Der folgende Ausdruck beschreibt die mittlere magnetische Polarisation als Funktion der magnetischen Polarisationsdichte  $J_x$  innerhalb des ungesättigten Bereichs im Abstand  $x$  von der Teilchenmitte sowie der Sättigungspolarisation  $J_s$ :

$$\langle J_p \rangle = \frac{1}{\frac{2}{3}\pi r^3} \left( \int_0^s J_x \pi(r^2 - x^2) dx + \int_s^r J_s \pi(r^2 - x^2) dx \right) \quad (\text{MRF 3.19})$$

Eine mögliche Darstellung von  $J_x$  ist in MRF 3.20 gegeben:

$$J_x = \frac{(r^2 - s^2)}{(r^2 - x^2)} B_s \quad (\text{MRF 3.20})$$

Wird der magnetische Widerstand der magnetisch ungesättigten Bereiche der Partikel gegenüber dem magnetisch gesättigten Anteil als vernachlässigbar gering erachtet, gilt annähernd:

$$B_s \approx J_s + \mu_0 H \quad (\text{MRF 3.21})$$

Aus der Kombination von MRF 3.18 und MRF 3.19 mit MRF 3.21 resultiert somit:

$$\mu_0 H = B - \frac{3}{r^3} \left( (J_s + \mu_0 H) \int_0^s (r^2 - s^2) dx + J_s \int_s^r (r^2 - x^2) dx \right) \quad (\text{MRF 3.22})$$

Nach Integration folgt für die mittlere Polarisationsdichte:

$$\langle J_p \rangle = \frac{\frac{3}{2}a^3 B + (1-a^3)J_s}{1 + \frac{3}{2}\phi a^3} \quad (\text{MRF 3.23})$$

Dabei dient  $a=s/r$  als Maß für die Ausdehnung der magnetischen Sättigung innerhalb der Partikel.

Bei geringen Feldstärken gilt:

$$a \approx 1 \quad (\text{MRF 3.24})$$

$$\langle J_p \rangle = \frac{B}{\frac{2}{3} + \phi} \quad (\text{MRF 3.25})$$

Unter Berücksichtigung von MRF 3.15 folgt eine quadratische Abhängigkeit der Schubspannung von der magnetischen Flussdichte für geringe Feldstärken:

$$\tau \sim B^2 \quad (\text{MRF 3.26})$$

Mit zunehmender Feldstärke geht ein Wachstum der gesättigten Bereiche auf Kosten der ungesättigten Bereiche einher. Im Zustand vollständiger Sättigung gilt unter Berücksichtigung von MRF 3.24:

$$a = 0 \quad (\text{MRF 3.27})$$

$$\tau \sim J_s^2 \quad (\text{MRF 3.27})$$

Der limitierende Faktor hinsichtlich der maximal übertragbaren Schubspannung ist die Sättigungspolarisation der Partikel.

### 3.5 Betriebsmodi

Die Implementierung des magnetorheologischen Effektes in die Anwendungstechnik wird in Abhängigkeit von der Zielapplikation in Form von drei unterschiedlichen Betriebsmodi realisiert.

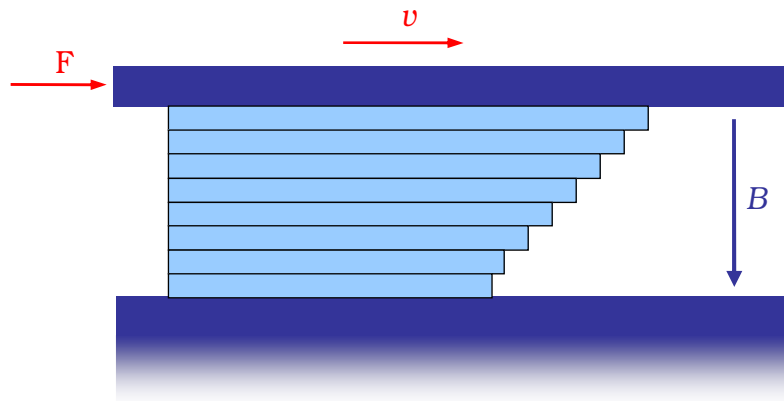


Abb. MRF 3.10: Schermodus

Im Schermodus befindet sich die MRF in einem Spalt zwischen zwei parallel angeordneten Platten, welche mit der Geschwindigkeit  $v$  gegeneinander geschert werden. Entlang der Flächennormalen wird ein Magnetfeld appliziert, dessen Stärke die zwischen den Platten übertragene Kraft bestimmt.

Dieses Wirkprinzip findet bevorzugt in Kupplungen, Bremsen und Dämpfungssystemen für kleine Schwingungsamplituden Anwendung [24].

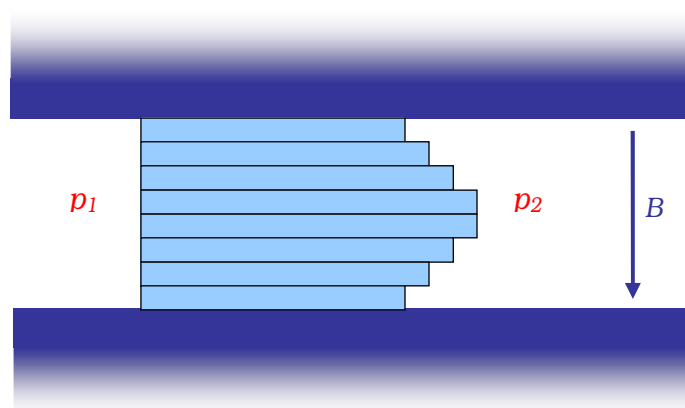


Abb. MRF 3.11: Strömungsmodus



Im Strömungsmodus fließt die MRF durch einen Spalt in der magnetischen Flussführung. In diesem Fall korreliert der Druckabfall über dem Spalt mit der Stärke des magnetischen Feldes. Dieses Wirkprinzip eignet sich speziell für eine Integration in Motorlager sowie zumeist semiaktive Stoß- und Schwingungsdämpfer [24].

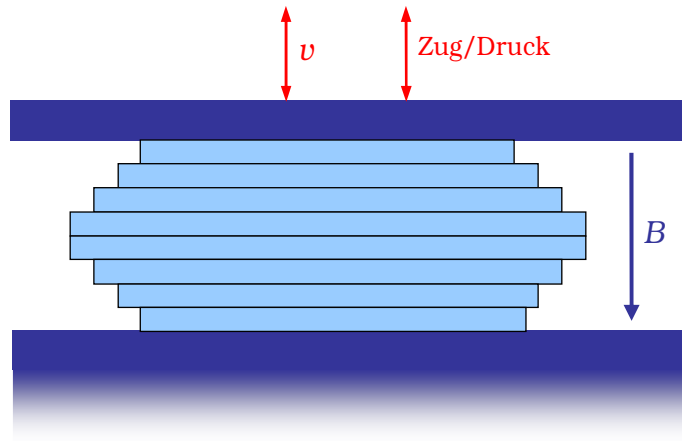


Abb. MRF 3.12: Quetschmodus

Im Quetschmodus wird die MRF in einen Spalt zwischen zwei planparallelen Platten mit veränderlichem Abstand eingebracht. Entlang der Flächennormale wird ein Magnetfeld angelegt, welches eine Regelung der Normalkraft zulässt. Typisches Einsatzgebiet sind Dämpfungssysteme mit hohen Dämpfungskräften bei geringen Schwingungsamplituden [24].

# 4 Konzept der Versuchsreihen

## 4.1 Zielstellung

Obgleich eine Kommerzialisierung von MRF-basierter Technologie bereits partiell realisiert wurde, existiert gegenwärtig noch eine Reihe von Zielkonflikten in den Materialeigenschaften, welche die Entwickler nach wie vor vor große Herausforderungen stellt. Diese wurden in Kapitel 2 ausführlich beschrieben.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die gezielte Organofunktionalisierung der Eisenpartikel als alternative Strategie zur Optimierung der Materialeigenschaften von MRFs geprüft werden. Zu diesem Zweck erfolgt die Immobilisierung von ausgewählten, an die jeweilige Trägerflüssigkeit angepassten organischen Molekülen bzw. Polymeren auf der Partikeloberfläche. Im Allgemeinen wird als Folge einer derartigen Modifikation ein Optimierungspotential hinsichtlich folgender Aspekte erwartet:

- Die Belegung der Oberfläche mit hydrophoben Reagenzien soll den Kontakt mit korrosiven Medien reduzieren und infolgedessen die Anfälligkeit der Eisenpartikel für oxidative Prozesse vermindern.
- Die Oberflächenfunktionalisierung soll die im unfunktionalisierten Zustand auftretenden interpartikulären Wechselwirkungen in Form von dispersiven Kräften oder Wasserstoffbrücken minimieren, um die Stabilität gegenüber Agglomeration zu erhöhen.
- Durch die Modifikation sollen gezielt Funktionalitäten eingeführt werden, welche den Aufbau von schwachen interpartikulären Netzwerken fördern, um die Suspension gegenüber Sedimentation zu stabilisieren.

Da die Modifikation der Partikeloberfläche im Gegensatz zu den konventionellen Methoden zur Materialoptimierung keinen Eingriff in die rheologischen Eigenschaften des Gesamtsystems darstellt, erscheint insbesondere eine Aushebelung der Zielkonflikte zwischen Sedimentationsstabilität, Agglomerationsstabilität und Korrosionsbeständigkeit gegenüber einer geringen off-state-Viskosität möglich.

## 4.2 Konzeptionisierung der Versuchsreihen

Die Prüfung der Organofunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln unter Verwendung von Silicium(VI)-chlorid als Kupplungsreagenz als alternative Strategie zur Optimierung der Materialeigenschaften von MRFs erfolgt im Rahmen von drei abgeschlossenen Versuchssequenzen:

Da die Eignung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz bislang lediglich im Fall oxidischer Substrate nachgewiesen wurde [79, 80], besitzt Kap. 5 den Charakter einer Machbarkeitsstudie. Im Rahmen dieser Versuchssequenz soll die Übertragbarkeit dieser Methode auf Carbonyleisenpartikel anhand eines Modellsystems getestet werden.

Aufgrund der Tatsache, dass Carbonyleisenpartikel im Vergleich zu oxidischen Materialien eine weitaus geringere Dichte an oberflächlichen Hydroxygruppen aufweisen, ist in der Folge ein unbefriedigender Bedeckungsgrad zu erwarten. Vor diesem Hintergrund richtet sich der Focus dieser Versuchsreihe auf die Ermittlung von Methoden zur gezielten Optimierung des Bedeckungsgrades durch eine geeignete Aktivierung der Partikeloberfläche. Die experimentellen Arbeiten werden zunächst auf die Herstellung geringer Produktmengen beschränkt. Weiterhin wird auf die Durchführung von magnetischen Messungen in diesem Stadium vollständig verzichtet.

Basierend auf den in Kap. 5 erworbenen Erkenntnissen werden in Kap. 6 erstmalig oberflächenmodifizierte Carbonyleisenpartikel hinsichtlich einer Anwendbarkeit in einer magnetorheologischen Flüssigkeit getestet. Zu diesem Zweck wird der Einfluss der Funktionalisierung auf die wesentlichen Materialeigenschaften einer MRF (off-state-Viskosität, Sedimentationsstabilität, Schubspannung im Magnetfeld) exemplarisch anhand eines Produktes ermittelt. Dabei steht zunächst ein Ausloten des Leistungsniveaus dieser neuartigen Strategie in Relation zu konventionellen Methoden im Vordergrund. Weiterhin sollen Ansatzpunkte aufgezeigt werden, auf welche Weise das Potential der Silicium(IV)-chlorid-Methode zur Auflösung der in magnetorheologischen Systemen auftretenden Zielkonflikte optimal ausgeschöpft werden kann.

Aufbauend auf den in Kap. 6 gezogenen Schlussfolgerungen wird in Kap. 7 eine Synthesesequenz zur gezielten Immobilisierung verschiedenartiger Reagenzien auf der Partikeloberfläche, welche sich im Wesentlichen durch ihre Polarität unterscheiden, entworfen. Vor dem Hintergrund, dass eine Einflussnahme durch die Oberflächenmodifikation der enthaltenen Partikel auf die Materialeigenschaften einer MRF stets an eine Wechselwirkung mit der Trägerflüssigkeit gebunden ist, beinhaltet diese Sequenz eine Testmatrix mit verschiedenartigen Trägerflüssigkeiten unterschiedlicher Polarität.

# 5 Oberflächenfunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln

## 5.1 Ziel

Im Focus der vorliegenden Versuchssequenz steht die Prüfung der Möglichkeit, durch den Einsatz von Silicium(IV)chlorid als Kupplungsreagenz organische Moleküle auf der Oberfläche von Carbonyleisenpartikeln zu verankern. Diese Methode wurde bislang ausschließlich zur Organofunktionalisierung oxidischer Stoffe erfolgreich eingesetzt [79, 80].

Die im Folgenden beschriebenen Experimente sind im Wesentlichen auf drei Ziele ausgerichtet:

1. Verschiedene Strategien zur Aktivierung der Partikeloberfläche sollen hinsichtlich ihrer Eignung zur Erhöhung des Bedeckungsgrades anhand eines Modellsystems geprüft werden.
2. Mit Hilfe analytischer Methoden gilt es auszuschließen, dass der Kontakt zu Silicium(IV)-chlorid eine Korrosion der Carbonyleisenpartikel hervorruft, welche mit Einbußen in der magnetischen Leistungsfähigkeit einherginge.
3. Einfache Suspensionstests sollen einen qualitativen Eindruck hinsichtlich der Beständigkeit der modifizierten Partikel gegenüber Sedimentation und Korrosion vermitteln.

### 5.1.1 Strategien zur Optimierung des Bedeckungsgrades

Die Fähigkeit von Silicium(IV)-chlorid, in der Funktion als Kupplungsreagenz organische Moleküle auf anorganischen Stoffen zu immobilisieren, bedingt das Vorhandensein einer Oxidschicht und somit von Hydroxygruppen auf der Oberfläche der anorganischen Komponente.

Da davon auszugehen ist, dass die Dichte an oberflächlichen Hydroxygruppen im Fall der Carbonyleisenpartikel sehr gering ausfällt, ist lediglich ein kleiner resultierender Bedeckungsgrad zu erwarten. In der Folge wären in der magnetorheologischen Formulierung nur unwesentliche Effekte zu beobachten.

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, zunächst anhand geringer Substanzmengen Strategien zur Erhöhung der Dichte an reaktiven Zentren zu entwickeln und nachfolgend, basierend auf den erworbenen Erkenntnissen, größere Produktmengen entsprechend des optimierten Verfahrens herzustellen.

Zu diesem Zweck werden folgende Methoden getestet:

1. Aktivierung der Partikeloberfläche durch Anätzen mit Säuren und Basen sowie oxidierenden Reagenzien vor der Funktionalisierungsreaktion
2. Reaktionskaskade (vgl. Kapitel 3.3.4, Einleitung): wiederholte Durchführung der Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse gemäß Abb. MRF 3.13

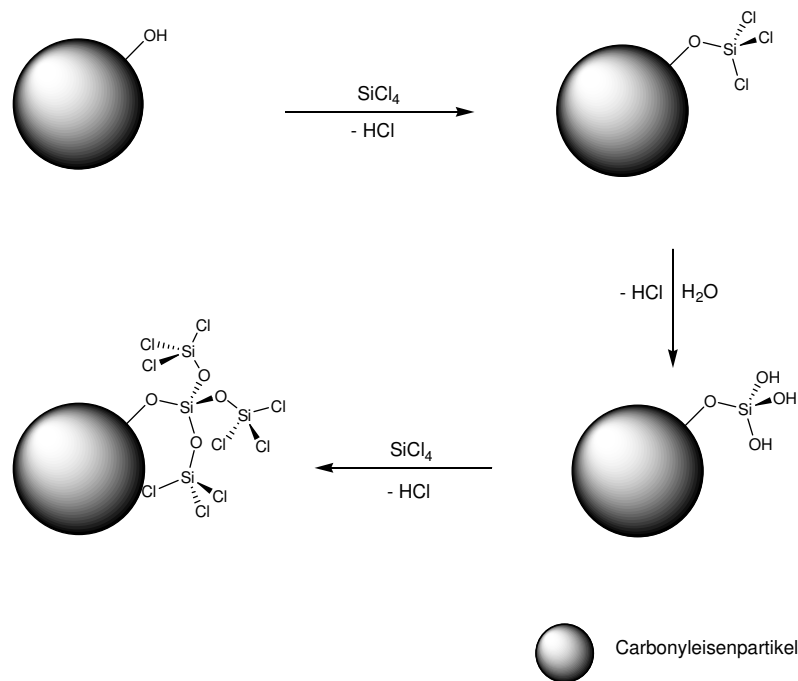


Abb. MRF 5.1: Erhöhung der Dichte der reaktiven Zentren auf der Partikeloberfläche

3. Partielle Hydrolyse (vgl. Kapitel 3.3.3): Umsetzung mit Silicium(IV)chlorid in Gegenwart geringer Spuren an Wasser gemäß Abb. MRF 3.14

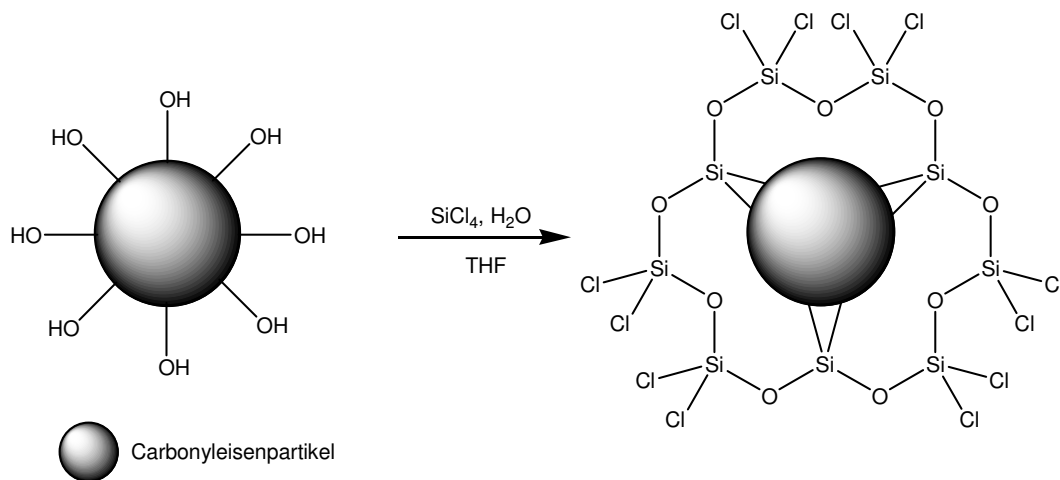
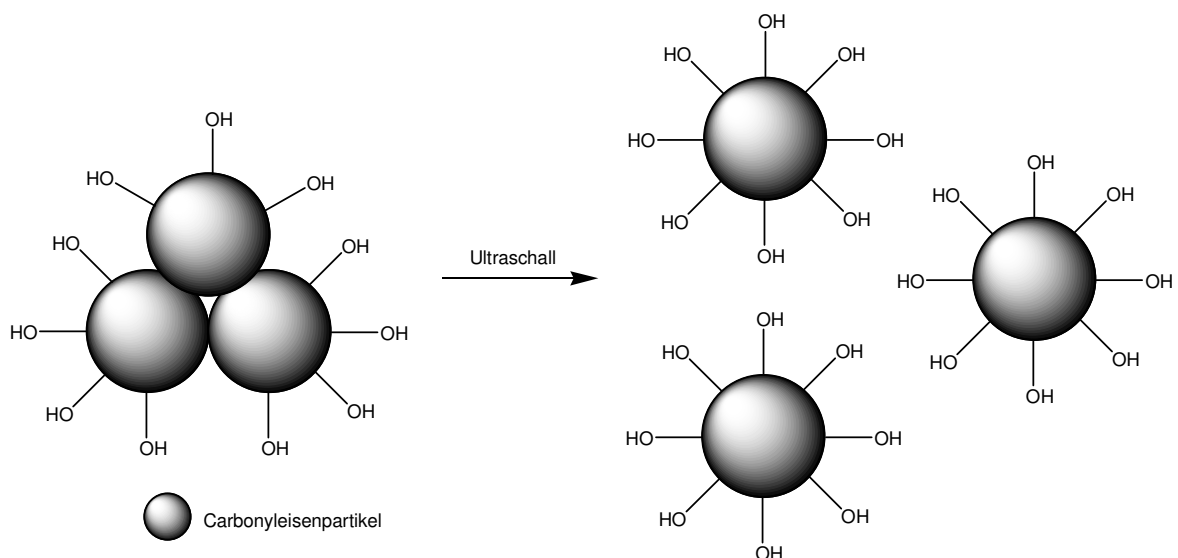


Abb. MRF 5.2: Partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids zur Erhöhung der Hydroxygruppendichte

4. Ultraschall: Eine die Funktionalisierungsreaktion begleitende Behandlung der Füllstoffpartikel mit Ultraschall führt im Idealfall zu einer temporären Zerstörung von Agglomeraten, so dass zuvor nicht zugängliche Teile der Partikeloberfläche nunmehr für eine Modifikation zur Verfügung stehen.



MRF 5.3: Beeinflussung der Größe der einer Funktionalisierung zugänglichen Oberfläche durch Ultraschall

## 5.1.2 Modellsystem

Um allgemeingültige Aussagen hinsichtlich der Resultate zu ermöglichen, sollte das zur Funktionalisierung eingesetzte Material repräsentativ für magnetisch polarisierbare Partikel in kommerziellen Anwendungen stehen. Diese Anforderung wird von den Carbonyleisenpartikeln EL<sup>®</sup> der Fa. BASF (CEP EL) erfüllt. Diese weisen einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 7  $\mu\text{m}$  auf.

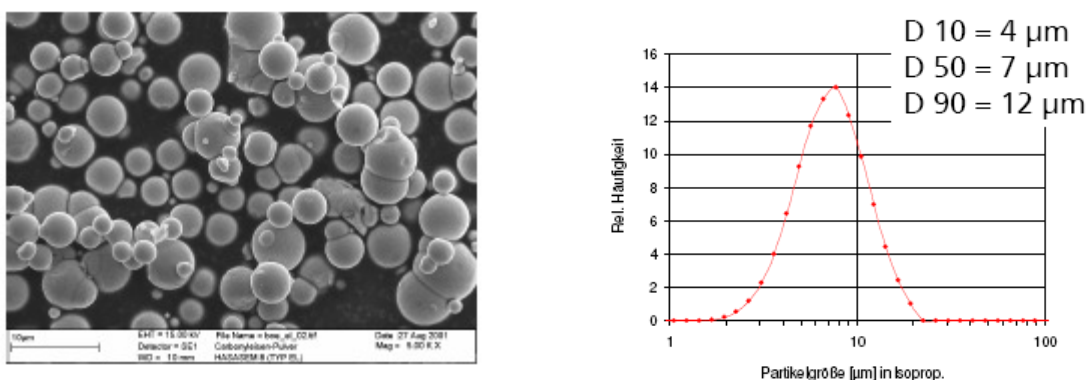


Abb. MRF 5.1: Carbonyleisenpartikel EL: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (links); Partikelgrößenverteilung aus dynamischer Lichtstreuung (rechts) [1]

Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der erhaltenen Analysendaten wird die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Methode zur Erhöhung des Bedeckungsgrades anhand eines Modellsystems ermittelt. Dazu wird eine allgemein gültige Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, welche die Grundlage für alle durchgeführten Funktionalisierungsreaktionen bildet. Im Rahmen dieser Sequenz erfolgt bei allen Umsetzungen die Funktionalisierung mit n-Octanol unter Verwendung von Siliciumtetrachlorid als Kupplungsreagenz gemäß Abb. MRF 3.14.

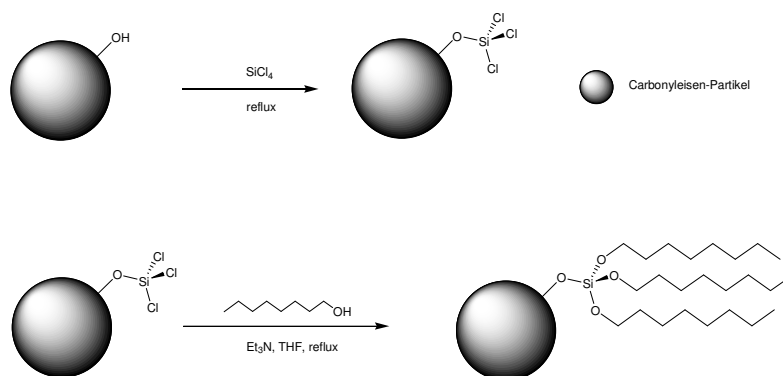


Abb. MRF 3.14: Modellsystem zur reproduzierbaren Bestimmung des Bedeckungsgrades

Obgleich vor dem Hintergrund einer Kompatibilitätsverbesserung mit den Trägerflüssigkeiten in den nachfolgenden Versuchsreihen eine Funktionalisierung mit speziell modifizierten Polymeren vorgesehen ist, wird n-Octanol im Rahmen dieser Modellversuche der Vorzug eingeräumt. Diese Verbindung besitzt im Gegensatz zu den höhermolekularen Zielverbindungen die Eigenschaft, im physisorbierten Zustand im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) entfernbar zu sein, so dass bei einer nachfolgenden Kohlenstoffanalyse nur chemisorbiertes Material detektiert wird.

Auf diese Weise wird eine selektive Erfassung der tatsächlich kovalent auf der Oberfläche gebundenen Moleküle gewährleistet.

Zusätzlich zu den im Rahmen der Modellsystems vorgesehenen Synthesesequenzen soll der Einfluss einer Verdopplung der Kettenlänge des verankerten Rests auf die Produkteigenschaften geprüft werden. Dabei werden insbesondere die Kriterien Sedimentationsstabilität und Korrosionsbeständigkeit berücksichtigt. Zu diesem Zweck erfolgt die Immobilisierung eines  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffrestes auf der Partikeloberfläche durch Umsetzung mit Hexadecanol gemäß der oben formulierten allgemeinen Arbeitsvorschrift.

Bei der Immobilisierung von Sauerstoffnucleophilen unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz erfolgt die Anbindung an die Partikeloberfläche stets über eine C-O-Si-Gruppierung. Diese unterliegt in Abhängigkeit von der Struktur des immobilisierten Moleküls und der Art des umgebenden Mediums im Laufe der Zeit einer Hydrolyse. Die Substitution dieses Strukturelements durch eine Si-C-Bindung sollte das genannte Problem beseitigen und somit zu einer Verbesserung der Langzeitstabilität beitragen. Die Etablierung einer Si-C-Bindung wird durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nucleophilen, in diesem Fall n-Butyllithium, realisiert.

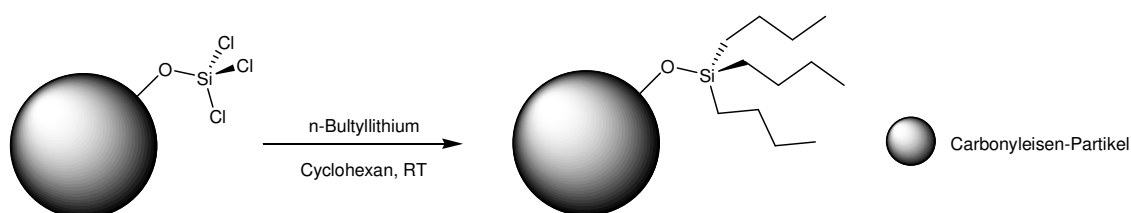


Abb. MRF 3.15: Etablierung einer Si-C-Bindung durch Einsatz von n-Butyllithium als Nucleophil



## 5.2 Aspekte der Analytik

### 5.2.1 Kohlenstoffanalyse

Die Ermittlung des Massenanteils an Kohlenstoff  $w_C$  erfolgt durch Verbrennung des Analyten bei 1350 °C im Sauerstoffstrom und nachfolgende quantitative Erfassung des resultierenden Kohlenstoffdioxids mittels Infrarotspektrometrie. Diese Methode gestattet eine selektive Erfassung des auf der Oberfläche in Form von organischem Material gebundenen Kohlenstoffs ohne Berücksichtigung des Bulkmaterials.

Zur Entfernung von physisorbiertem nucleophilen Reagenz sowie von Lösungsmittelresten geht jeder Analyse eine Entgasung der Probe im Feinvakuum ( $10^{-2}$  mbar) für die Dauer von acht Stunden sowie anschließend im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) für die Dauer von vier Stunden voraus. Auf diese Weise wird eine selektive Detektion des chemisorbierten Materials ohne Berücksichtigung von physisorbiertem Reagenz gewährleistet.

Bei allen Daten der Kohlenstoffanalyse handelt es sich um das arithmetische Mittel einer Dreifachbestimmung.

### 5.2.2 Röntgendiffraktometrie

Im Verlauf der Funktionalisierungsreaktion mit Silicium(IV)chlorid kommt es zur Abspaltung von Chlorwasserstoff als Nebenprodukt. Vor diesem Hintergrund ist eine Korrosion der Carbonyleisenpartikel nicht auszuschließen. Auch die Aktivierung der Partikeloberfläche durch eine Behandlung mit Säuren und Basen geht unter Umständen mit einer Oxidation des Metalls einher. Da das Material infolgedessen seine für die angestrebte Applikation essentiellen intrinsischen Eigenschaften einbüßte, soll das Vorliegen der metallischen Phase mittels Röntgenbeugung gesichert werden.

Die röntgenographische Analyse wird dabei auf solche Produkte beschränkt, welche im Verlauf der Umsetzung einem Farbwechsel oder einer Änderung der Morphologie unterliegen.

### 5.2.3 Dispersionsverhalten

Unbehandeltes Carbonyleisenpulver zeigt aufgrund der auf der Oberfläche befindlichen Hydroxygruppen tendenziell hydrophile Eigenschaften, während das modifizierte Produkt infolge der Substitution der Hydroxygruppen durch Kohlenwasserstoffreste hydrophobe Eigenschaften annimmt.

Die Untersuchung des Dispersionsverhaltens des umgesetzten Materials in dem Zweiphasensystem Cyclohexan-Wasser gibt grundsätzlich Auskunft hinsichtlich der Fragestellung, ob eine Oberflächenfunktionalisierung im angestrebten Sinne stattgefunden hat. Während sich das unbehandelte Metall bevorzugt in der unteren, wässrigen Phase aufhält, verbleibt das funktionalisierte Produkt in der oberen, organischen Phase.

Die Untersuchung des Dispersionsverhaltens erfolgt unter standardisierten Bedingungen. Zu diesem Zweck werden 0,5 g Analyt in einem Zweiphasensystem, bestehend aus 10 mL Cyclohexan und 10 mL dest. Wasser, suspendiert und das Resultat photographisch dokumentiert. Weitere Aufnahmen im Abstand von 2 Stunden und 24 Stunden lassen erste, qualitative Aussagen hinsichtlich der zeitabhängigen Stabilität der Produkte gegenüber Hydrolyse und Korrosion im wässrigen Medium zu.

## 5.3 Konzeptionisierung der Versuchssequenzen

### 5.3.1 Oberflächenfunktionalisierung mit n-Octanol (Analystenstandard)

Dieses Experiment dient der Definition von Basisparametern für die Immobilisierungsreaktion von n-Octanol auf Carbonyleisenpartikeln EL unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz im Rahmen des in 5.1.2 dargestellten des Modellsystems.

Das aus dem vorliegenden Versuch erhaltene Produkt dient als analytischer Maßstab für die Beurteilung der im Folgenden aufgeführten Methoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Erhöhung des Bedeckungsgrades.

*Tab. MRF 5.3.1: Funktionalisierung mit n-Octanol*

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-Ref	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	-	n-Octanol

### 5.3.2 Aktivierung durch Säuren, Basen und Wasserstoffperoxid

Das Ziel der vorliegenden Versuchsreihe besteht in der Untersuchung von Möglichkeiten, die ursprünglich auf der Partikeloberfläche befindlichen Dichte an Hydroxygruppen durch eine Vorbehandlung der Partikel mit Säuren, Basen sowie Wasserstoffperoxid zu erhöhen und somit alternative Wege aufzuzeigen, den resultierenden Bedeckungsgrad zu optimieren.

Vor dem Hintergrund dieser Problemstellung werden die Carbonyleisenpartikel in den entsprechenden wässrigen Lösungen der Säuren und Basen suspendiert und nach der Abtrennung und Trocknung gemäß den definierten Bedingungen des Modellsystems in Analogie zu Experiment Fe-Ref umgesetzt.

*Tab. MRF 5.3.2: Aktivierung durch Natronlauge, Säuren und Wasserperoxidlösung*

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-NaOH	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	konz. Natronlauge	n-Octanol
Fe-HCL	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	0,1 molare Salzsäure	n-Octanol
Fe-HNO <sub>3</sub>	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	0,1 molare Salpetersäure	n-Octanol
Fe-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> RT	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung, 30 % ig, RT	n-Octanol
Fe-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 80	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung, 30 % ig, 80 °C	n-Octanol

### 5.3.3 Reaktionskaskade/Partielle Hydrolyse

Im Rahmen dieser Syntheserieihe soll untersucht werden, ob die Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse, geeignet ist, den Bedeckungsgrad positiv zu beeinflussen.

Die genannte Sequenz wird viermal wiederholt, um die Ausbildung deutlicher Effekte zu gewährleisten. Da die Reaktionskaskade mit einem hohen zeitlichen und materiellen Aufwand verbunden ist, soll ein weiteres Experiment die Frage klären, ob die Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart definierter, geringer Mengen an Wasser eine gleichermaßen geeignete Maßnahme zur Erhöhung des Bedeckungsgrades darstellt und somit als alternative Strategie zur Reaktionskaskade eingesetzt werden kann.

Tab. MRF 5.3.3: Reaktionskaskade vs. Partielle Hydrolyse

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-K	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	Reaktionskaskade 4x	n-Octanol
Fe-PH	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O : SiCl <sub>4</sub> = 5 : 1	n-Octanol

### 5.3.4 Aktivierung durch Ultraschall

Im Rahmen des vorliegenden Versuches erfolgt die Untersuchung des Einflusses von Ultraschall auf den Bedeckungsgrad der Carbonyleisenpartikel.

Tab. MRF 5.3.4: Aktivierung durch Ultraschall

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-US	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	Ultraschall	n-Octanol

### 5.3.5 Immobilisierung von 1-Hexadecanol

Das Ziel dieses Experimentes besteht in der Untersuchung des Einflusses, den die Kettenlänge des immobilisierten Reagenzes auf die Produkteigenschaften ausübt. Zu diesem Zweck erfolgt die Immobilisierung einer C16-Kohlenwasserstoffkette auf der Oberfläche der Carbonyleisenpartikel. Diese Maßnahme entspricht einer Verdopplung der Kettenlänge im Vergleich zum C8-Referenzprodukt.

*Tab. MRF 5.3.5: Immobilisierung von 1-Hexadecanol*

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-C16	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	-	n-Hexadecanol

### 5.3.6 Immobilisierung von n-Butyllithium

Der vorliegende Versuch soll aufzeigen, ob ein Ersetzen des Strukturelementes C-O-Si durch eine direkte C-Si-Anbindung möglich ist, und in welcher Form diese Maßnahme die Stabilität des resultierenden Produktes gegenüber Hydrolyse beeinflusst.

*Tab. MRF 5.3.6: Immobilisierung von n-Butyllithium*

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Aktivierung	Nucleophil
Fe-BuLi	CEP EL	SiCl <sub>4</sub>	-	n-Butyllithium

## 5.4 Resultate

Das vorliegende Kapitel dient der Präsentation der Resultate, die aus den in Abschnitt 5.3 erläuterten Synthesesequenzen hervorgehen.

Einzelheiten bezüglich der experimentellen Durchführung sind Kapitel 8 zu entnehmen.

Die Interpretation der Dispersionsversuche erfolgt durch Angabe der prozentualen Verteilung des Materials auf die organische und wässrige Phase, wobei es sich um Schätzungen handelt.

Einen ersten Hinweis auf mögliche Korrosionsprozesse infolge der Funktionalisierungsreaktion liefert die Beurteilung der Farbe des modifizierten Produktes. Wurde eine Änderung in der Farbe oder Morphologie eines Produktes beobachtet, wurde dieses zusätzlich einer röntgenographischen Untersuchung unterzogen, um das Vorliegen oxidischer Phasen zu verifizieren.

Auf die Berechnung des Bedeckungsgrades wird im Fall aller Versuchsreihen mit Carbonyleisenpartikeln verzichtet, da die BET-Oberfläche nicht bekannt ist. Eine theoretische Abschätzung dieser Größe unter der Annahme einer idealen Kugelsymmetrie liefert extrem hohe Werte für den Bedeckungsgrad und kann offenbar nicht mit dem tatsächlichen Zustand der Oberfläche korreliert werden. Vor diesem Hintergrund wird der Massenanteil an Kohlenstoff als Maß für den Bedeckungsgrad herangezogen. Dabei wird die Differenz  $w_{C, \text{rel}}$  zwischen dem gemessenen Absolutwert des funktionalisierten Produktes  $w_{C, \text{abs}}$  und dem Kohlenstoffgehalt der unbehandelten Carbonyleisenpartikel angegeben.

### 5.4.1 Funktionalisierung mit n-Octanol via Silicium(IV)-chlorid

Tab. MRF 5.4.1 präsentiert die Resultate der Kohlenstoffanalyse und das Dispersionsverhalten der unbehandelten Carbonyleisenpartikel sowie des Produktes aus der Funktionalisierungsreaktion mit n-Octanol unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz.

Tab. MRF 5.4.1: Resultate Carbonyleisenpartikel

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten		$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
				org. P.	wässr. P.		
CEP-EL	-		Fe	5 %	95 %	0,77	0
Fe-Ref	-	grau	Fe	95 %	5 %	0,91	0,14

Unbehandelte Carbonyleisenpartikel weisen einen Kohlenstoffgehalt von 0,77 % auf. Durch die Immobilisierung von n-Octanol wird dieser Wert auf 0,91 % erhöht. Die Differenz entspricht der Masse an Kohlenstoff, welche infolge der Funktionalisierungsreaktion auf der Partikeloberfläche verankert wurde.

Da im Rahmen der Kohlenstoffanalyse ausschließlich Material erfasst wird, welches nach Durchführung des in Abschnitt 5.2.1 erläuterten Trocknungsvorgangs im Hochvakuum auf der Partikeloberfläche verblieben ist, erscheint die Annahme zulässig, dass es sich dabei im Wesentlichen um kovalent an die Oberfläche gebundenes Reagenz handelt.

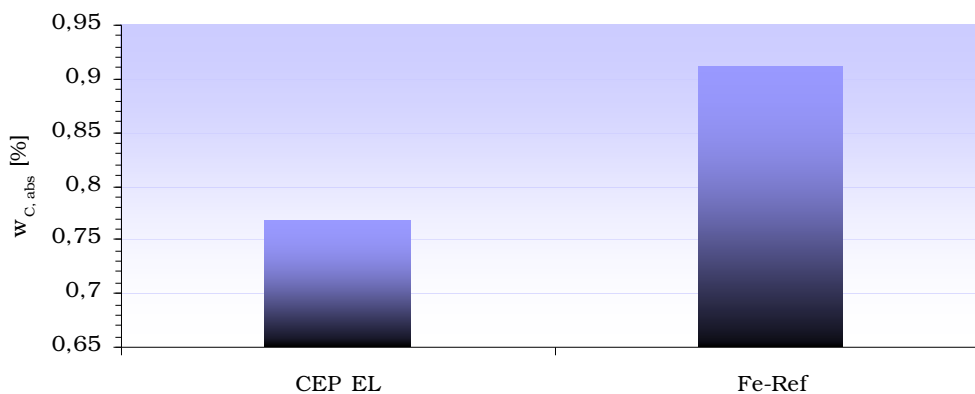


Abb. MRF 5.4.1: Massenanteil an Kohlenstoff der Carbonyleisenpartikel ohne Vorbehandlung sowie nach der Immobilisierung von n-Octanol

Abb. MRF 5.4.2 und Abb. MRF 3.4.3 zeigen das Dispersionsverhalten der unfunktionalisierten und funktionalisierten Partikel im Zweiphasensystem Cyclohexan-Wasser. Unbehandelte Carbonyleisenpartikel sanken nach dem Suspendieren erwartungsgemäß unverzüglich in die untere, wässrige Phase ab, während modifizierte Partikel ein vollkommen gegensätzliches Verhalten zeigten: Ungeachtet des hohen Dichteunterschiedes zwischen Eisen ( $7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) und Wasser bzw.

Cyclohexan verblieb nahezu das gesamte Material in der oberen, organischen Phase. Diese Beobachtung ist als Folge der Substitution der ursprünglich auf der Metalloberfläche vorhandenen Hydroxygruppen durch hydrophobe Kohlenwasserstoffreste zu interpretieren. Offenbar besitzen die repulsiven Wechselwirkungen mit dem polaren Medium Wasser eine stärkere Gewichtung als die Sedimentationsneigung infolge der Gravitation.

Nach Verstreichen eines Zeitintervalles von 24 h bildeten die unbehandelten Carbonyleisenpartikel ein festes Sediment auf dem Gefäßboden und wiesen eine bräunliche Verfärbung als Zeichen einsetzender Korrosionsprozesse auf. Das modifizierte Produkt hingegen befand sich nach Ablauf dieses Zeitintervalls nach wie vor in der organischen Phase. Lediglich diejenigen Partikel, welche sich in der untersten Schicht des Agglomerates befanden und somit in direktem Kontakt zur Phasengrenze standen, zeigten eine bräunliche Färbung.

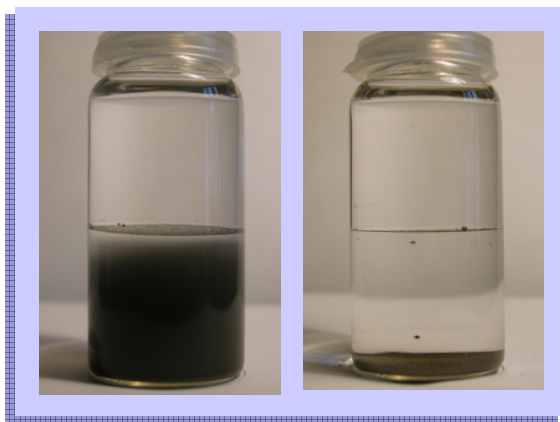


Abb. MRF 5.4.2: CEP EL nach 0 h und 24 h



Abb. MRF 5.4.3: Fe-Ref nach 0 h und 24 h

Die Resultate der Kohlenstoffanalyse sowie das Auftreten hydrophober Eigenschaften lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Oberflächenmodifikation mit n-Octanol im Sinne der Zielstellung stattgefunden hat.



### 5.4.2 Aktivierung durch Säuren, Basen und Wasserstoffperoxid

In Tab. MRF 5.4.2 werden die Resultate der Kohlenstoffanalyse sowie das Dispersionsverhalten der modifizierten Partikel dargestellt, welche einem der Funktionalisierungsreaktion vorgeschaltetem Aktivierungsprozess durch Säuren, Basen sowie Wasserstoffperoxid unterzogen wurden.

Tab. MRF 5.4.2: Resultate Aktivierung durch Säuren, Natronlauge und Wasserstoffperoxid

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten org. P.	wässr. P.	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Fe-Ref	-	grau	-	95 %	5 %	0,91	0,14
Fe-NaOH	konz. Natronlauge	schwarz	Fe	90 %	10 %	0,80	0,03
Fe-HCL	0,1 molare Salzsäure	grau	Fe	95 %	5 %	0,95	0,18
Fe-HNO3	0,1 molare Salpetersäure	schwarz	Fe, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95 %	5 %	1,02	0,25
Fe-H2O2 RT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung, 30 % ig, RT	grau	Fe	100 %	0 %	0,79	0,02
Fe-H2O2 80	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Lösung, 30 % ig, 80 °C	grau	-	80 %	20 %	0,80	0,03

Die unterschiedlichen Methoden zur Aktivierung der Partikeloberfläche zeigten erhebliche Abweichungen hinsichtlich ihrer Eignung zur Erhöhung des Bedeckungsgrades. Die Produkte, welche vor der Funktionalisierungsreaktion mit Natronlauge, Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur und Wasserstoffperoxid bei 80 °C behandelt wurden, weisen einen geringeren Kohlenstoffgehalt auf als das Referenzprodukt, welches keiner Vorbehandlung unterzogen wurde. Die Aktivierung mit Säuren führte im Fall der Salzsäure zu einer Erhöhung des Massenanteils an Kohlenstoff um 29 % und im Fall der Salpetersäure zu einer Erhöhung dieser Größe um 78 % im Vergleich zum Referenzsystem.

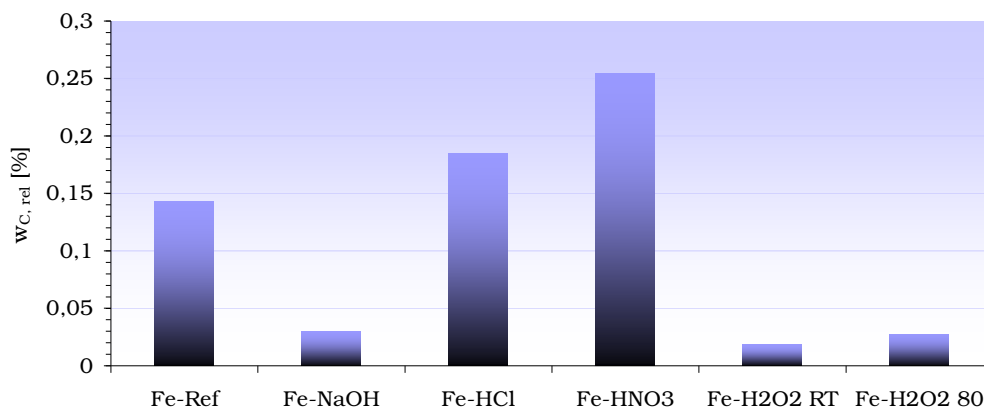


Abb. MRF 5.4.4: Kohlenstoffgehalt nach Aktivierung durch Säuren, Base und Wasserstoffperoxid

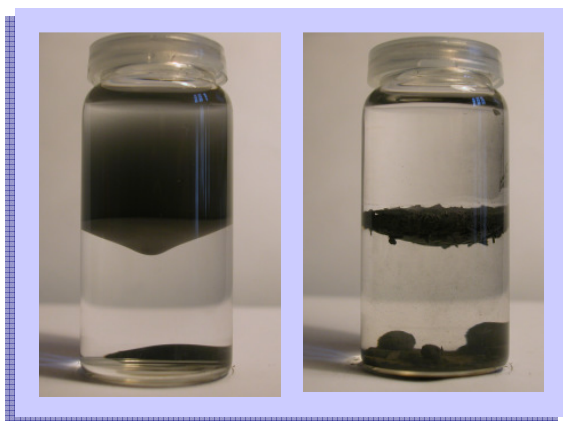


Abb. MRF 5.4.5: Fe-NaOH nach 0 h und 24 h

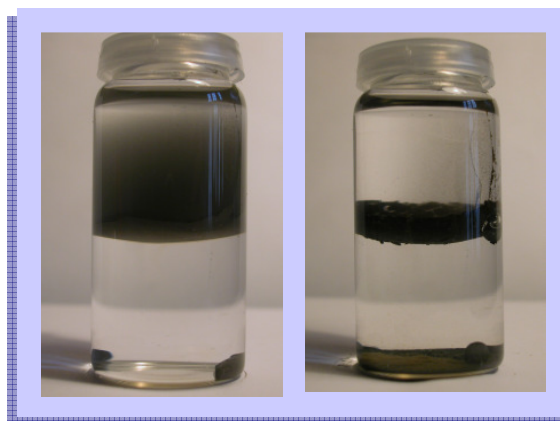


Abb. MRF 5.4.6: Fe-HCl nach 0 h und 24 h

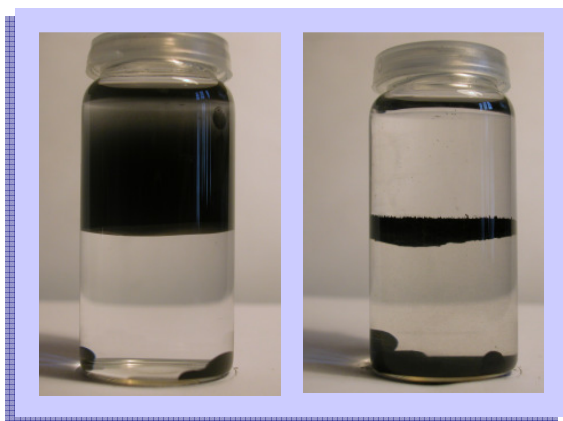


Abb. MRF 5.4.7: Fe-HNO3 nach 0 h und 24 h

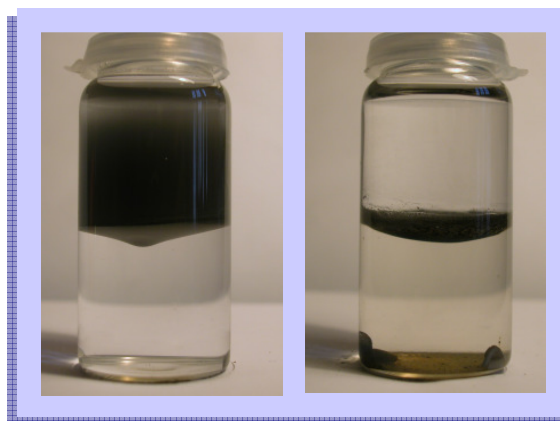


Abb. MRF 5.4.8: Fe-H2O2 RT nach 0 h und 24 h

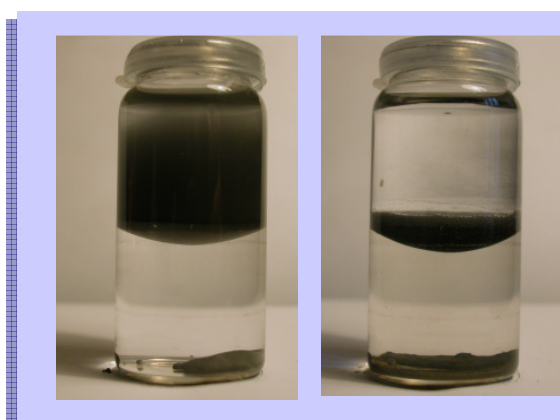


Abb. MRF 5.4.9: Fe-H2O2 80 nach 0 H und 24 h

Abb. MRF 5.4.5 zeigt das Dispersionsverhalten der modifizierten Partikel, welche vor der Funktionalisierungsreaktion mit Natronlauge behandelt wurden. Bereits während des Dispersionsvorgangs gingen bereits etwa 10 % des Materials in die wässrige Phase über. Nach Verstreichen von 24 h lagen deutlich mehr als 50 % der Partikel in Form großer Agglomerate in der wässrigen Phase vor. Diese Beobachtungen korrelieren mit dem Ergebnis der Kohlenstoffanalyse. Offenbar ist es nicht gelungen, einen hinreichend hohen Anteil an organischen Molekülen auf der Oberfläche zu immobilisieren. Das resultierende Produkt zeichnet sich in der Folge durch eine wenig ausgeprägte Lipophilie und damit einhergehend geringe Beständigkeit gegenüber Hydrolyse aus.

In Abb. MRF 5.4.6 ist das Verhalten des mittels Salzsäure aktivierten Produktes im Zweiphasensystem Wasser-Cyclohexan dargestellt. Im Verlauf des Dispersionsvorgangs wurde der Übergang eines geringen Anteils des Materials in die wässrige Phase beobachtet, welches dort in Form von Agglomeraten mit kugelförmiger Geometrie vorlag. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass es sich dabei nicht um hydrolysiertes Produkt handelt, sondern vielmehr um hydrophobes Material, welches aufgrund des Dichteunterschiedes zwischen Partikel und flüssiger Phase infolge des Dispersionsvorganges in die wässrige Phase gelangte. Nach 24 h wurde ein Anwachsen des Partikelanteils in der wässrigen Phase auf etwa 20 % verzeichnet. Dabei wies eine Braunfärbung der mit Wasser in Kontakt stehenden Schicht auf das Einsetzen von korrosiven Prozessen hin.

Die Aktivierung der Partikeloberfläche mittels Salpetersäure brachte das Produkt mit dem höchsten Kohlenstoffanteil innerhalb dieser Versuchssequenz hervor. Dieses Material wies eine von der metallisch grauen Farbgebung der unbehandelten Carbonyleisenpartikel abweichende, tief schwarze Färbung auf. Eine röntgenographische Analyse (s. Anhang) bestätigte das Vorliegen oxidischer Phasen neben der metallischen Phase. Das Dispersionsverhalten dieses Produktes wird in Abb. MRF 5.4.7 dokumentiert. In Analogie zu dem mittels Salzsäure aktivierten Produkt trat ein kleiner Anteil des Materials im Laufe des Dispersionsvorgangs in die wässrige Phase über. Aufgrund der sphärischen Geometrie der Agglomerate ist auch in diesem Fall davon auszugehen, dass es sich dabei um hydrophobes Material handelte, welches infolge seiner hohen Dichte in Relation zur Flüssigkeit in die wässrige Phase gelangte. Nach Ablauf von 24 h befand sich etwa 50 % des Produktes in der wässrigen Phase. Diese Beobachtung widerspricht der zuvor aufgestellten Hypothese, dass ein hoher Bedeckungsgrad mit einer ausgeprägten Hydrolysestabilität einhergeht.

Die Behandlung mit Wasserstoffperoxid führte unabhängig von der Reaktionstemperatur zu Produkten, welche einen geringeren Kohlenstoffgehalt als das Referenzprodukt, welches keinerlei Vorbehandlung unterzogen wurde, aufwiesen. Ungeachtet des kleinen Bedeckungsgrades zeigt das Produkt FE-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> RT gemäß Abb. MRF 5.4.8 eine deutlich ausgeprägte Stabilität gegenüber Hydrolyse.

Augenscheinlich findet die Hypothese, dass ein hoher Bedeckungsgrad mit einer ausgeprägten Stabilität des Produktes gegen Hydrolyse einhergeht, nicht in allen Fällen Bestätigung. Durch die Behandlung mit nicht-oxidierenden und oxidierenden Säuren werden Produkte mit hohem Kohlenstoffgehalt erzeugt. Diese zeigen jedoch keine signifikant erhöhte Beständigkeit gegenüber Hydrolyse. Offenbar handelt es sich dabei um einen klassischen Zielkonflikt: So verursachen die oxidativen Prozesse, welche eine Erhöhung der Hydroxygruppendichte auf der Oberfläche herbeiführen, möglicherweise gleichzeitig eine Verschlechterung der Hafteigenschaften jener Oxidschicht.

### 5.4.3 Reaktionskaskade/Partielle Hydrolyse

In Tab. 5.4.3 sind die Ergebnisse der quantitativen Kohlenstoffanalyse des Produktes dargestellt, welches aus der viermaligen Wiederholung der Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse, und nachfolgender Alkoholyse durch n-Octanol erhalten wurde. Dieses wird einem Produkt gegenübergestellt, welches aus der Oberflächenreaktion der Carbonyleisenpartikel mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart einer definierten Menge an Wasser und nachfolgender Alkoholyse durch n-Octanol resultiert.

In beiden Fällen lag nach der Kohlenstoffanalyse zu wenig Material für die Durchführung von Dispersionstests vor.

Tab. MRF 5.4.3: Resultate Reaktionskaskade

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten org. P.	wässr. P.	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Fe-Ref	-	grau	Fe	95 %	5 %	0,91	0,14
Fe-K	Kaskade 4 Stufen	grau	-	*		0,93	0,16
Fe-PH	Part. Hydrolyse	grau	-	*		1,02	0,26

\* zu wenig Material

Aus der Aktivierung der Partikeloberfläche durch vier aufeinander folgende Umsatzzyklen resultiert ein Produkt mit einem um 12 % erhöhten Kohlenstoffgehalt im Vergleich zum Referenzsystem ohne zusätzliche Aktivierung der Oberfläche. Dieser Wert steht in keiner Relation zu dem enormen materiellen und zeitlichen Mehraufwand, welcher mit dieser Art der Reaktionsführung einhergeht. Folglich stellt die Reaktionskaskade keine geeignete Strategie zur effizienten Erhöhung des Bedeckungsgrades dar.

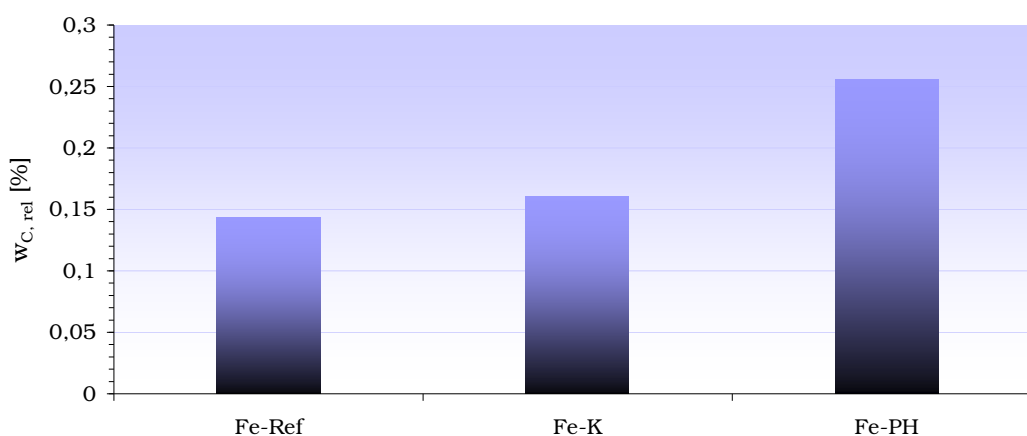


Abb. MRF 5.4.10: Resultate Reaktionskaskade vs. Partielle Hydrolyse

Erfolgt die Aktivierung der Partikeloberfläche durch partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids, zeichnet sich das Produkt durch einen um 78 % erhöhten Kohlenstoffgehalt in Relation zu einem auf die gleiche Weise funktionalisierten Produkt in Abwesenheit von Wasser aus. Diese Methode gestattet offenbar eine effiziente Steigerung des Bedeckungsgrades durch das Vornehmen einer einfachen Modifikation in der Reaktionsführung.

#### 5.4.4 Aktivierung durch Ultraschall

Tab. 5.4.4 präsentiert das Resultat der quantitativen Kohlenstoffanalyse des Produktes, welches aus der Aktivierung der Oberflächenreaktion mittels Ultraschall hervorgegangen ist.

Tab. MRF 5.4.4: Resultate Aktivierung durch Ultraschall

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten org. P.	wässr. P.	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Fe-Ref	-	grau	Fe	95 %	5 %	0,91	0,14
Fe-US	Ultraschall	grau	Fe	*		0,78	0,01

\* zu wenig Material

Eine die Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid und nachfolgende Alkoholyse begleitende Behandlung mit Ultraschall führt zu einem Produkt, welches einen weitaus geringeren Kohlenstoffgehalt aufweist als ein auf die gleiche Weise funktionalisiertes Produkt ohne Einwirkung von Ultraschall.

Die Aktivierung mit Ultraschall zählt somit nicht zu geeigneten Maßnahmen zur Erhöhung des Bedeckungsgrades.

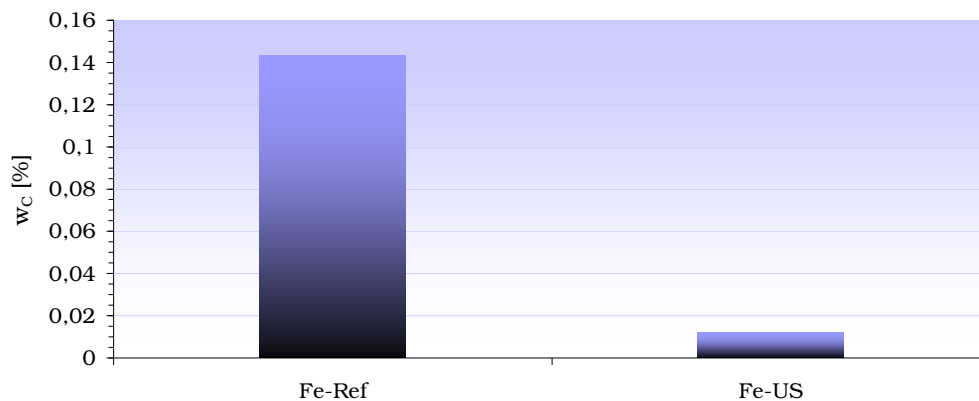


Abb. MRF 5.4.11: Aktivierung mit Ultraschall

### 5.4.5 Immobilisierung von 1-Hexadecanol

In Tab. 5.4.5 ist das Resultat der Kohlenstoffanalyse sowie das Dispersionsverhalten des Produktes, welches aus der Oberflächenreaktion der Carbonyleisenpartikel mit 1-Hexadecanol hervorgeht, dargestellt.

Tab. MRF 5.4.5: Resultate Immobilisierung von 1-Hexadecanol

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten		$w_{C, abs} [\%]$	$w_{C, rel} [\%]$
				org. P.	wässr. P.		
Fe-Ref	-	grau	Fe	95 %	5 %	0,91	0,14
Fe-C16	-	grau	Fe	95 %	5 %	2,26	1,49

Aus der Immobilisierung einer C16-Kohlenwasserstoffkette auf Carbonyleisenpartikeln resultiert ein Produkt mit einem absoluten Massenanteil an Kohlenstoff von 2,25 %. Durch Subtraktion des Kohlenstoffgehaltes der unbehandelten Partikel wird der tatsächlich infolge der Funktionalisierung eingebrachte Kohlenstoff erhalten. Dieser Wert beläuft sich zu 1,5 %. Im vorliegenden Fall gilt es zu beachten, dass eine Unterscheidung zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Reagenz mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht möglich ist, da der geringe Dampfdruck von 1-Hexadecanol eine Entfernung von physisorbiertem Reagenz im Hochvakuum unterbindet. Vor diesem Hintergrund ist eine Diskussion des Kohlenstoffgehaltes im Vergleich zum C8-Referenzsystem nicht sinnvoll.

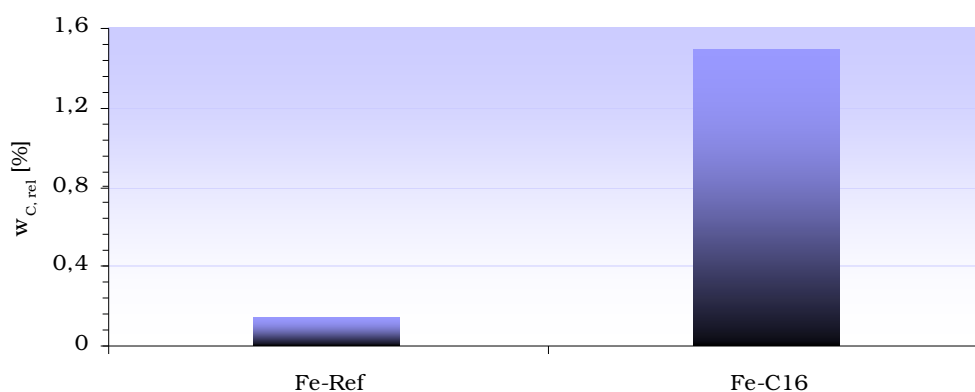
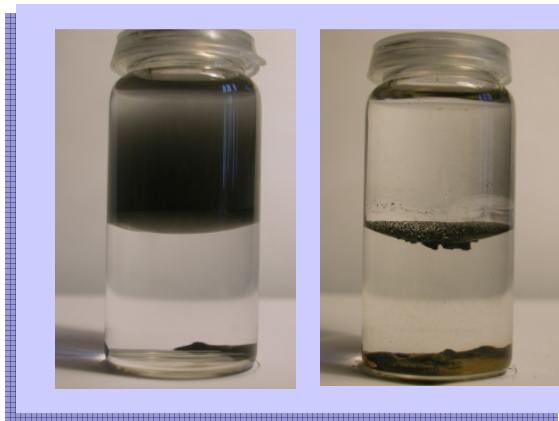


Abb. MRF 5.4.12: Immobilisierung von 1-Hexadecanol

Abb. MRF 5.4.13 zeigt das Dispersionsverhalten des Produktes Fe-C16. Dieses zeigt erwartungsgemäß hydrophobes Verhalten. Allerdings konnte im Vergleich zum C8-modifizierten Produkt keine verbesserte Stabilität gegenüber Hydrolyse durch die Verdopplung der Kettenlänge des verankerten Restes nachgewiesen werden.





*Abb. MRF 5.4.13: Fe-C16 nach 0 h und 24 h*

### 5.4.6 Immobilisierung von n-Butyllithium

Tab. MRF 5.4.6 präsentiert das Resultat der quantitativen Kohlenstoffanalyse sowie das Dispersionsverhalten des Produktes, welches aus der Funktionalisierungsreaktion mit n-Butyllithium hervorgeht.

Tab. MRF 5.4.6: Resultate Immobilisierung von n-Butyllithium

Bez.	Aktivierung	Farbe	Phasen XRD	Dispersionsverhalten		$w_{C, abs} [\%]$	$w_{C, rel} [\%]$
				org. P.	wässr. P.		
Fe-Ref	-	grau	-	95 %	5 %	0,91	0,14
Fe-BuLi		grau- braun		80 %	20 %	1,10	0,32

Auf eine Interpretation des Kohlenstoffgehaltes dieses Produktes wird an dieser Stelle verzichtet, da die Trocknung des Produktes im Hochvakuum unterblieb und somit eine keine Unterscheidung zwischen physisorbiertem und chemisorbierten Material vorgenommen werden kann.

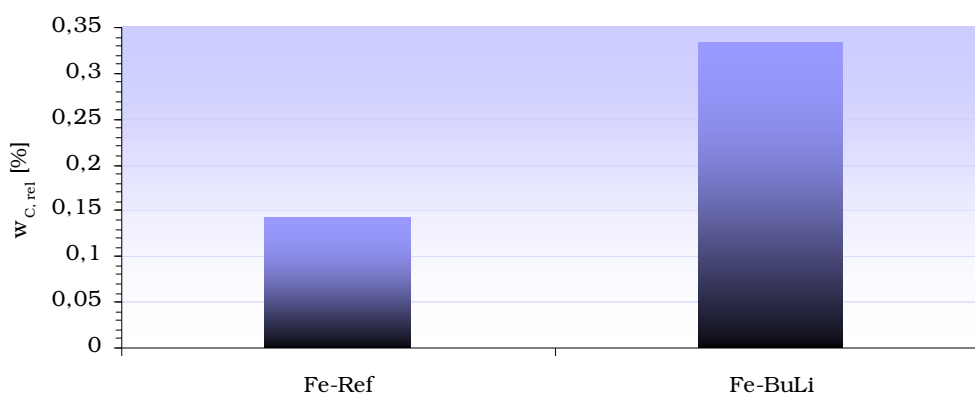


Abb. MRF 5.4.14: Immobilisierung von n-Butyllithium

Im Gegensatz zu allen weiteren im Rahmen dieser Syntheserieihe untersuchten Produkten trat im Fall von Fe-BuLi unverzüglich nach dem Dispersionsvorgang ein beträchtlicher Anteil des Produktes in die wässrige Phase über. Nach Ablauf von 24 h befanden sich die Partikel nahezu vollständig in der wässrigen Phase (die Schwarzfärbung des unteren Teils der Cyclohexanphase in Abb. MRF 5.4.15 beruht auf einem dünnen Film von an der Gefäßwand adsorbierten Carbonyleisenpartikeln). Aus dieser Beobachtung folgt unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das Ergebnis der Kohlenstoffanalyse keinerlei Aussagekraft hinsichtlich der Art der Anbindung an die Partikeloberfläche besitzt, dass die Immobilisierung eines Kohlenstoff-Nucleophils auf der Oberfläche von Carbonyleisenpartikeln nicht gelungen ist.



*Abb. MRF 5.4.15: Fe-BuLi nach 0 h und 24 h*

## 5.5 Zusammenfassung der Resultate Kapitel 5

Eine Bewertung der verschiedenartigen Strategien hinsichtlich ihrer Eignung zur Etablierung einer hydrophoben Oberfläche auf Carbonyleisenpartikeln wird anhand der Kriterien Dispersionsverhalten und Kohlenstoffgehalt vorgenommen.

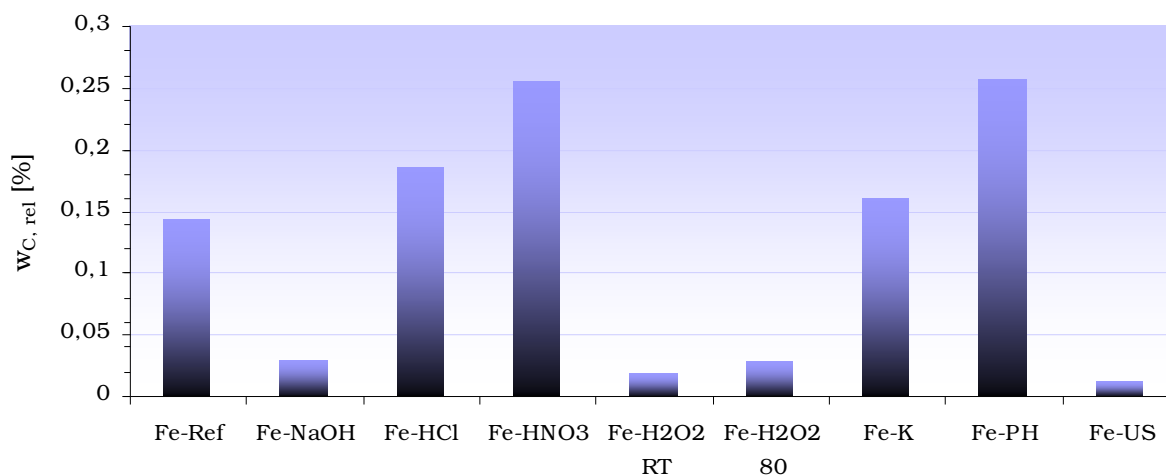


Abb. MRF 5.4.16: Zusammenfassende Darstellung der Resultate der unterschiedlichen Strategien zur Erhöhung des Bedeckungsgrades

Aus den durchgeführten Versuchssequenzen gingen mit Ausnahme von Produkt Fe-BuLi, welches aus der Umsetzung mit n-Butyllithium erhalten wurde, Produkte mit deutlich hydrophobem Charakter hervor.

Der Massenanteil an Kohlenstoff, welcher infolge der Funktionalisierung mittels n-Octanol ohne vorangehende Aktivierung auf der Partikeloberfläche etabliert werden konnte, beläuft sich zu 0,14 %. Offenbar ist dieser geringe absolute Massenanteil an immobilisiertem organischen Material hinreichend, um den Partikeln hydrophobe Eigenschaften zu verleihen.

Eine deutliche Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Vergleich zu diesem Referenzsystem gelang unter Beachtung der Messgenauigkeit im Fall einer Aktivierung durch partielle Hydrolyse (Fe-PH) um 78 %, durch eine Vorbehandlung mit Salpetersäure (Fe-HNO<sub>3</sub>) um 80 % sowie durch eine Vorbehandlung mit Salzsäure (Fe-HCl) um 30 %. Obgleich die Reaktionskaskade ebenfalls zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um 10 % führte, wird diese Methode in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt, da diese gegenüber anderen Strategien mit bedeutenden anwendungstechnischen Nachteilen behaftet ist.

Dispersionstests offenbaren eine überdurchschnittlich hohe Ausprägung der hydrophoben Eigenschaften infolge einer Aktivierung durch Salzsäure (Produkt Fe-HCl) und durch Salpetersäu-

re (Produkt Fe-HNO<sub>3</sub>) sowie durch Wasserstoffperoxid bei Raumtemperatur (Produkt Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> RT). Im Fall der zwei erstgenannten war nach Ablauf von 24 h ein beträchtlicher Teil des Materials als Resultat von Hydrolysevorgängen in die wässrige Phase übergegangen und zeigte Anzeichen einsetzender Korrosion. Hingegen zeichnete sich das Produkt Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> RT ungeachtet seines geringen Kohlenstoffgehaltes durch eine verhältnismäßig hohe Beständigkeit gegenüber Hydrolyse und Korrosion aus. Diese Beobachtung stellt einen Widerspruch zu der zuvor aufgestellten Hypothese dar, dass ein wachsender Bedeckungsgrad aufgrund sterischer Effekte mit einer zunehmenden Stabilität gegenüber Hydrolyse und Korrosion einhergeht. Zur Auflösung dieses Widerspruchs werden zwei Erklärungen in Betracht gezogen: Zum einen liefert diese Beobachtung möglicherweise einen Hinweis darauf, dass die erzeugte Oxidschicht in Abhängigkeit von der Art der Vorbehandlung verschiedenartige Strukturen annimmt, welche sich hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Beständigkeit unterscheiden. Zum anderen ist vorstellbar, dass ein fortschreitender Oxidationsgrad einerseits mit einer Erhöhung der Dichte an Hydroxygruppen einhergeht, andererseits jedoch zu einer nachlassenden Haftung dieser Schicht auf der Partikeloberfläche führt. In diesem Fall läge ein klassischer Zielkonflikt vor.

Die röntgenographische Untersuchung des mittels Salpetersäure aktivierten Produkts (Fe-HNO<sub>3</sub>) weist auf das Vorliegen einer oxidischen Phase neben der metallischen Phase hin, wobei die Art der oxidischen Phase mittels Pulverdiffraktometrie (s. Anhang) nicht eindeutig identifiziert werden kann.

Vor diesem Hintergrund gilt es abzuklären, ob die Gegenwart der oxidischen Phase eine Beeinträchtigung der magnetischen Leistungseigenschaften der Partikel herbeiführt.

# 6 Magnetische Eigenschaften funktionalisierter Carbonyleisenpartikel

## 6.1 Ziel

In Kapitel 5 wurde aufgezeigt, dass der Einsatz von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz eine geeignete Methode zur Organofunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln darstellt. Gegenstand des vorliegenden Kapitels ist eine Untersuchung der modifizierten Carbonyleisenpartikel hinsichtlich ihres anwendungstechnischen Potentials in magnetorheologischen Flüssigkeiten. Zu diesem Zweck wird der Einfluss der Organofunktionalisierung auf folgende anwendungsrelevante Materialeigenschaften einer magnetorheologischen Formulierung ermittelt:

1. Fließeigenschaften ohne Feld
2. Sedimentationsverhalten
3. Magnetorheologische Eigenschaften

Die entsprechenden Experimente werden exemplarisch auf Basis einer Modellsubstanz durchgeführt, welche zwei Kriterien erfüllt: Diese soll den Carbonyleisenpartikeln hydrophobe Eigenschaften verleihen, ohne jedoch gleichzeitig unbekannte Parameter, wie spezielle Wechselwirkungen mit dem Trägermedium, in das System einbringen. Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen erfolgt die Auswahl einer C18-Kohlenwasserstoffkette als zu immobilisierendes Reagenz.

Im Rahmen dieser Versuchsreihe steht ein Abgleich des Leistungsniveaus der Methode der Organofunktionalisierung in Relation zum Status konventioneller Stabilisatoren im Vordergrund. In einem Folgeschritt (Kap. 7) sollen Ansatzpunkte aufgezeigt werden, auf welche Weise das Potential der Silicium(IV)-chlorid-Methode zur Auflösung der in magnetorheologischen Systemen auftretenden Zielkonflikte gezielt ausgeschöpft werden kann.

## 6.2 Modellverbindung

Die Darstellung der Modellverbindung erfolgt in zwei Schritten. Zunächst werden gemäß Abb. MRF 6.1 reaktive Chlorsilylgruppen durch Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid auf der Partikeloberfläche etabliert.

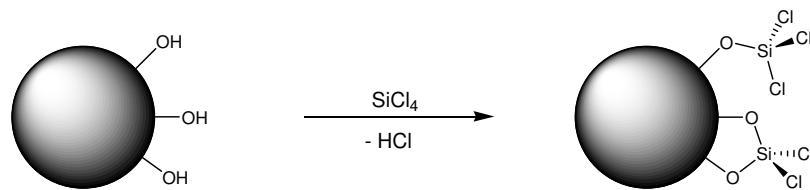


Abb. MRF 6.1: Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid

Die Chloratome werden gemäß Abb. MRF 6.2 in einem nachfolgendem Schritt einer Substitution durch 1-Octadecanol unterworfen.

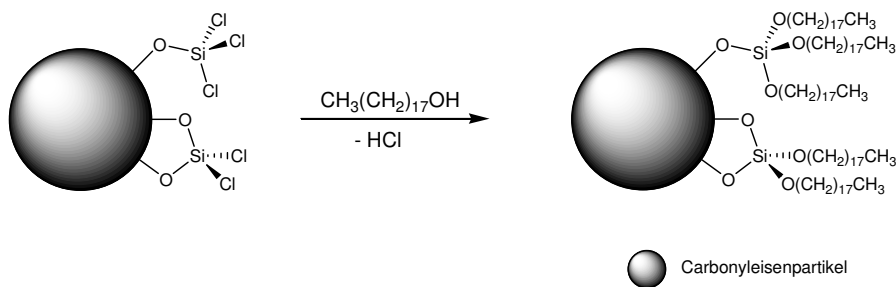


Abb. MRF 6.2: Immobilisierung von 1-Octadecanol

Die Darstellung der modifizierten Carbonyleisenpartikel erfolgt im 400 g-Maßstab, um ausreichend Material für die geplanten Testreihen bereitzustellen.

Einzelheiten hinsichtlich der Reaktionsführung sind Kapitel 8 zu entnehmen.

### 6.3 Konzept der Testreihen

Als magnetisch polarisierbare Partikel finden in Analogie zu den im vorherigen Kapitel beschriebenen Experimenten die Carbonyleisenpartikel EL<sup>®</sup> der Fa. BASF Verwendung.

Die unbehandelten und organofunktionalisierten Partikel werden in unterschiedliche Trägermedien suspendiert und diese hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften ohne Feld und in Gegenwart eines Feldes geprüft. Die Grundlage der ersten Formulierung bildet ein Mineralöl (Spindelöl ID 4, SIP), während die zweite Formulierung auf einem Siliconöl (Siliconöl AK 10, Wacker Silicones) basiert.

Um eine realitätsnahe Einschätzung des Leistungsniveaus zu erhalten, wird im Fall der Versuchsreihe mit Spindelöl als Trägerflüssigkeit den zu testenden Formulierungen zusätzlich eine Formulierung gegenübergestellt, welche ein konventionelles Dispergiermittel (Brij 30) enthält. Der Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln beträgt in allen Formulierungen 35 %.

Aus diesen Überlegungen folgt nachstehend aufgeführte Versuchsmatrix:

Tab. 6.1 Versuchsmatrix

	CEP EL	CEP EL - C18
Spindelöl	Fe-ID4	Fe-C18-ID4
Spindelöl + Dispergiermittel	Fe-ID4-Brij30	
Siliconöl	Fe-AK10	Fe-C18-AK10

Spindelöl (ID 4, SIP)

Viskosität bei 25 °C: 5 mPa·s

Siliconöl (AK 10, Wacker Silicones)

Viskosität bei 25 °C: 9 mPa·s

Dispergiermittel (Brij 30, ICI)

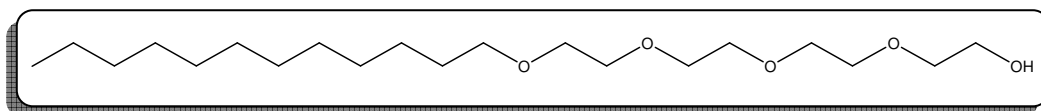


Abb. MRF 6.3: Struktur des Dispergiermittels Brij 30



## 6.4 Aspekte der Analytik

### 6.4.1 Messung der rheologischen Eigenschaften

Die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der magnetorheologischen Suspensionen erfolgt mittels eines Rotationsviskosimeters des Typs MCR 300 der Fa. Physica.

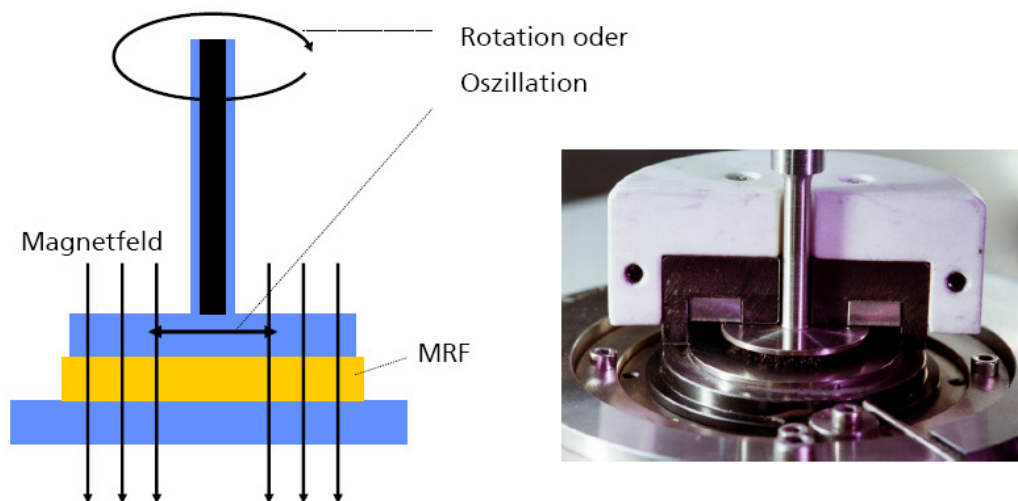


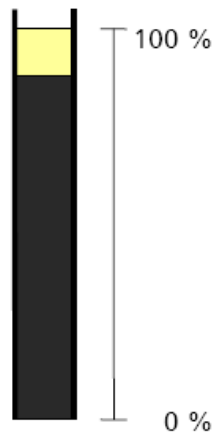
Abb. MRF 6.4: Messanordnung zur Erfassung der rheologischen Eigenschaften in Gegenwart eines magnetischen Feldes [1, 81, 82]

Messungen ohne Feld werden anhand einer Anordnung aus konzentrischen Zylindern vorgenommen. Für Prüfungen in Gegenwart eines Feldes findet ein System auf Basis planparalleler Platten des Typs M 003 mit einem Spaltmaß von 1 mm Verwendung, wobei die magnetischen Feldlinien in Richtung der Flächennormalen orientiert sind (Abb. MRF 6.4). Die Ermittlung der magnetischen Flussdichte innerhalb dieses Spaltes erfolgt auf der Grundlage einer experimentellen Kalibration sowie durch Computersimulation [81, 82].

Alle Messungen werden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

### 6.4.2 Ermittlung der Sedimentationsstabilität

Zur Untersuchung der Sedimentationsstabilität wurde die magnetorheologische Suspension gemäß Abb. MRF 6.5 in einen Messzylinder überführt und die Position der Phasengrenze in Abhängigkeit von der Zeit visuell ermittelt. Die Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Messzeitraum erstreckte sich über 3 Tage.



*Abb. MRF 6.5: Ermittlung der Sedimentationsstabilität*

## 6.5 Resultate

### 6.5.1 Charakterisierung der funktionalisierten Carbonyleisenpartikel

Tab. MRF 6.5.1: Resultate der Kohlenstoffanalyse und XRD

Bez.	Funktionalisierung	Farbe	Phasen XRD	$w_{C, abs}$ [%]
Fe-C18	n-Octadecanol	grau	Fe	0,74

### 6.5.2 Fließeigenschaften ohne Feld

#### Trägermedium Spindelöl ID 4

Im Rahmen der im Folgenden aufgeführten rheologischen Prüfungen erfolgte die Ermittlung der Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate in Abwesenheit eines magnetischen Feldes. Die entsprechenden Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

Abb. MRF 6.6 zeigt das rheologische Verhalten magnetorheologischer Suspensionen auf Basis un behandelter Carbonyleisenpartikel (Fe-ID4), C18-funktionalisierter Carbonyleisenpartikel (Fe-C18-ID4) sowie un behandelter Carbonyleisenpartikel in Gegenwart eines Dispergiermittels (Fe-ID4-Brij30), wobei ein Spindelöl als Trägermedium mit unpolaren Eigenschaften fungiert.

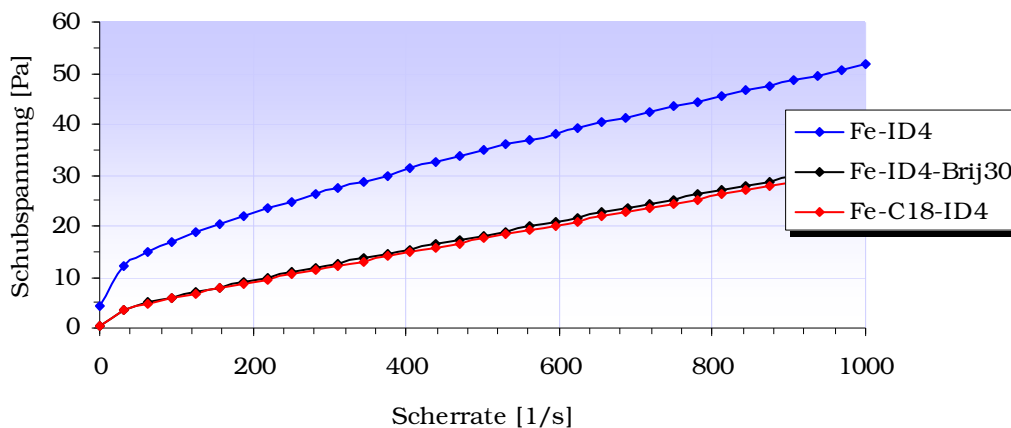


Abb. MRF 6.6: Fließkurven im Trägermedium Spindelöl ID 4

Die Fließkurven der drei untersuchten Formulierungen gehen in ihren grundsätzlichen Merkmalen konform: Bei sehr kleinen Scherraten ( $< 40 \text{ s}^{-1}$ ) zeigen alle Kurven eine hohe Steigung und gehen bei Scherraten  $> 40 \text{ s}^{-1}$  relativ abrupt in einen Bereich geringerer Steigung über.

An diesem Punkt kommt es zum Aufbrechen des interpartikulären Netzwerkes und die Suspension beginnt zu fließen. Nach Überschreiten der Fließgrenze entspricht das rheologische Verhalten der Suspensionen in erster Näherung dem eines Newton'schen Fluids. Die Schubspannung besitzt eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Scherrate, wobei die dynamische Viskosität als Proportionalitätsfaktor fungiert. Das Vorliegen eines idealen Newton'schen Fluids würde eine Unabhängigkeit der dynamischen Viskosität von der Scherrate bedingen. Die Viskositätskurve (Abb. MRF 6.7) gibt Auskunft über den Grad der Abweichung vom linearen Verhalten.

Die Beimengung eines Dispersionshilfsmittels (Fe-ID4-Brij30) sowie die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel (Fe-C18-ID4) führt dazu, dass der Übergang vom Pre-Yield- in den Post-Yield-Bereich bei weitaus geringeren Schubspannungen vollzogen wird als im Fall der Formulierung auf Basis unfunktionalisierter Partikel (Fe-ID4).

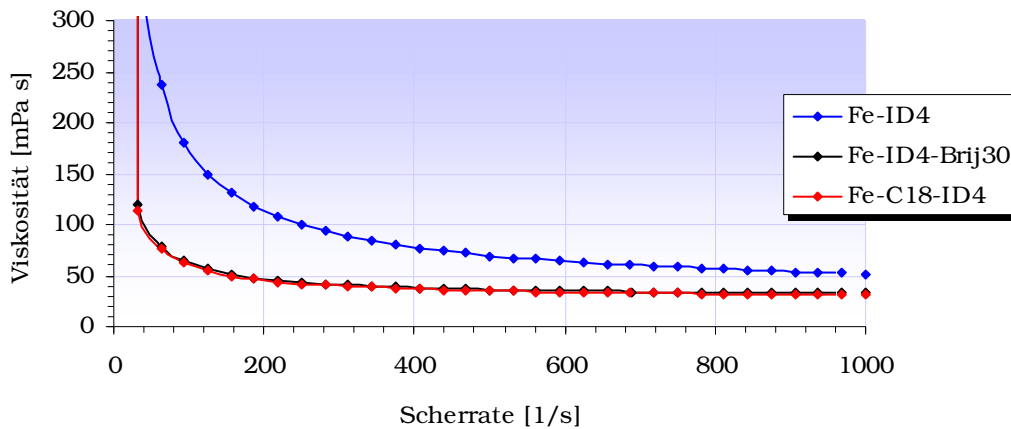


Abb. MRF 6.7: Viskositätskurven im Trägermedium Spindelöl ID 4

Die Viskositätskurve dokumentiert weiterhin, dass sich die Formulierung Fe-ID4 in Relation zu Fe-ID4-Brij und Fe-C18-ID4 über den gesamten Messbereich durch eine höhere dynamische Viskosität auszeichnet. Darüber hinaus zeigt diese Probe scherverdünnendes Verhalten, welches sich in einer Abnahme der Viskosität mit wachsender Scherrate manifestiert.

Das Auftreten einer Fließgrenze im Fall aller untersuchten Formulierungen deutet darauf hin, dass die Carbonyleisenpartikel unabhängig von der Art der Oberflächenbehandlung räumliche Netzwerke ausbilden, welche unter Einfluss einer Scherbelastung kollabieren. Allerdings unterliegen unbehandelte Carbonyleisenpartikel in einem unpolaren Trägermedium im Vergleich zu modifizierten Partikeln bzw. in Gegenwart eines Dispergiermittels offenbar stärkeren interpartikulären Wechselwirkungen, welche dem resultierenden Netzwerk eine größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Scherbelastungen verleihen. Die erhöhte dynamische Viskosität sowie das Vorliegen von scherverdünnendem Verhalten im Fall dieser Probe deuten darauf hin, dass die dreidimensionalen Strukturen in diesem System auch bei höheren Scherraten noch nicht voll-

ständig kollabiert sind. Funktionalisierte Partikel sowie unmodifizierte Partikel in Gegenwart eines Dispergiermittels zeigen weniger ausgeprägte interpartikuläre Wechselwirkungen und sind infolgedessen lediglich zur Ausbildung schwacher Netzwerke befähigt. Die Ursache des divergierenden rheologischen Verhaltens liegt höchstwahrscheinlich in dem Sachverhalt begründet, dass die unmodifizierten Carbonyleisenpartikel freie Hydroxygruppen auf der Oberfläche aufweisen, welche zur Entstehung stabiler Strukturen auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen führen. Kommt es hingegen zu einer Maskierung der Hydroxygruppen infolge der Funktionalisierung oder der Wechselwirkung mit dem polaren Ethylenoxidrest des Dispergiermittels, werden die interpartikulären Wechselwirkungen durch schwache, dispersive Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffresten dominiert und die resultierenden Netzwerke besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

Der Effekt, welcher durch die kovalente Anbindung eines C18-Kohlenwasserstoffrestes unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz eingebracht wird, ist offenbar vergleichbar mit der Wirkweise eines konventionellen Dispergiermittels. Diese Beobachtung entspricht durchaus den Erwartungen, da das eingesetzte Dispergiermittel mit einer C12-Kohlenwasserstoffkette als unpolares Strukturelement ausgestattet ist.

#### *Trägermedium Siliconöl*

Bei Einsatz von Siliconöl als Trägerflüssigkeit zeigen unbehandelte und C-18-modifizierte Carbonyleisenpartikel ein vergleichbares rheologisches Verhalten. Offenbar weist das Siliconöl eine hinreichende Polarität auf, um in einem gewissen Ausmaß Wechselwirkungen mit den Hydroxygruppen

Offenbar ist das Siliconöl im Gegensatz zum Spindelöl infolge seiner Polarität befähigt, mit den Funktionalitäten der Partikeloberfläche in Wechselwirkung zutreten. Auf diese Weise werden das Oberflächenpotential und somit die Agglomerationsneigung der unbehandelten Partikel soweit vermindert, dass die Ausbildung stabiler Netzwerke unterbunden wird.

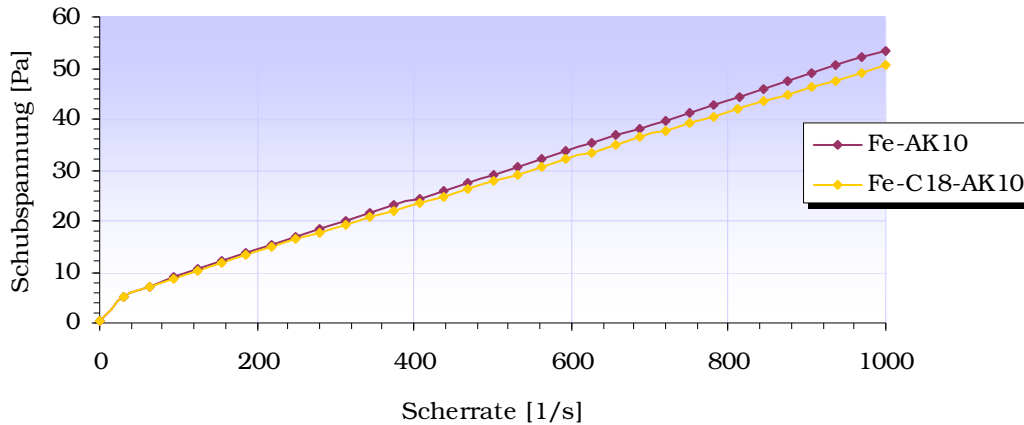


Abb. MRF 6.8: Fließkurve im Trägermedium Siliconöl AK 10

Als Resultat der schwachen interpartikulären Wechselwirkungen wird die Fließgrenze im Fall beider Formulierungen bereits bei kleinen Schubspannungen erreicht (Abb. MRF 6.8).

Die Viskositätskurve (Abb. MRF 6.9) offenbart eine Unabhängigkeit der Viskosität von der Scherrate im Post-Yield-Bereich. Beide Formulierungen zeigen die Eigenschaften eines Newton'schen Fluids.

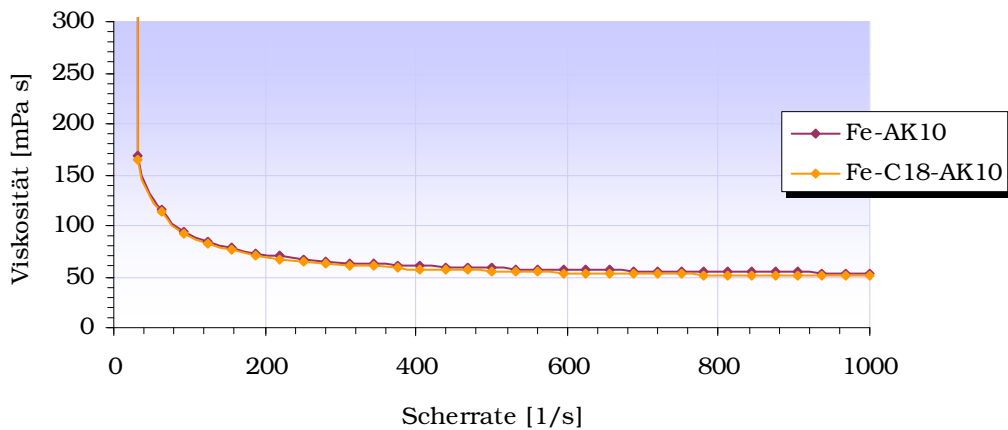


Abb. MRF 6.9: Viskositätskurve im Trägermedium Siliconöl AK 10

### 6.5.3 Sedimentationsverhalten

#### Trägermedium Spindelöl

In Abb. MRF 6.10 ist die Höhe des Sedimentes in Abhängigkeit von der Zeit für das Trägermedium Spindelöl dargestellt. Unfunktionalisierte Carbonyleisenpartikel zeigen eine deutlich stärker ausgeprägte Stabilität gegenüber Sedimentation als C-18-modifizierte Partikel bzw. unfunktionalisierte Partikel in Gegenwart eines Dispergiermittels. Dieses Verhalten liegt in der Fähigkeit der unbehandelten Partikel zur Ausbildung stabiler Netzwerke begründet, welche einer Sedimentation entgegenwirken.

In Analogie zu den beobachteten Fließeigenschaften bewegen sich C-18-modifizierte Partikel hinsichtlich der Sedimentationsstabilität näherungsweise auf dem gleichen Leistungsniveau wie unmodifizierte Partikel in Gegenwart eines konventionellen Dispersionsmittels.

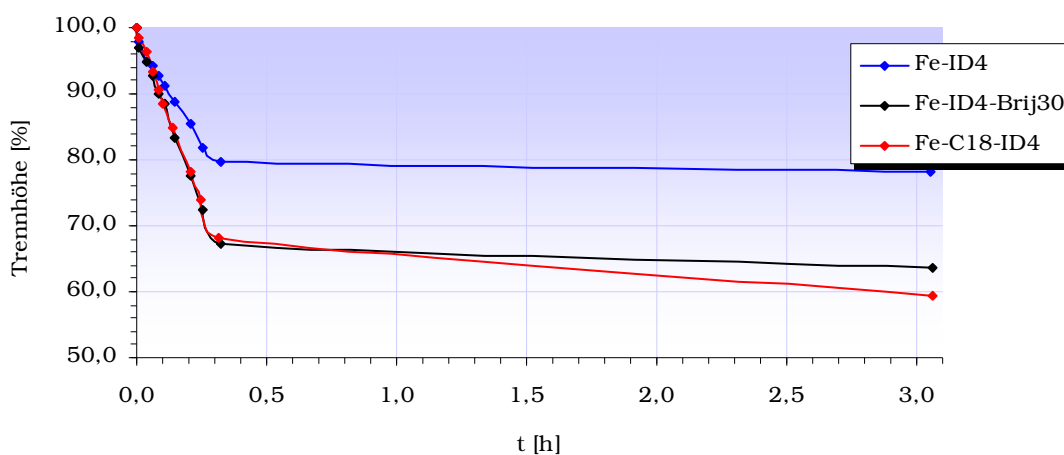


Abb. 6.10: Sedimentationsverhalten im Trägermedium Spindelöl ID 4

#### Trägermedium Siliconöl

Bei Einsatz von Siliconöl als Trägerflüssigkeit zeigen unbehandelte und C-18-modifizierte Carbonyleisenpartikel eine vergleichbare Stabilität gegenüber Sedimentation (Abb. MRF 6.11). Die unbehandelten Partikel treten offenbar mit der polaren Trägerflüssigkeit in Wechselwirkung und erfahren infolgedessen eine Stabilisierung. Daraus resultiert eine Verminderung der Agglomerationsneigung im Vergleich zu unpolaren Trägermedien und die Fähigkeit zum Aufbau mechanisch belastbarer Netzwerke wird eingeschränkt.

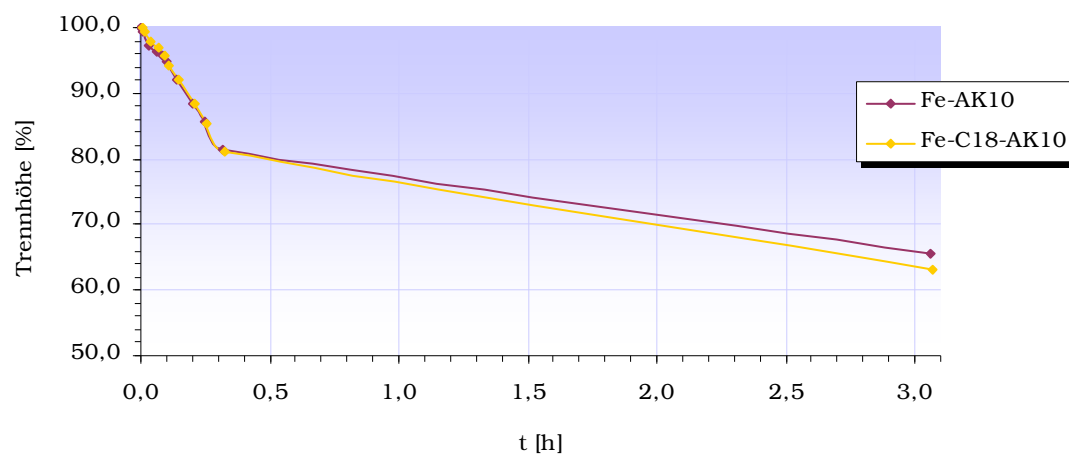


Abb. MRF 6.11: Sedimentationsverhalten im Trägermedium Siliconöl AK 10



### 6.5.4 Magnetorheologische Eigenschaften

Die im Folgenden präsentierten Resultate umfassen die Messung der Schubspannung in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte bei einer konstanten Scherrate von  $100 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *Trägermedium Spindelöl*

In Abb. MRF 6.12 sind die magnetorheologischen Eigenschaften der Formulierungen auf Basis unbehandelter (Fe-ID4), C-18-modifizierter (Fe-C18-ID4) sowie unmodifizierter Carbonyleisenpartikel in Gegenwart eines Dispergiermittels (Fe-ID4-Brij30) im unpolaren Trägermedium Spindelöl dargestellt.

Die übertragende Schubspannung setzt sich aus einem durch die Basisviskosität der MRF eingebrachten Beitrag sowie einem durch das magnetische Feld induzierten Anteil zusammen.

Aus dem Kontinuumsmodell folgt (vgl. Kap. 3.4), dass die Schubspannung bei niedrigen Feldern eine quadratische Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke zeigt. Dieser Zusammenhang wird auch im vorliegenden Fall gefunden. Mit zunehmender Flussdichte geht die Kurve in einen Bereich über, welcher näherungsweise durch eine lineare Abhängigkeit gekennzeichnet ist.

Im untersuchten Messbereich werden bei hohen magnetischen Flussdichten keinerlei Sättigungseffekte beobachtet, da diese im Fall von Eisenpartikeln erst bei größeren Feldstärken Bedeutung erlangen.

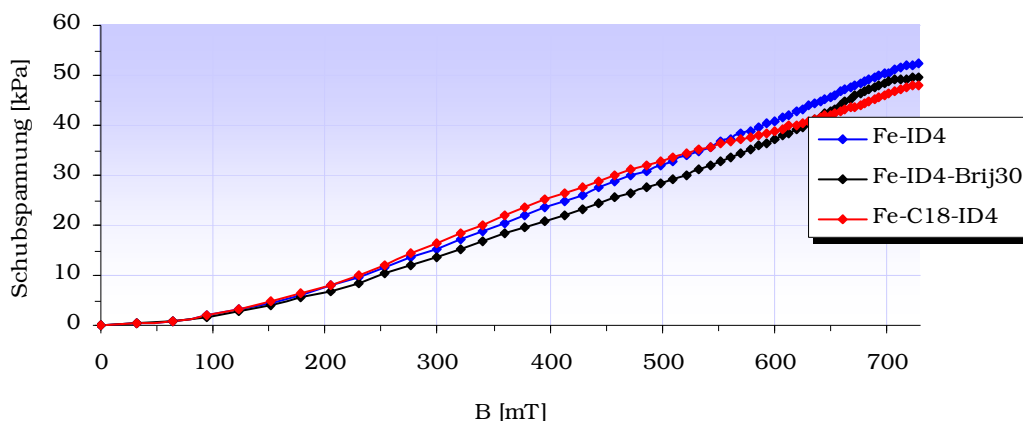


Abb. MRF 6.12: Schubspannung in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte im Trägermedium Spindelöl ID 4

Ein Vergleich der Messdaten der drei geprüften Formulierungen zeigt auf, dass diese keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens aufweisen. Folglich scheint der Vorgang der Oberflächenfunktionalisierung keinen Einfluss auf die magnetischen Leistungseigenschaften der Carbonyleisenpartikel auszuüben.

#### *Trägermedium Siliconöl*

Die magnetorheologischen Eigenschaften der unbehandelten und C-18-modifizierten Partikel im Trägermedium Siliconöl gehen konform den Befunden aus dem System auf Basis von Spindelöl. Auch in diesem Fall sind keine signifikanten Unterschiede zwischen unbehandelten und modifizierten Partikeln nachweisbar. Der Kurvenverlauf zeigt die gleichen charakteristischen Merkmale wie für das System auf Basis des Spindelöls diskutiert. Auch in diesem Fall sind keine Einbußen in den magnetischen Leistungseigenschaften infolge der Oberflächenmodifikation feststellbar.

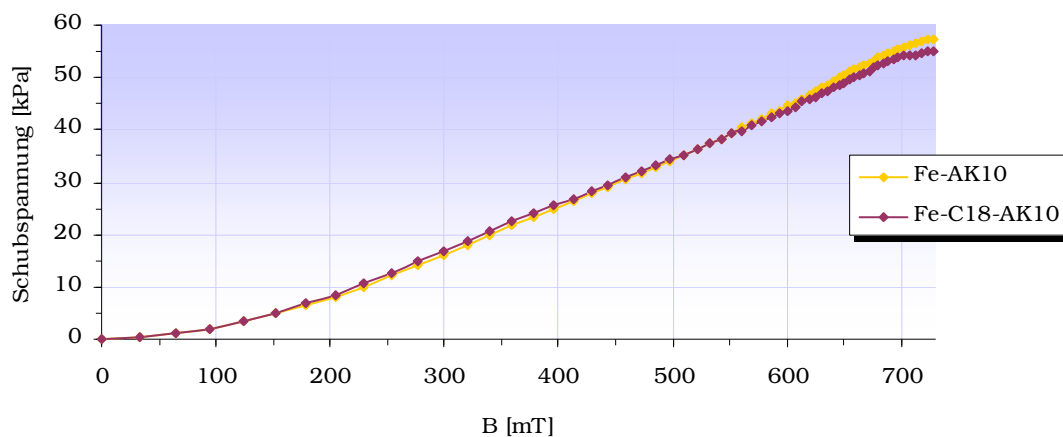


Abb. MRF 6.13: Abhängigkeit der Schubspannung von der magnetischen Flussdichte im Trägermedium Siliconöl

## 6.6 Zusammenfassung der Resultate Kapitel 6

Magnetorheologische Suspensionen auf Basis von C18-modifizierten Carbonyleisenpartikeln zeigen im unpolaren Trägermedium gegenüber Formulierungen auf Basis unbehandelter Partikel eine verminderte Viskosität bei ausgeschaltetem Feld. Gleichzeitig verursacht die Organofunktionalisierung Einbußen in der Sedimentationsstabilität. Damit rangiert der Effekt, welcher durch die kovalente Anbindung eines C18-Kohlenwasserstoffrestes in eine Formulierung eingebracht wird, auf dem Leistungsniveau eines konventionellen Dispergiermittels.

Im polaren Trägermedium wurden keinerlei Auswirkungen der Funktionalisierung auf die rheologischen Eigenschaften sowie das Sedimentationsverhalten der magnetorheologischen Flüssigkeit registriert.

Das Verhalten der magnetorheologischen Suspensionen im magnetischen Feld wird unabhängig vom Trägermedium durch die Funktionalisierungsreaktion nicht beeinflusst.

Als Resultat dieser Versuchreihe ist festzuhalten, dass die C18-Modifikation der Carbonyleisenpartikel eine Verminderung der Basisviskosität bei ausgeschaltetem Feld verursacht, allerdings keine geeignete Methode zur Aufweitung des Zielkonfliktes zwischen Basisviskosität und Sedimentationsstabilität darstellt.

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, im Rahmen der im folgenden Kapitel diskutierten Versuchsreihe gezielt Reagenzien auf der Partikeloberfläche zu immobilisieren, welche befähigt sind, einerseits die Agglomeration der Partikel einzuschränken, andererseits den Aufbau von schwachen interpartikulären Netzwerken zu fördern.

# 7 Optimierung der rheologischen Eigenschaften von MRFs

## 7.1 Ziel

Die Resultate aus Kapitel 6 haben gezeigt, dass die Kombination aus unpolarem Funktionalisierungsreagenz und unpolarer Trägerflüssigkeit keine geeignete Methode zur Aushebelung des Zielkonfliktes zwischen Basisviskosität und Sedimentationsstabilität einer MRF darstellt.

Vor diesem Hintergrund zielt das vorliegende Kapitel auf eine Identifizierung von Kombinationen ab, welche befähigt sind, den Aufbau von schwachen interpartikulären Netzwerken fördern, ohne gleichzeitig eine Agglomeration der Partikel zu verursachen. Auf diese Weise gelänge es, die Suspension nahezu unabhängig von der Basisviskosität gegenüber Sedimentation zu stabilisieren.

Zu diesem Zweck erfolgt die Konzeptionisierung einer Synthesesequenz zur Immobilisierung verschiedenartiger Reagenzien auf der Partikeloberfläche, welche sich im Wesentlichen durch die Art der enthaltenen funktionellen Gruppe und die Polarität des polymeren Backbones unterscheiden.

Die funktionalisierten Partikel werden in eine Testmatrix integriert, welche die Wechselwirkung der modifizierten Partikeln mit sechs verschiedenen Trägermedien unterschiedlicher Polarität und Basisviskosität abprüfen soll.

Folgende organische Reagenzien sind zur Immobilisierung auf der Partikeloberfläche vorgesehen:

1. n-Octadecanol
2. (4 - 6% Mercaptopropyl)methylsiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer (SMS-042, ABCR)
3. Aminomethylsiloxan (SKT 7747, GE Bayer Silicones)

Einzelheiten zur Darstellung der funktionalisierten Produkte sind Kapitel 9 zu entnehmen.

Nachstehend aufgeführte Schmiermittel dienen als Trägerflüssigkeit für die magnetorheologischen Suspensionen auf Basis der modifizierte Carbonyleisenpartikel:

1. Polyalphaolefin (PAO 20)
2. Monoesteröl (Nycobase 8110, Nyco)
3. Polyalkylenglycol, unpolar, wasserunlöslich (Clariant B11/50)
4. Polyalkylenglycol, unpolar, wasserunlöslich (Clariant T01/15)
5. Polyalkylenglycol, polar, wasserlöslich (Clariant PR300)
6. Polyalkylenglycol, polar, wasserlöslich (Clariant PR350)

Aus Kombination der drei verschiedenartigen Funktionalisierungsreagenzien mit den entsprechenden Trägerflüssigkeiten resultiert folgende Versuchsmatrix:

Tab. 7.1: Versuchsmatrix

	CEP EL	1-Octadecanol	SMS-042	SKT 7747
Polyalphaolefin PAO 20	Fe-PAO20	Fe-C18-PAO20	Fe-SH-PAO20	Fe-NH-PAO20
Monoesteröl Nycobase 8110	Fe-Nyco8110	Fe-C18-Nyco8110	Fe-SH-Nyco8110	Fe-NH-Nyco8110
PAG Clariant B11/50	Fe-ClaB11	Fe-C18-ClaB11	Fe-SH-ClaB11	Fe-NH-ClaB11
PAG Clariant T01/15	Fe-ClaT01	Fe-C18-ClaT01	Fe-SH-ClaT01	Fe-NH-ClaT01
PAG Clariant PR300	Fe-ClaPR300	Fe-C18-ClaPR300	Fe-SH-ClaPR300	Fe-NH-ClaPR300
PAG Clariant PR350	Fe-ClaPR350	Fe-C18-ClaPR350	Fe-SH-ClaPR350	Fe-NH-ClaPR350

Der Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln in der Trägerflüssigkeit beträgt im Fall aller Experimente 20 %.

## 7.2 Resultate

### 7.2.1 Charakterisierung der modifizierten Carbonyleisenpartikel

Tab. MRF 7.2.1: Resultate der Kohlenstoffanalyse und XRD

Bez.	Funktionalisierung	Farbe	Phasen XRD	$w_{C, abs}$ [%]
Fe-C18	n-Octadecanol	grau	Fe	0,89
Fe-SH	SMS-042	grau	Fe	0,89
Fe-NH	SKT 7747	grau	Fe	0,74

### 7.2.2 Übersicht Trägerflüssigkeiten

Abb. MRF 7.1 bietet einen Überblick über die Fließeigenschaften der magnetorheologischen Formulierungen auf Basis der zu prüfenden Trägerflüssigkeiten mit einem Volumenanteil an unbehandelten Carbonyleisenpartikeln von 20 %. Die dynamische Viskosität entspricht jeweils der Steigung einer Fließkurve.

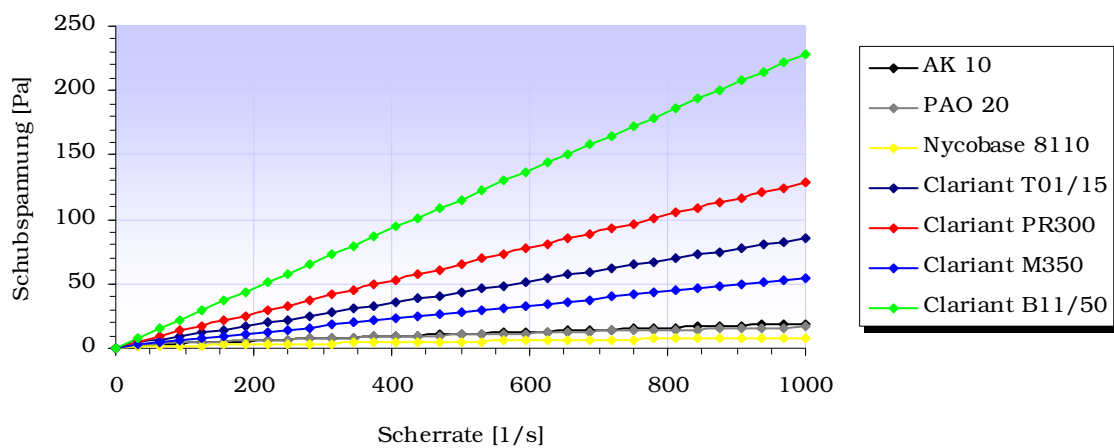


Abb. MRF 7.1: Fließkurven verschiedener Trägerflüssigkeiten mit einem Volumenanteil an unbehandelten Carbonyleisenpartikeln von 20 %.

### 7.2.3 Trägermedium Polyalphaolefin PAO 20

Bei Einsatz des Polyalphaolefins PAO 20 zeigen die magnetorheologischen Formulierungen nach Überschreiten der Fließgrenze eine annähernd lineare Abhängigkeit der Schubspannung von der Scherrate, folglich liegt in diesem Bereich Newton'sches Verhalten vor. Die dynamische Viskosität fungiert als Proportionalitätsfaktor zwischen diesen Größen und kann aus der Steigung der Fließkurven entnommen werden (Abb. MRF 7.2).

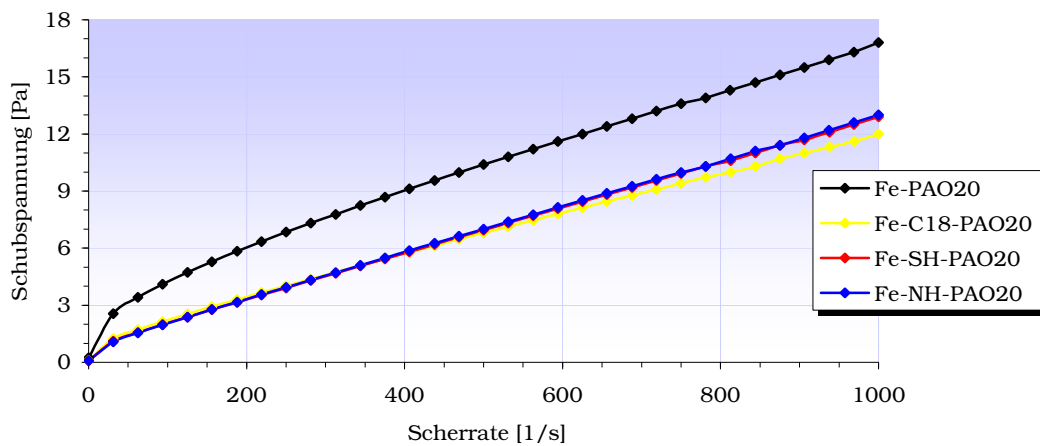


Abb. MRF 7.2: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium PAO 20

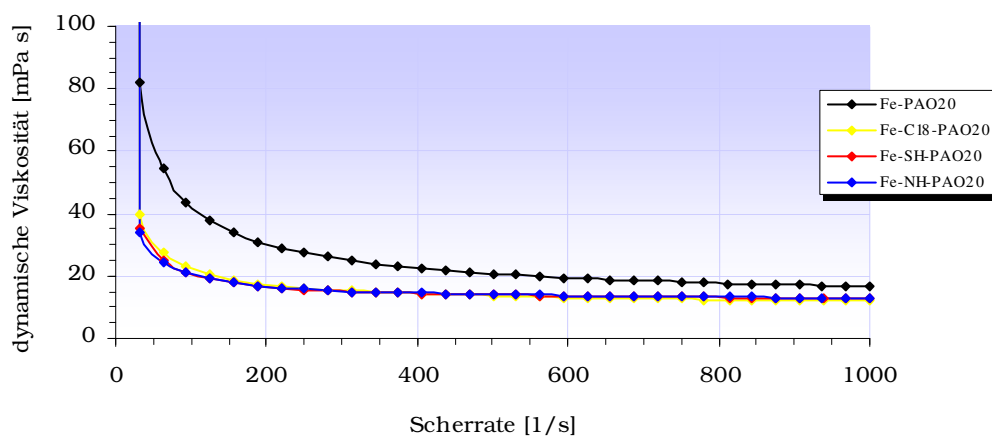


Abb. MRF 7.3: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium PAO 20

Im Fall der Formulierung auf Basis der unbehandelten Carbonyleisenpartikel wird die Fließgrenze erst bei höheren Schubspannungen überschritten. Die Viskositätskurve (Abb. MRF 7.3) offenbart zudem das Vorliegen von scherverdünnendem Verhalten.

Abb. MRF 7.4 zeigt auf, dass die Sedimentationsstabilität durch die Immobilisierung eines langkettigen Kohlenwasserstoffrestes (FeC18-PAO20) in Relation zu unbehandelten Partikeln lediglich eine unwesentliche Beeinflussung erfährt. Indessen führt die Modifizierung durch thiol- und amino-funktionalisierte Siloxane (Fe-SH-PAO20, Fe-NH-PAO20) zu einer deutlicheren Verminderung der Beständigkeit gegenüber Sedimentation.

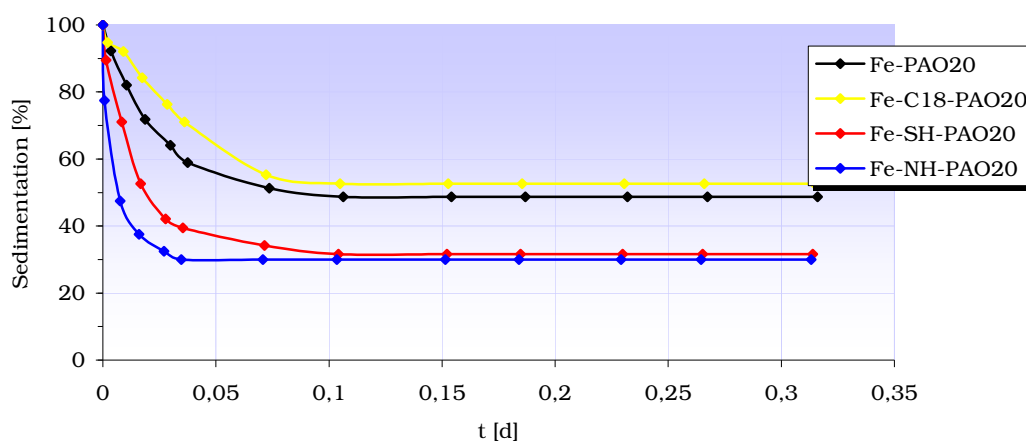


Abb. MRF 7.4: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium PAO 20

Im vorliegenden System resultiert aus der Modifikation der Carbonyleisenpartikel durch einen C18-Kohlenwasserstoffrest eine verringerte Basisviskosität bei einer leicht verbesserten Beständigkeit gegenüber Sedimentation im Vergleich zu der Referenzformulierung auf Basis unmodifizierter Partikel. Diese Kombination aus Oberflächenmodifikation und Trägerflüssigkeit repräsentiert somit zwar einen konstruktiven Ansatz zur Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Viskosität ohne Feld und Sedimentationsstabilität, allerdings ist die Phasengrenze der optimalen Formulierung (53 %) auf einem relativ niedrigen Niveau angesiedelt.



### 7.2.5 Trägermedium Monoesteröl Nycobase 8110

Im Fall der vorliegenden Trägerflüssigkeit übt die Funktionalisierung lediglich einen unerheblichen Einfluss auf das rheologische Verhalten der Suspensionen aus. Die Fließkurven (Abb. MRF 7.5) der Suspensionen auf Basis der modifizierten Partikel sind bei gleicher Steigung zu geringfügig verminderten Schubspannungen verschoben.

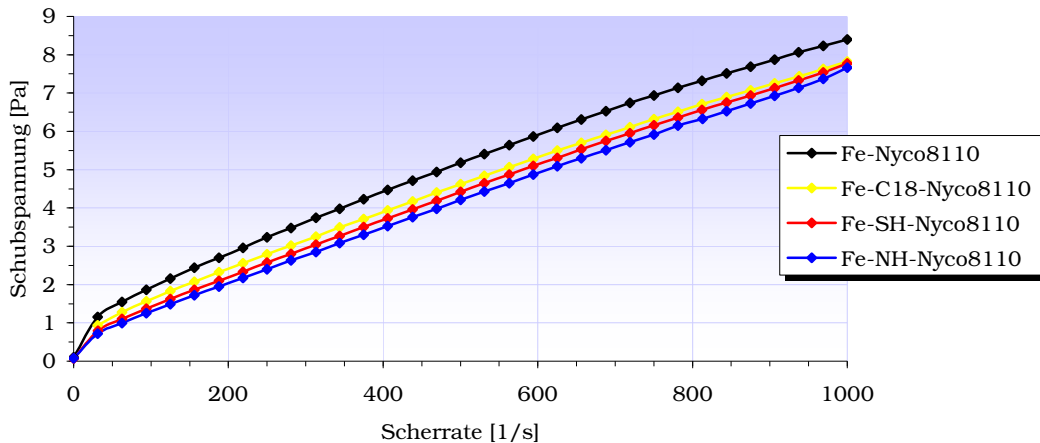


Abb. MRF 7.5: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Nycobase 8110

Offenbar ist dieses Trägermedium infolge seiner polaren Eigenschaften befähigt, das Oberflächenpotential der unbehandelten Partikel zu vermindern und somit einer Ausbildung mechanisch stabiler interpartikulärer Netzwerke entgegenzuwirken.

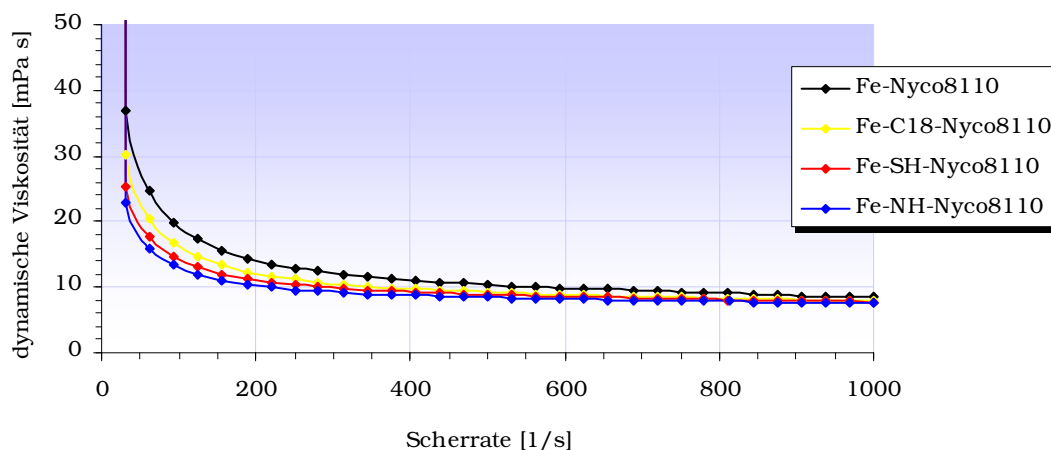


Abb. MRF 7.6: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Nycobase 8110

Aus diesem Grund unterscheiden sich die Formulierungen auf Basis der unmodifizierten Partikel und der funktionalisierten Varianten hinsichtlich ihrer dynamischen Viskosität nur unwesentlich (Abb. MRF 7.6).

Aus der Viskositätskurve (Abb. MRF 7.6) geht hervor, dass die Suspensionen auf Grundlage funktionalisierter Partikel gegenüber der unmodifizierten Variante eine geringfügig verminderte Basisviskosität aufweisen.

Weiterhin wird in Abhängigkeit von der Art der Modifizierung eine verminderte Beständigkeit gegenüber Sedimentation in Relation zu der Referenzformulierung beobachtet (Abb. MRF 7.7).

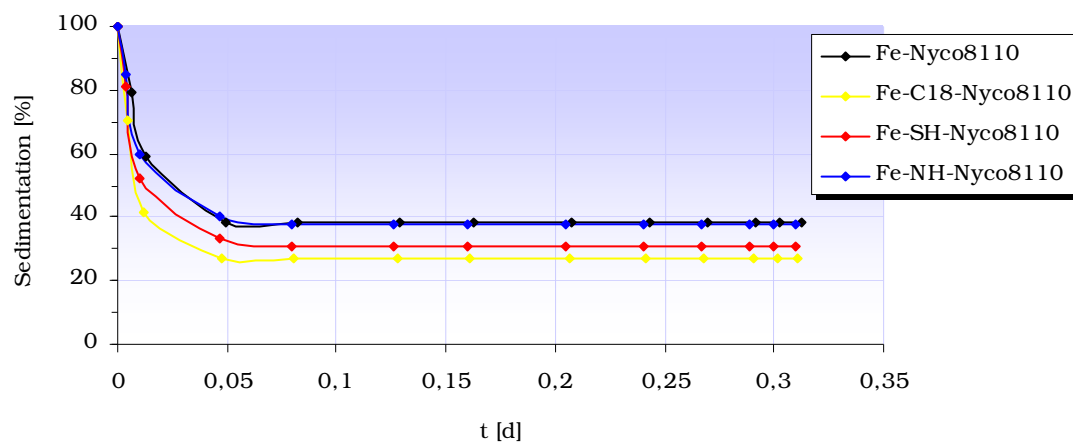


Abb. MRF 7.7: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium NycoBase 8110

Folglich provozieren die geprüften Maßnahmen der Oberflächenmodifikation im vorliegenden Trägermedium ausnahmslos nachteilige Effekte im Sinne der Zielstellung.

### 7.2.6 Trägermedium Polyalkylenglycol (unpolar) Clariant T01/15

Die Immobilisierung eines amino-terminierten Siloxanes auf den Carbonyleisenpartikeln übt keinerlei Effekt auf das rheologische Verhalten der Suspension aus. Hingegen geht die Verankerung eines thiol-terminierten Siloxanrestes sowie einer C18-Kohlenwasserstoffeinheit mit einer Erhöhung der Basisviskosität einher (Abb. MRF 7.8).

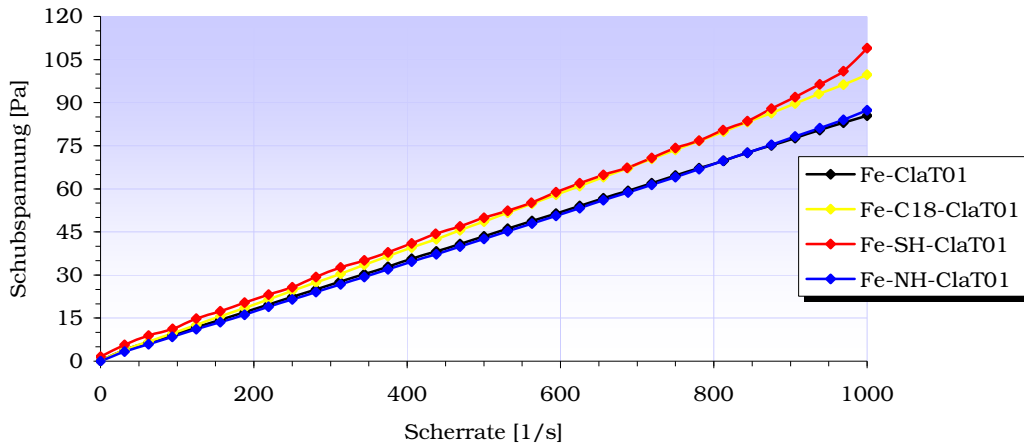


Abb. MRF 7.8: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant T01/15

Die Viskositätskurve (Abb. MRF 7.9) bestätigt die Unabhängigkeit der Basisviskosität von der Oberflächenmodifikation im Fall der Aminosiloxan-Funktionalisierung.

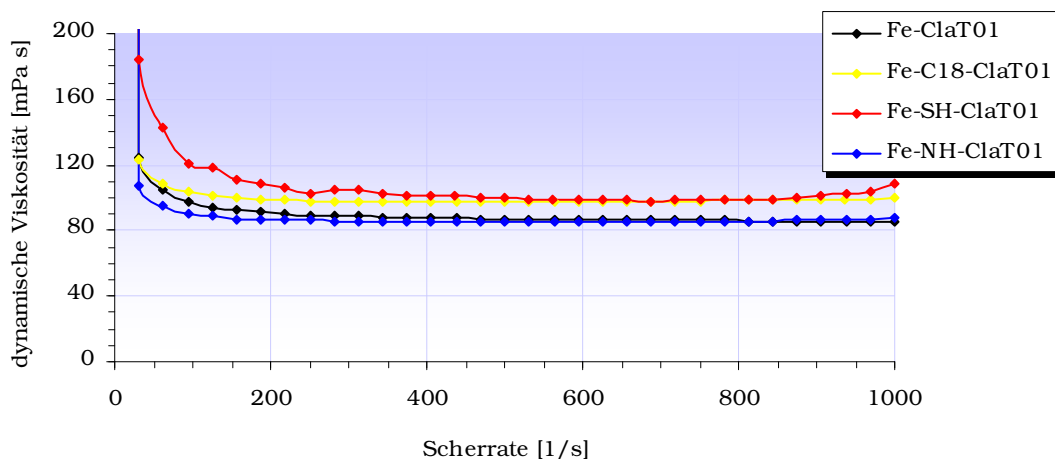


Abb. MRF 7.9: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant T01/15

In der betrachteten unpolaren Trägerflüssigkeit führt die Immobilisierung von Reagenzien mit polaren Struktureinheiten zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber Sedimentation. Auch die Verankerung eines C18-Kohlenwasserstoffrestes hat eine deutliche Stabilisierung der Suspension zur Folge (Abb. MRF 7.10).

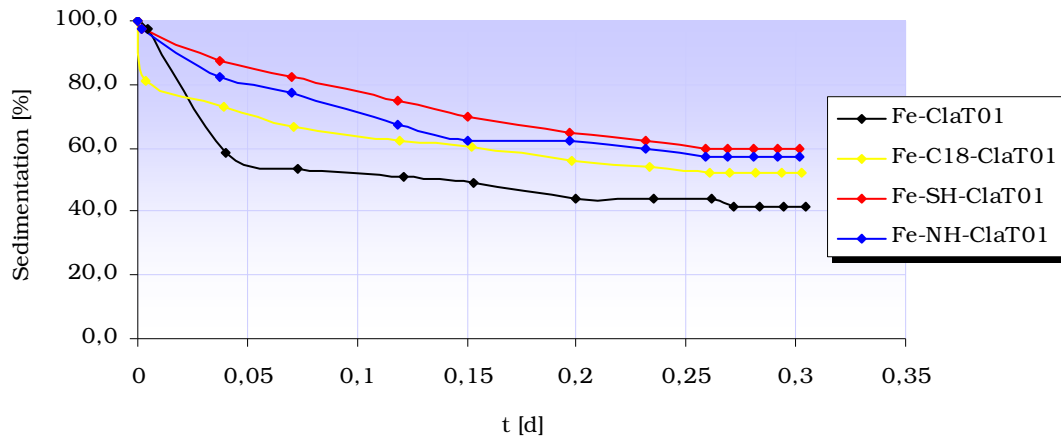


Abb. MRF 7.10: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonsyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant T01/15

Im Rahmen dieser Testreihe wurde aufgezeigt, dass durch die Immobilisierung eines aminoterminierten Siloxanes eine erhöhte Sedimentationsstabilität bei konstanter Basisviskosität erzielt wird. Allerdings ist die Phasengrenze im Sedimentationsversuch mit 57 % auf einem relativ geringen Gesamtniveau angesiedelt.

Der Einsatz eines thiolterminierten Siloxans als Funktionalisierungsreagenz führt zu einem Anstieg der Sedimentationsstabilität von 40 % auf 60 %, implementiert allerdings gleichzeitig eine leicht erhöhte Basisviskosität in das System.

### 7.2.7 Trägermedium Polyalkylenglycol (unpolar) Clariant B11/50

Im vorliegenden unpolaren Trägermedium unterliegen die Formulierungen auf Grundlage der Modifizierung mit polaren Struktureinheiten einer drastischen Zunahme in der dynamischen Viskosität, während die C18-Modifizierung ohne Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften bleibt (Abb. MRF 7.11).

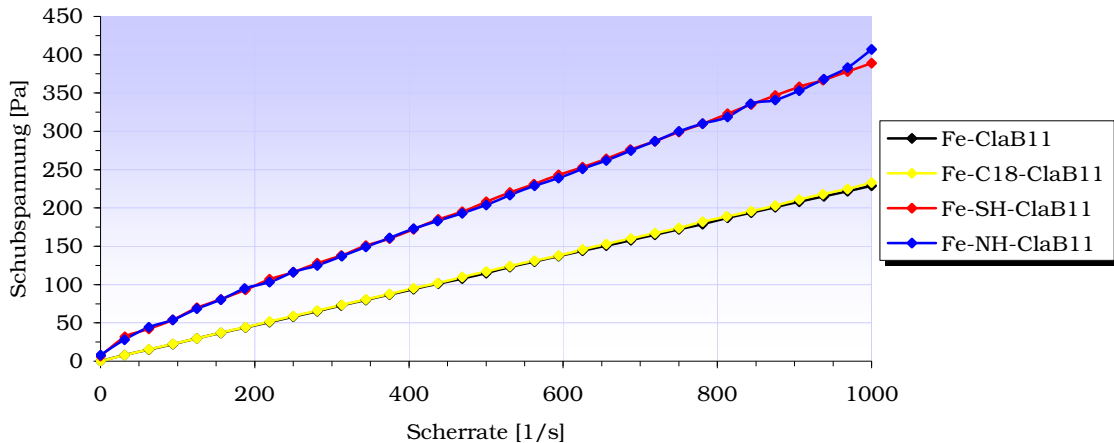


Abb. MRF 7.11: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant B11/50

Die Viskositätskurve (Abb. MRF 7.12) bestätigt die Zunahme der dynamischen Viskosität infolge der Funktionalisierung durch ein amino- bzw. thiolterminiertes Siloxan um ca 160 mPa s.

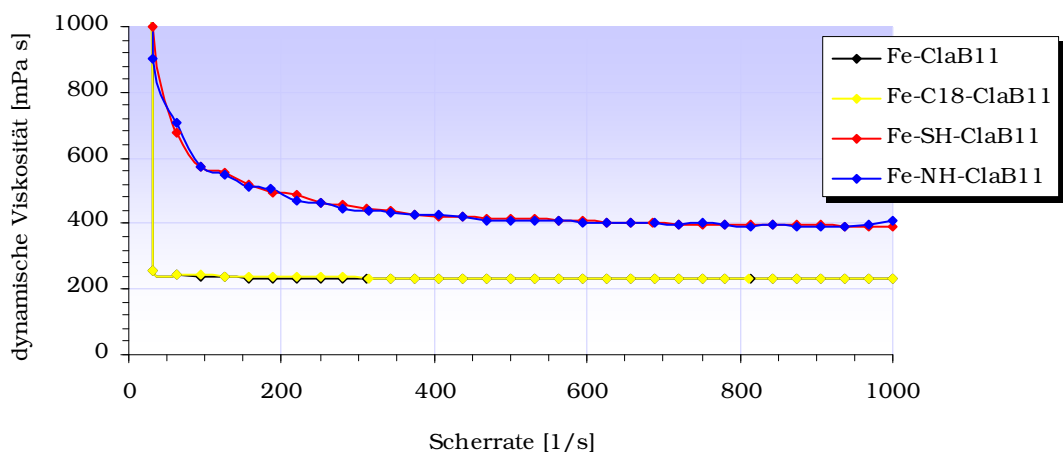


Abb. MRF 7.12: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant B11/50

Aufgrund der hohen Basisviskosität des Trägermediums (vgl. Abb. MRF 7.1) befindet die Phasengrenze im Sedimentationsversuch im Allgemeinen auf einem hohen Niveau (Abb. MRF 7.13). Die Oberflächenmodifikation kann im vorliegenden System nicht zu einer Optimierung der Sedimentationsstabilität beitragen und führt im Fall der C18-Modifizierung sogar zu einer verminderten Beständigkeit der Suspension.

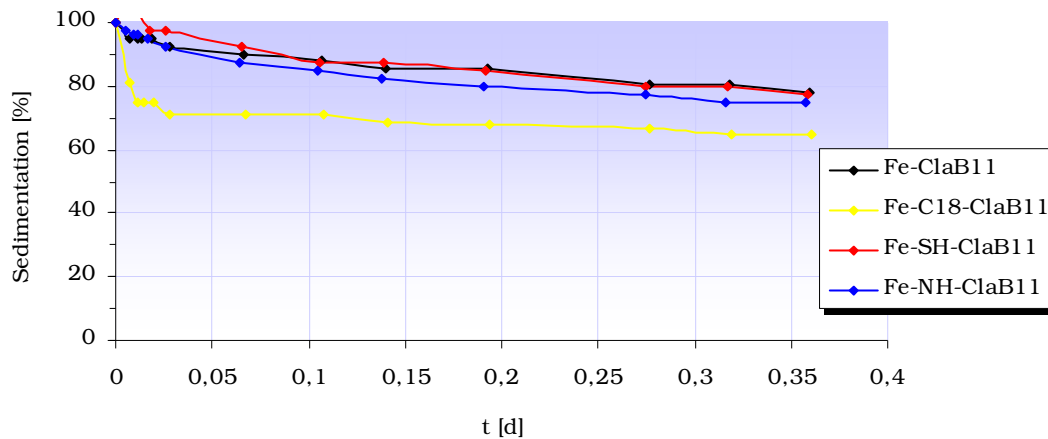


Abb. MRF 7.13: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant B11/50

Aus der Kombination des unpolaren Polyalkylenglycols Clariant B11/50 mit oberflächenfunktionalisierten Carbonyleisenpartikeln resultieren unabhängig von der Art der Modifikation Suspensionen, die aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften für den Einsatz in magnetorheologischen Applikationen ungeeignet sind.

### 7.2.8 Trägermedium Polyalkylenglycol (polar) Clariant PR300

Im polaren Trägermedium Clariant PR300 wird durch die Immobilisierung von Reagenzien mit polaren Struktureinheiten auf den Carbonyleisenpartikeln eine deutlich erhöhte dynamische Viskosität implementiert (Abb. MRF 7.15).

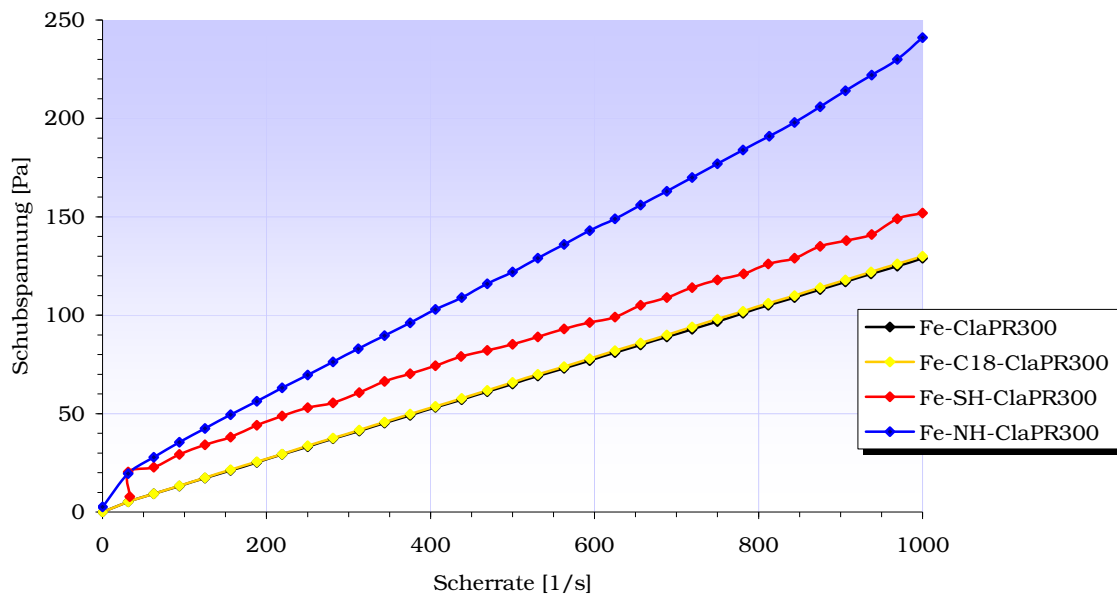


Abb. MRF 7.14: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant PR300

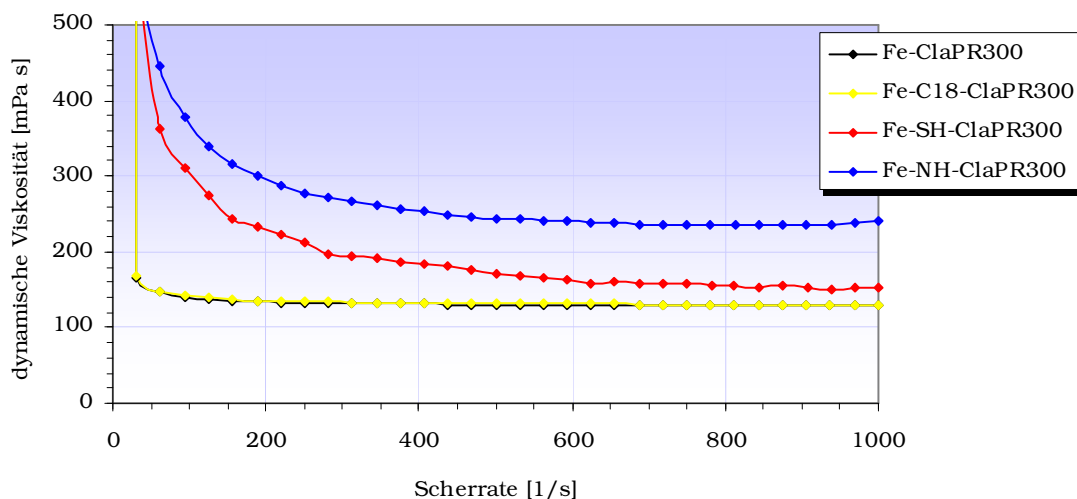


Abb. MRF 7.15: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant PR300

Die Viskositätskurven zeigen auf, dass aus der Immobilisierung einer aminoterminierten Siloxan-einheit eine Erhöhung der dynamischen Viskosität um ca. 100 m·Pas resultiert. Die Suspension auf Basis des thiolterminierten Siloxans zeigt scherverdünnendes Verhalten.

Der Austausch unfunktionalisierter Partikel durch die mercaptosiloxan-modifizierte Variante geht einher mit einer Erhöhung der Phasengrenze von 60 % auf 84 % im Sedimentationsversuch (Abb. MRF 7.16). Die Formulierung auf Basis der aminosiloxan-modifizierten Partikel zeichnet sich durch eine geringfügig erhöhte Stabilität gegenüber Sedimentation aus, während die C18-modifizierte Variante eine leicht verminderte Beständigkeit zeigt.

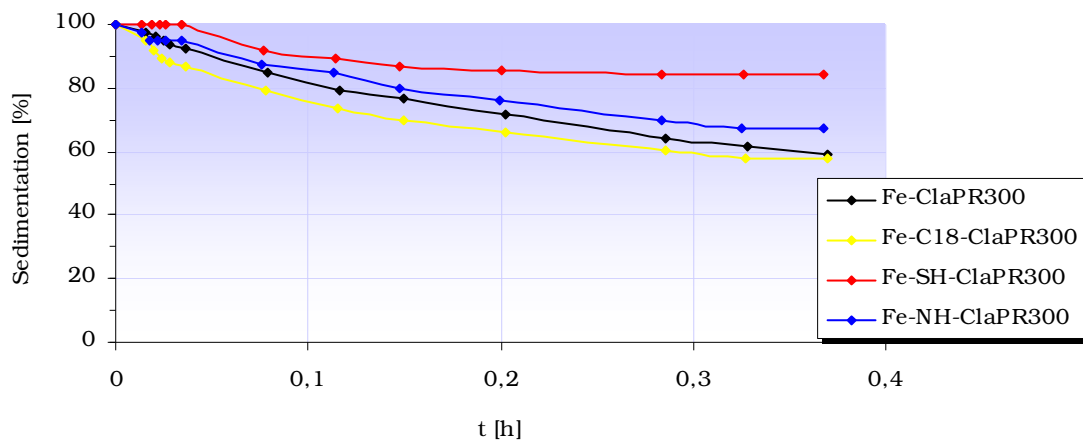


Abb. MRF 7.16: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant PR300

Durch Einsatz von mercaptosiloxan-modifizierten Partikeln im untersuchten System kann eine Erhöhung der Sedimentationsstabilität von 60 % auf 84 % bei akzeptabler Zunahme der dynamischen Viskosität erzielt werden. Unter Berücksichtigung des anwendungstechnischen Aspektes ist allerdings zu beachten, dass die Basisviskosität der vorliegenden Formulierung relativ hohe Werte über 130 mPa s annimmt.



### 7.2.9 Trägermedium Polyalkylenglycol Clariant M350 (polar)

Die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel übt im Fall der mercaptosiloxan- sowie der C18-Modifikation nahezu keinen Einfluss auf die dynamische Viskosität der Suspension aus. Allerdings hat die Verankerung des amino-terminierten Siloxanes auf der Partikeloberfläche eine deutliche Zunahme der dynamischen Viskosität um mehr als 200 mPa s zur Folge (Abb. MRF 7.17).

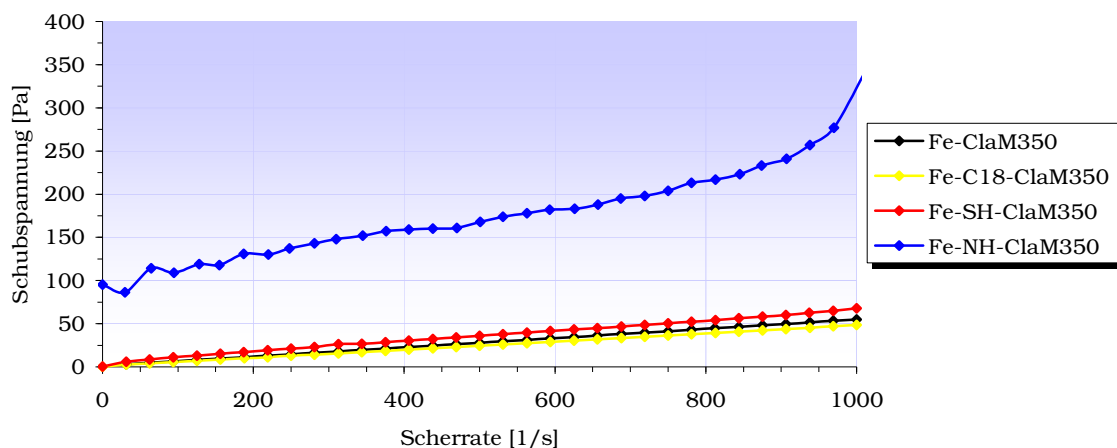


Abb. MRF 7.17: Fließkurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant M350

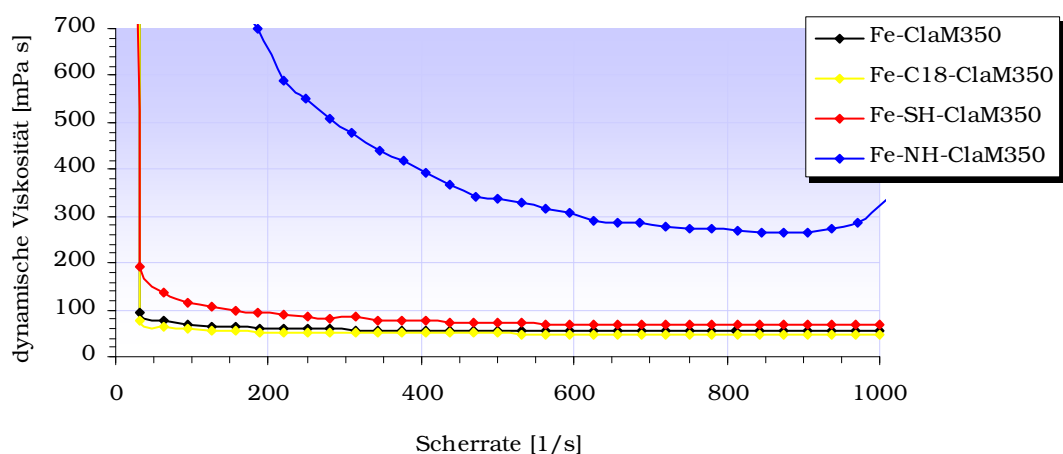


Abb. MRF 7.18: Viskositätskurven magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant M350

Der Austausch der unbehandelten Carbonyleisenpartikel durch mercaptosiloxan- bzw. aminosiloxan-modifizierte Partikel geht einher mit einer Erhöhung der Phasengrenze von 31 % auf 68 % im Sedimentationsversuch (Abb. MRF 7.19). Dies entspricht einer Zunahme der Sedimentationsstabilität von 120 %.

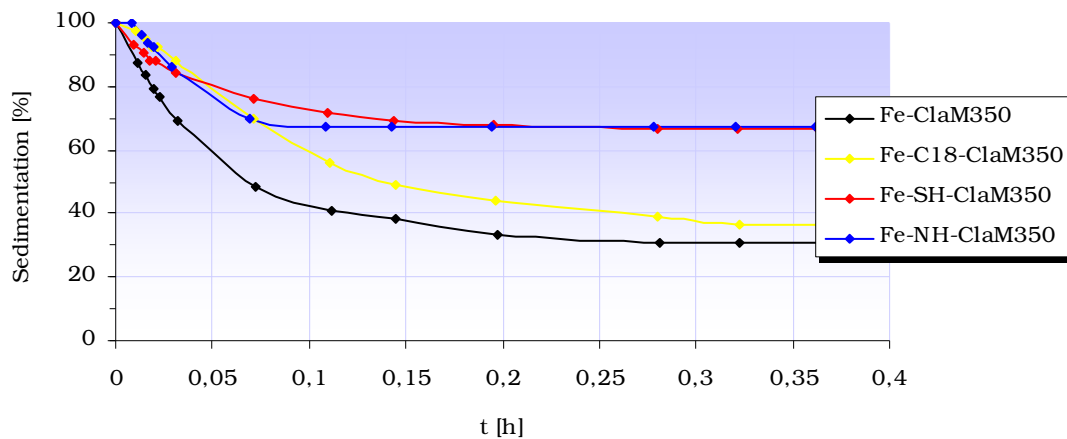


Abb. MRF 7.19: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant M350

Aus Kombination des polaren Polyalkylenglycols Clariant M350 mit der mercaptosiloxan-modifizierten Variante der Carbonyleisenpartikel resultiert eine Erhöhung der Sedimentationsstabilität um 120 % in Relation zur unmodifizierten Variante ohne wesentliche Beeinflussung der Viskosität. Vor dem anwendungstechnischen Hintergrund ist zudem hervorzuheben, dass die dynamische Viskosität auf einem relativ niedrigen Niveau deutlich unter 100 mPa s rangiert. Folglich konnte durch eine derartige Kombination von Oberflächenmodifikation und Trägerflüssigkeit eine Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Sedimentationsstabilität und Basisviskosität erreicht werden.

## 7.3 Zusammenfassung der Resultate Kapitel 7

Die Kombination der mercaptosiloxan-modifizierten Carbonyleisenpartikel mit polaren Polyalkylenglycolen erwies sich als leistungsfähige Maßnahme zur Stabilisierung der Suspensionen gegenüber Sedimentation.

Im Fall des Produktes Clariant PR300 führte ein Austausch der unbehandelten Carbonyleisenpartikel zu einer Erhöhung der Phasengrenze von 60 % auf 84 % im Sedimentationsversuch, begleitet von einem tolerierbaren Anstieg der Basisviskosität um ca. 25 mPa s.

Bei Einsatz des Polyalkylenglycols Clariant M350 konnte eine tatsächliche Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Sedimentationsstabilität und Basisviskosität erzielt werden. Die Modifikation durch das mercapto-terminierte Siloxan führte zu einer Erhöhung der Sedimentationsstabilität von 31 % auf 68 %, einhergehend mit einem Anstieg der Basisviskosität um lediglich 10 mPa s. Unter dem anwendungstechnischen Aspekt ist hervorzuheben, dass die Basisviskosität dieser Formulierung auf einem relativ niedrigen Niveau unter 100 mPa s angesiedelt ist.

## 8 Zusammenfassung und Diskussion

Im Focus einer ersten Versuchsreihe stand die Prüfung einer grundsätzlichen Eignung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz zur Oberflächenfunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln. Weiterhin wurde die Ermittlung von Methoden zur gezielten Optimierung des Bedeckungsgrades durch eine geeignete Aktivierung der Partikeloberfläche angestrebt.

Der Massenanteil an Kohlenstoff, welcher infolge der Funktionalisierung mittels n-Octanol auf der Partikeloberfläche etabliert werden konnte, beläuft sich zu 0,14 %. Dieser Gehalt an immobilisiertem organischen Material erwies sich als ausreichend, um den Partikeln hydrophobe Eigenschaften zu verleihen.

Eine deutliche Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Vergleich zu diesem Referenzsystem gelang im Fall einer Aktivierung durch partielle Hydrolyse (Fe-PH) um 80 %, durch eine Vorbehandlung mit Salpetersäure (Fe-HNO<sub>3</sub>) um 78 % sowie durch eine Vorbehandlung mit Salzsäure (Fe-HCl) um 30 %.

Im Rahmen einer zweiten Versuchssequenz wurde der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel auf die wesentlichen Materialeigenschaften einer MRF (off-state-Viskosität, Sedimentationsstabilität, Schubspannung im Magnetfeld) exemplarisch anhand von C18-modifizierten Carbonyleisenpartikeln ermittelt.

Magnetorheologische Suspensionen auf Basis der funktionalisierten Partikel zeichnen sich im unpolaren Trägermedium gegenüber Formulierungen auf Basis un behandelter Partikel durch eine verminderte Basisviskosität aus. Allerdings verursacht die Organofunktionalisierung gleichzeitig eine Reduktion der Sedimentationsstabilität. Der Effekt, welcher durch die kovalente Anbindung eines C18-Kohlenwasserstoffrestes in eine magnetorheologische Formulierung implementiert wurde, ist auf dem Leistungsniveau eines konventionellen Dispergiermittels angesiedelt.

Im polaren Trägermedium wurden keinerlei Auswirkungen der Funktionalisierung auf die rheologischen Eigenschaften sowie das Sedimentationsverhalten der magnetorheologischen Flüssigkeit beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Suspensionen wurden unabhängig von der Art des Trägermediums durch die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel nicht beeinflusst.

Basierend auf diesen Erkenntnissen bestand das Ziel einer dritten Testreihe in der Identifizierung geeigneter Kombinationen aus Oberflächenmodifikation und Trägermedium zur Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Basisviskosität und Sedimentationsstabilität.

Dabei erwies sich die Kombination von mercaptosiloxan-modifizierten Carbonyleisenpartikeln mit polaren Polyalkylenglycolen als leistungsfähige Maßnahme zur Stabilisierung der Suspensionen gegenüber Sedimentation.

Im Fall des Produktes Clariant PR300 führte ein Austausch der unbehandelten Carbonyleisenpartikel zu einer Erhöhung der Phasengrenze von 60 % auf 84 % im Sedimentationsversuch, begleitet von einem tolerierbaren Anstieg der dynamischen Viskosität um ca. 25 mPa·s.

Bei Einsatz des Polyalkylenglycols Clariant M350 konnte der Zielkonflikt zwischen Sedimentationsstabilität und Basisviskosität weiter aufgeweitet werden. Die Modifikation durch das mercapto-terminierte Siloxan führte zu einer Erhöhung der Phasengrenze von 31 % auf 68 % im Sedimentationsversuch, entsprechend einer Zunahme der Sedimentationsstabilität um 120 %. Diese Maßnahme ging mit einem Anstieg der dynamischen Viskosität um lediglich 10 mPa s einher. Darüber hinaus zeichnet sich diese Formulierung durch eine relativ niedrige Basisviskosität deutlich unter 100 mPa s aus und ist somit vor dem anwendungstechnischen Hintergrund von großem Interesse.

# 9 Experimenteller Teil

## 9.1 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktionsführung

Da sich die in den durchgeführten Versuchen eingesetzten Reaktanden sowie die auftretenden Intermediate überwiegend durch eine hohe Instabilität gegenüber Hydrolyse auszeichnen, ist bei der Reaktionsführung ein möglichst vollständiger Wasserausschluss anzustreben. Zu diesem Zweck liegt allen Versuchsreihen eine im Folgenden beschriebene, allgemeine Arbeitsweise zugrunde:

Die verwendeten Apparaturen werden im evakuierten Zustand durch Erhitzen von an der Wandung adsorbiertem Wasser befreit und zur Beschickung mit Reaktanden nach dem Abkühlen mit Argon belüftet. Filtrationen erfolgt unter Aufrechterhaltung der Inertgasatmosphäre über Schlenkfritten (P 4), welche zuvor dem oben erläuterten Trocknungsvorgang unterzogen wurden. Die erhaltenen Produkte werden unter Inertgasatmosphäre in eine Argon – Glove – Box überführt und dort verwahrt.

## 9.2 Experimente zu Kapitel 5

### 9.2.1 Funktionalisierung mit n-Octanol via Silicium(IV)-chlorid

25 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 12 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 12 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin sowie 2,4 mL abs. n-Octanol in der genannten Reihenfolge im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand

wurde in der genannten Reihenfolge sechsmal mit 10 mL abs. DCM und viermal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 9.2.2 Aktivierung der Oberfläche

#### *Aktivierung durch 0,1 molare Salzsäure*

25 g der zu aktivierenden Carbonyleisenpartikel wurden in 5 mL 0,1 molarer Salzsäure suspendiert und für die Dauer von 1 h gerührt. Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des Feststoffs über eine Glastiegelfritte (Po. 4). Der Feststoff wurde zunächst mit dest. Wasser bis Erreichen der Neutralität gewaschen. Zum Beschleunigen des Trocknungsvorgangs wurde nachfolgend viermal mit THF gewaschen. Die auf diese Weise vorbehandelten Partikel wurden für die Dauer von 4 h im Vakuum getrocknet und im Anschluss unverzüglich umgesetzt.

#### *Aktivierung durch 0,1 molare Salpetersäure*

Die Aktivierung der Carbonyleisenpartikel mit 0,1 molarer Salpetersäure erfolgte in Analogie zum Verfahren mit 0,1 molarer Salzsäure.

#### *Aktivierung durch Natronlauge ( $w(\text{NaOH}) = 30\%$ )*

Die Aktivierung der Carbonyleisenpartikel mit Natronlauge ( $w(\text{NaOH}) = 30\%$ ) erfolgte in Analogie zum Verfahren mit 0,1 molarer Salzsäure.

#### *Aktivierung durch Wasserstoffperoxid-Lösung bei Raumtemperatur sowie bei 80 °C*

25 g der zu aktivierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in Wasserstoffperoxid-Lösung ( $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$ ) suspendiert und für die Dauer von 1 h bei Raumtemperatur bzw. bei 80 °C gerührt. Nach Ablauf dieser Zeitspanne erfolgte die Abtrennung des Feststoffs über eine Glastiegelfritte (Po. 4). Der Feststoff wurde zunächst mit dest. Wasser bis Erreichen der Neutralität gewaschen. Zum Beschleunigen des Trocknungsvorgangs wurde nachfolgend viermal mit THF gewaschen. Die auf diese Weise vorbehandelten Carbonyleisenpartikel wurden für die Dauer von 4 h im Vakuum getrocknet und im Anschluss unverzüglich umgesetzt.

### 9.2.3 Reaktionskaskade

25 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 12 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und die Carbonylisenpartikel für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Nachfolgend wurden die Carbonylisenpartikel auf eine Schlenkfritte überführt und mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nachfolgend wurde zweimal mit abs. THF und dreimal mit abs. DCM gewaschen und für die Dauer von 4 h im Vakuum getrocknet.

Für die zweite Stufe der Kaskade wurden die trockenen Partikel wiederum mit 12 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für 12 h unter Inertgasbedingungen refluxiert.

Nach Abschluss der vierten Stufe der Reaktionskaskade erfolgte die Zugabe von 12 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin sowie 2,4 mL abs. n-Octanol in der genannten Reihenfolge im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde in der genannten Reihenfolge sechsmal mit 10 mL abs. DCM und viermal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 9.2.4 Partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

10 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden im Inertgasgegenstrom mit 20 mL abs. THF und 4 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für die Dauer von 10 min gerührt. Nachfolgend wurden tropfenweise unter starkem Rühren 0,2 mL dest. Wasser hinzugegossen. Die Suspension wurde für 12 h gerührt.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das Lösungsmittel und das Chlorsiloxangemisch im Vakuum entfernt und die Partikel für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 12 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin sowie 2,4 mL abs. n-Octanol in der genannten Reihenfolge im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.



Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde in der genannten Reihenfolge sechsmal mit 10 mL abs. DCM und viermal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 9.2.5 Aktivierung durch Ultraschall

Die Reaktionsführung der vorliegenden Versuchssequenz entspricht der Darstellung gemäß 9.2.1. Parallel zur Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid erfolgte eine Behandlung mit Ultraschall (320 W, 35 KHz).

### 9.2.6 Funktionalisierung mit 1-Hexadecanol via $\text{SiCl}_4$

25 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 12 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

2 g 1-Hexadecanol wurden zunächst durch Trocknung im Vakuum für die Dauer von zwei Stunden von evtl. enthaltenem Wasser befreit und nachfolgend in 12 mL abs. THF und 5 mL Triethylamin gelöst. Die auf diese Weise bereitete Lösung wurde nach Abschluss des Trocknungsvorgangs unter Inertgasbedingungen in die Reaktionsapparatur überführt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert und nachfolgend gemäß der Darstellung in 9.2.1 aufgearbeitet.

### 9.2.7 Funktionalisierung mit n-Butyllithium via $\text{SiCl}_4$

25 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 12 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Im Anschluss wurden 20 mL einer Lösung von n-Butyllithium in Cyclohexan ( $c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) unter Inertgasbedingungen in die Reaktionsapparatur überführt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert und nachfolgend gemäß der Darstellung in 9.2.1 aufgearbeitet.

## 9.3 Experiment zu Kapitel 6

### 9.3.1 Funktionalisierung mit n-Octadecanol via Silicium(IV)-chlorid

Die Darstellung von 400 g an funktionalisierten Partikeln wurde in Form zweier Ansätze im Umfang von jeweils 200 g realisiert.

200 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 60 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum unter Erwärmen auf  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

6 g 1-Octadecanol wurden zunächst durch Trocknung im Vakuum für die Dauer von 2 h von evtl. enthaltenem Wasser befreit und nachfolgend in 60 mL abs. THF und 15 mL Triethylamin gelöst. Die auf diese Weise bereitete Lösung wurde nach Abschluss des Trocknungsvorgangs unter Inertgasbedingungen in die Reaktionsapparatur überführt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert und nachfolgend gemäß der Darstellung in 9.2.1 aufgearbeitet.

## 9.4 Experimente zu Kapitel 7

### 9.4.1 Funktionalisierung mit SMS-042

Die Darstellung von 400 g an funktionalisierten Partikeln wurde in Form zweier Ansätze im Umfang von jeweils 200 g realisiert.

200 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 60 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum unter Erwärmen auf 40 °C entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

15 mL des Mercaptopropylmethylsiloxans SMS-42 (ABCR) wurden unter Erwärmen auf 30 °C im Vakuum für die Dauer von 30 Minuten von evtl. enthaltenem Wasser befreit und nachfolgend in 60 mL abs. THF und 15 mL Triethylamin gelöst. Die auf diese Weise bereitete Lösung wurde nach Abschluss des Trocknungsvorgangs unter Inertgasbedingungen in die Reaktionsapparatur überführt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert und nachfolgend gemäß der Darstellung in 9.2.1 aufgearbeitet.

#### 9.4.2 Funktionalisierung mit SKT 7747

Die Darstellung von 400 g an funktionalisierten Partikeln wurde in Form zweier Ansätze im Umfang von jeweils 200 g realisiert.

200 g der zu funktionalisierenden Carbonyleisenpartikel EL wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die getrockneten Partikel wurden nachfolgend mit 60 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum unter Erwärmen auf 40 °C entfernt und die Carbonyleisenpartikel für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

50 g des Aminomethylsiloxans SKT 7747 (GE Bayer Silicones) wurden unter Erwärmen auf 30 °C im Vakuum für die Dauer von 1 h von evtl. enthaltenem Wasser befreit und nachfolgend in 60 mL abs. THF und 15 mL Triethylamin gelöst. Die auf diese Weise bereitete Lösung wurde nach Abschluss des Trocknungsvorgangs unter Inertgasbedingungen in die Reaktionsapparatur überführt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert und nachfolgend gemäß der Darstellung in 9.2.1 aufgearbeitet.

# 10 Anhang

## 10.1 Röntgenpulverdiffraktogramme

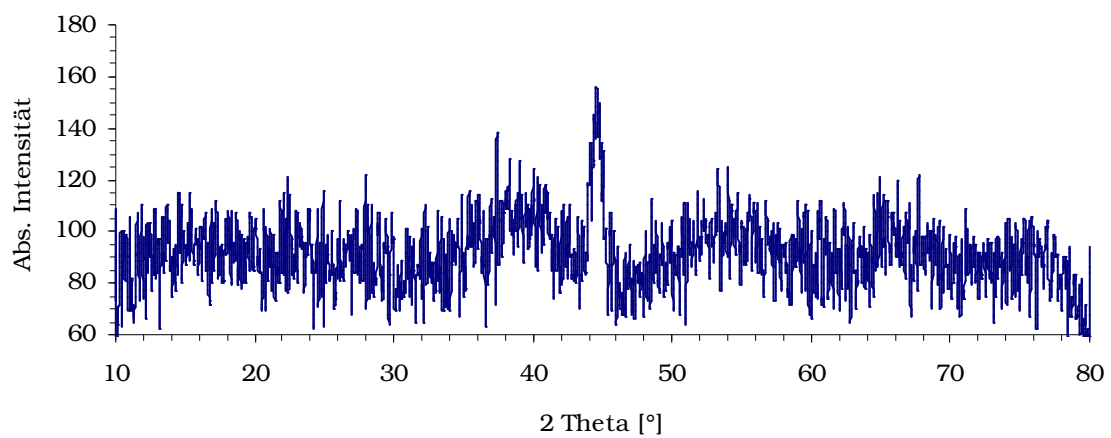


Abb. MRF 10.1: CEP EL

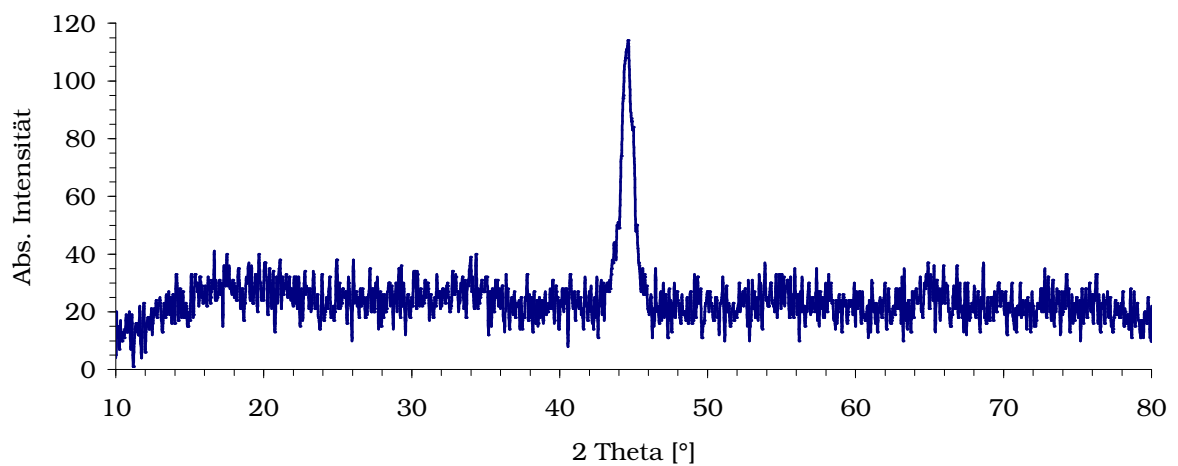


Abb. MRF 10.2: Fe-HCl

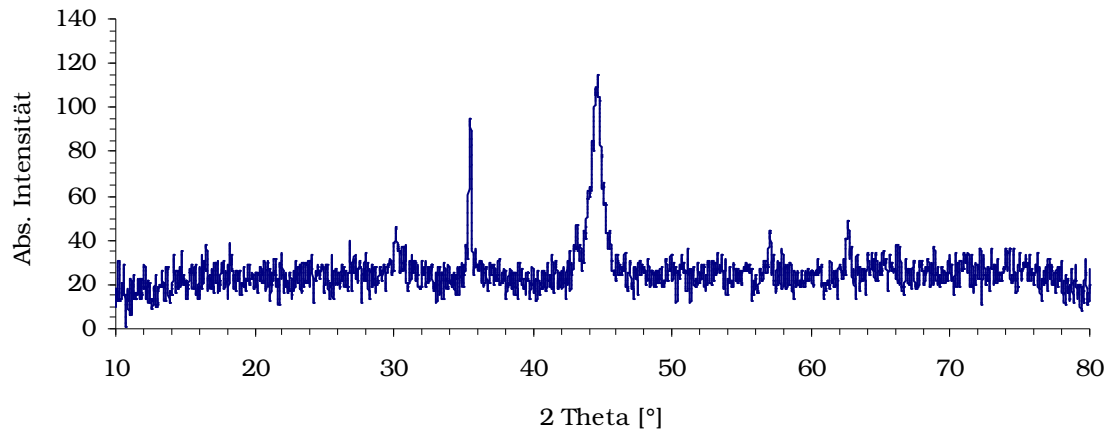


Abb. MRF 10.3: Fe-HNO<sub>3</sub>

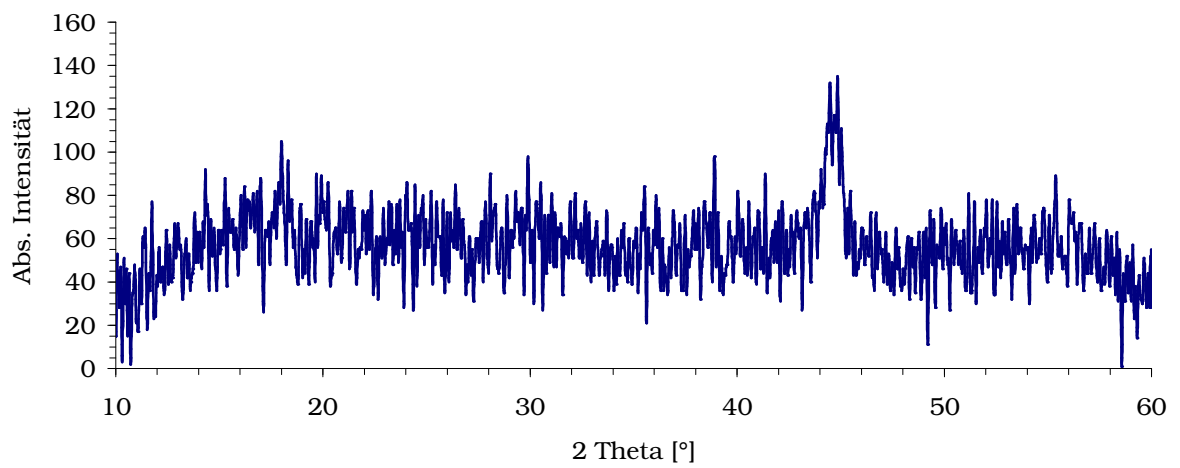


Abb. MRF 10.4: Fe-NaOH

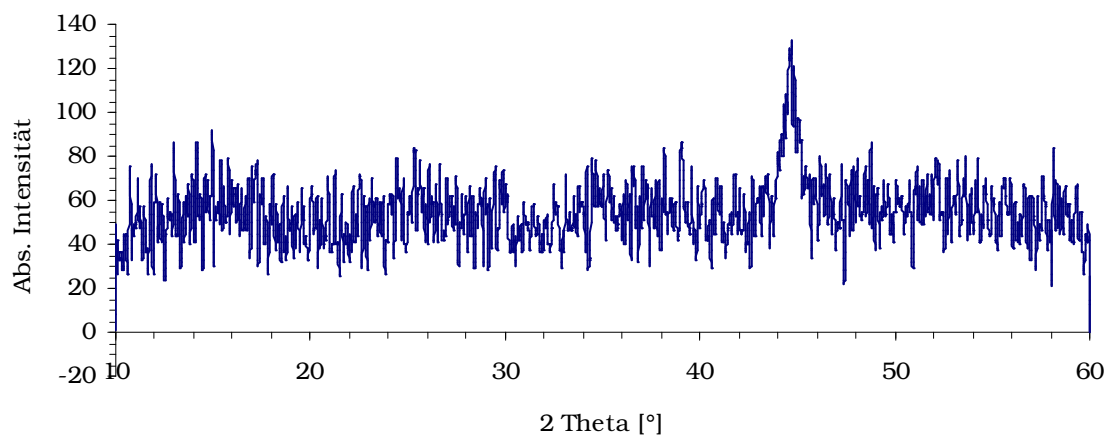


Abb. MRF 10.5: Fe-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>RT

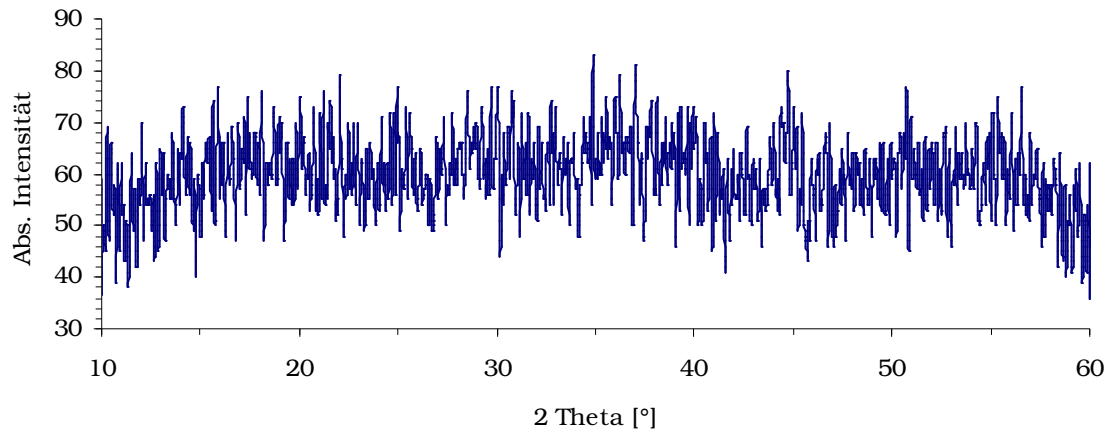


Abb. MRF 10.6: H<sub>2</sub>O<sub>280</sub>

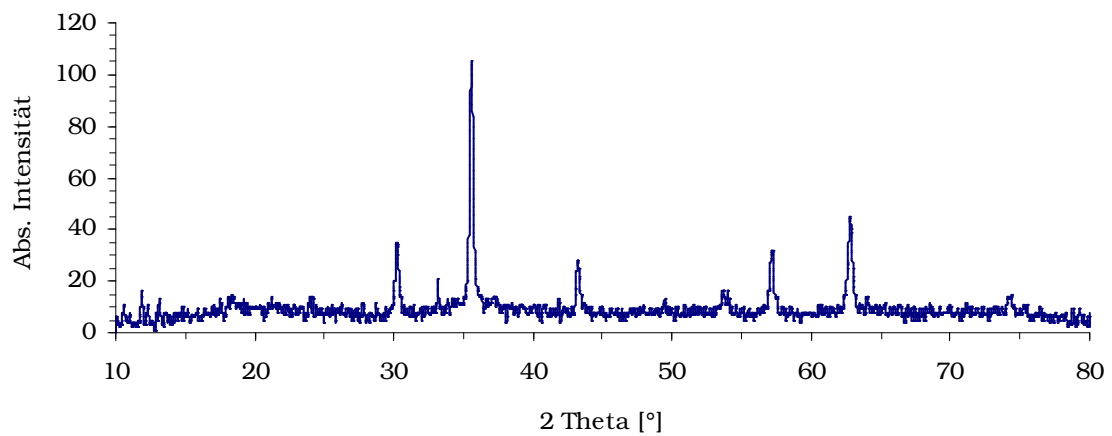


Abb. MRF 10.7: Fe-C<sub>16</sub>

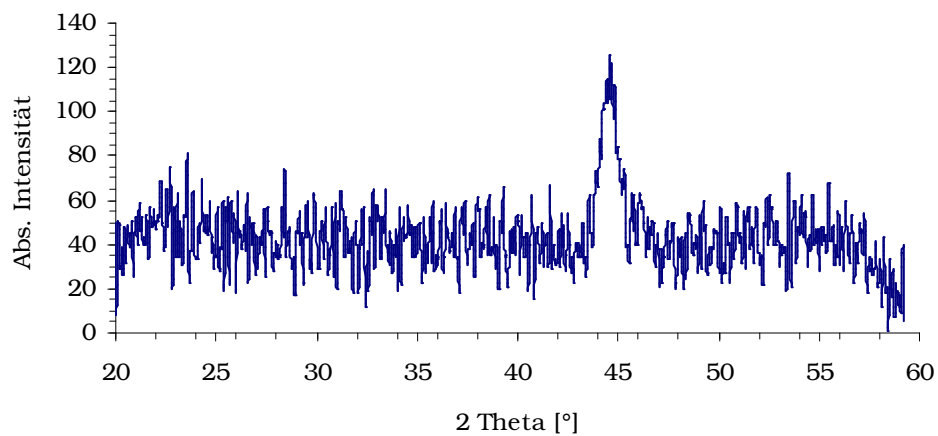
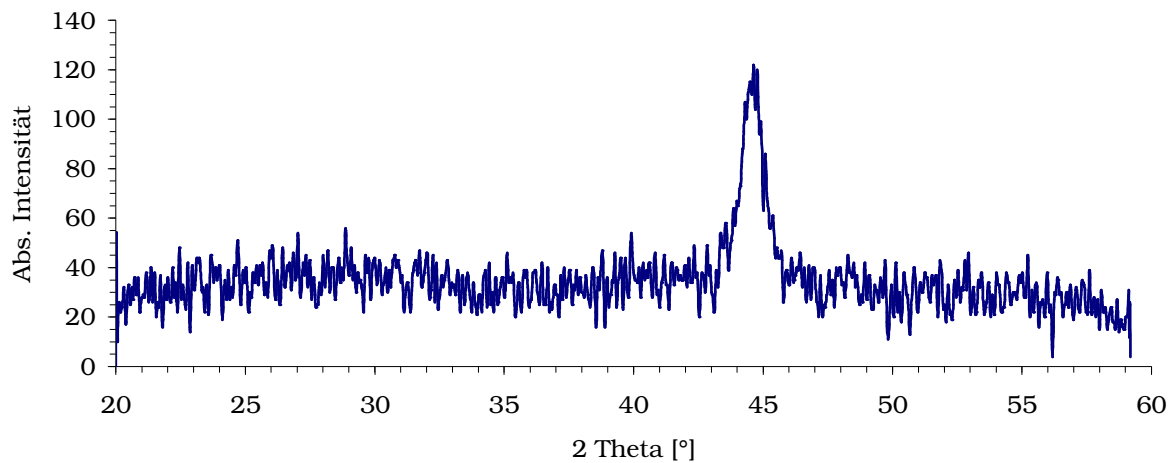
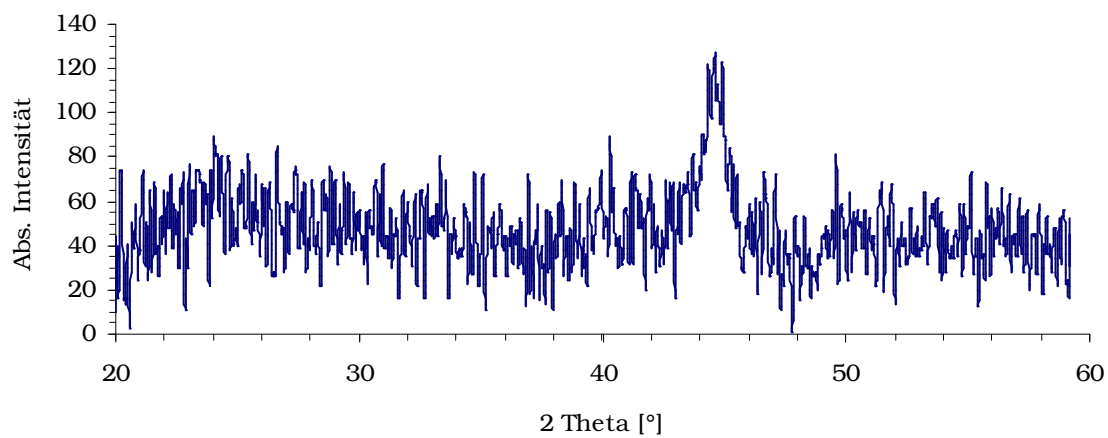


Abb. MRF 10.8: Fe-C<sub>18</sub>



*Fe-MRF 10.9: Fe-SH (SMS-042)*



*Abb. MRF 10.10: Fe-NH (SKT 7747)*

## 10.2 Liste der Analysengeräte

Kohlenstoffanalyse: Eltra, CS-2000

Röntgendiffraktometer: Stoe, Stadi P, PSD, Cu-K $\alpha$ -Strahlung  
Stoe, Software WinX<sup>pow</sup>

Rheometer: MCR 300, Paar Physica



### 10.3 Verwendete Chemikalien

n-Butyllithium	0,2 M Lsg. in Cyclohexan (Sigma-Aldrich)
Carbonyleisenpartikel EL	(BASF)
Dichlormethan	wasserfrei, 99,8 % (Aldrich)
1-Hexadecanol	99 % (Aldrich)
1-Octadecanol	99,9 % (Aldrich)
1-Octanol	wasserfrei, 99+ % (Aldrich)
Silicium(IV)-chlorid	techn. (Fluka)
SKT 7747	(GE Bayer Silicones)
SMS-042	(ABCR)
Tetrahydrofuran	wasserfrei, 99,9 % (Aldrich)
Triethylamin	p.a. > 99,5 % (Fluka)

# 11 Literatur

- [1] Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, Homepage, **2008**
- [2] R. TAO, *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, 13, 979
- [3] J. D. CARLSON, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2002**, 13, 431
- [4] D. J. KLINGENBERG, *AIChE Journal* **2001**, 47, 246
- [5] S. J. DYKE, B. F. SPENCER JR, M. K. SAIN, J. D. CARLSON, *Smart. Mater. Struct.* **1996**, 5, 565
- [6] J. RABINOW, *Transactions of the AIEE* **1948**, 67, 1308
- [7] D. P. GARG, M. A. ZIKRY, G. L. ANDERSON, *Smart. Mater. Struct.* **2001**, 10, 610
- [8] R. STANWAY, *Materials Science and Technology* **2004**, 20, 931
- [9] MARTIN KRÖGER, PATRICK ILG, SIEGFRIED HESS, *J. Phys.: Condens. Matter* **2003**, 15, 1403
- [10] K. WEISS, J. D. CARLSON, J. P. COULTER, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **1993**, 4, 13
- [11] F. D. GONCALVES, J.-H. KOO, M. AHMADIAN, *The Shock and Vibration Digest* **2006**, 38, 203
- [12] Magnetic Fluid Clutch Technical News Bulletin, National Bureau of Standards **1948**, 32/4, 54
- [13] COOLIDGE, HALBERG, *Transactions of the AIEE* **1955**, 74, 149
- [14] US Patent 5652704 **1997**
- [15] L. C. YANYO, *Magnetorheological Fluids for Damping Systems and X-by-wire Applications*, *Associazione Technica Dell'Automobile* **2005**, 58, 26
- [16] LORD Corporation, Cary, N. C., Homepage **2008**
- [17] B. CORBETT, *Ward's Auto World* **2000**, 26, 49
- [18] J.-M. KO, *Proc. 3<sup>rd</sup> World Congress on 'Structural Control'*, Como, Italy **2002**
- [19] J. D. CARLSON, J. L. SPROSTON, "Controllable Fluids in 2000-Status of ER and MR Fluid Technology", *Actuator 2000-7<sup>th</sup> Int. Conf. on New Actuators* **2001**
- [20] J. M. GINDER, *Encyclopedia of Applied Physics* **1996**, 16, 487
- [21] Y. SAKAI, "The 'ECVT' Electro Continuously Variable Transmission", *SAE Technical Paper No. 880481* **1988**
- [22] Subaru of America, Inc., Homepage **2008**
- [23] General Motors Corporation, Homepage **2008**
- [24] R. BÖLTER, *Design von Aktoren mit magnetorheologischen Flüssigkeiten*, Dissertation, Universität des Saarlandes **1998**

- [25] J. LEWIS, Design News **1999**
- [26] W. I. Kordonski, D. GOLINI, R. TAO (Ed.) Proc. of. 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Electro-rheological Fluids and Magneto-rheological Suspensions, World Scientific, Singapore **2000**, 682
- [27] K. SHIMADA, Y. AKAGAMI, S. KAMIYAMA, T. FUJITA, T. MIYAZAKI, A. SHIBAYAMA, J. Intell. Mater. Syst. Struct. **2002**, 13, 405
- [28] R. M. BOZWORTH, Ferromagnetism, IEEE Press, New Jersey **2003**
- [29] R. T. FOISTER, V. R. IYENGAR, S. M. YURGELEVIC, US Patent 6687058 **2004**
- [30] V. R. IYENGAR, US Patent 6818143 **2004**
- [31] K. A. KINTZ, T. L. FOREHAND, US Patent 6395193 **2002**
- [32] R. M. GERMAN, Powder Metallurgy Science, Sec. Ed., Metal Powder Industries Federation, New Jersey **1994**
- [33] J. D. CARLSON, K. D. WEISS, US Patent 5382373 **1995**
- [34] K. D. WEISS, J. D. CARLSON, D. A. NIXON, US Patent 5900184 **1999**
- [35] K. D. WEISS, J. D. CARLSON, D. A. NIXON, US Patent 6027664 **2000**
- [36] C. KORMANN, E. SCHWAB, M. LAUN, US Patent 5505880 **1996**
- [37] A. FUCHS, F. GORDANINEJAD, D. BLATTMANN, G. H. HAMANN, US Patent 6527972 **2003**
- [38] M. R. JOLLY, J. W. BENDER, J. D. CARLSON, J. Intell. Mater. Syst. Struct. **1999**, 10, 5
- [39] S. GENÇ, P. P. PHULE, Smart Materials and Structures **2002**, 11, 140
- [40] R. T. FOISTER, US Patent 5667715 **1997**
- [41] B. D. CHIN, J. H. PARK, M. H. KWON, O. O. PARK, Rheologica Acta **2001**, 40, 211
- [42] O. VOLOKOVA, G. BOSSIS, M. GUYOT, V. BASHTOVOI, A. REKS, Journal of Rheology **2000**, 44, 91
- [43] A. J. MARGIDA, K. D. WEISS, J. D. CARLSON, International Journal of Modern Physics B **1996**, 10, 3335
- [44] H. A. BARNES, J. F. HUTTON, K. WALTERS, An Introduction to Rheology, Elsevier Science Publishers, New York **1989**
- [45] M. A. GOLDEN, J. C. ULICNY, K. S. SNAVELY, A. L. SMITH, US Patent 6932917 B2 **2005**
- [46] S. THURM, S. ODENBACH, Physics of Fluids **2003**, 15, 1658
- [47] J. C. ULICNY, A. L. SMITH, M. A. GOLDEN, B. L. MCDERMOTT, T. J. CHAPATON, US Patent **2004**
- [48] D. KITTIPOOMWONG, D. J. KLINGENBERG, J. C. ULICNY, Journal of Rheology **2005**, 49, 1521
- [49] K. D. WEISS, J. D. CARLSON, D. A. NIXON, US Patent 5578238 **1996**
- [50] X. THANG, Y. CHEN, H. CONRAD, J. Intell. Mater. Syst. Struct. **1996**, 7, 517
- [51] X. Z. ZHANG, X. L. GONG, P. Q. ZHANG, Q. M. WANG, J. Appl. Phys. **2004**, 96, 2356
- [52] P. P. PHULE, MRS Bulletin 1998, 23 (8), 23
- [53] P. P. PHULE, M. P. MILHACIN, S. GENÇ, Journal of Materials Research **1999**, 14, 3037

- [54] S. T. LIM, M. S. CHO, I. B. JANG, H. J. CHOI, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 282, 170
- [55] V. R. IYENGAR, T. J. KACSANDY, US Patent 6824700 **2004**
- [56] J. D. CARLSON, US Patent 6132633 **2000**
- [57] B. C. MUNOZ, G. W. ADAMS, N. VAN TRANG, J. R. KITCHIN, US Patent 6203717 **2001**
- [58] R. T. FOISTER, V. R. IYENGAR, S. M. YURGELEVIC, US Patent 6592772 **2003**
- [59] J. D. CARLSON, K. D. WEISS, US Patent 5382373 **1995**
- [60] B. C. MUNOZ, US Patent 5683615 **1997**
- [61] B. C. MUNOZ, A. J. MARGIDA, T. J. KAROL, US Patent 5705085 **1998**
- [62] K. D. WEISS, D. A. NIXON, J. D. CARLSON, A. J. MARGIDA, US Patent 5645752 **1997**
- [63] P. P. PHULE, US Patent 5985168 **1999**
- [64] C. FANG, B. Y. ZHAO, L. S. CHEN, et al. *Smart Materials and Structures* **2005**, 14, N1
- [65] W. PODSZUN, O. HALLE, J. KIJLSTRA, R. BLOODWORTH, E. WENDT, US Patent 5989447 **1999**
- [66] BASF Homepage **2008**
- [67] V. R. IYENGAR, R. T. FOISTER, US Patent 6599439 **2003**
- [68] T. J. KAROL, B. C. MUNOZ, A. J. MARGIDA, US Patent 5906767 **1999**
- [69] V. R. IYENGAR, US Patent 6818143 **2004**
- [70] V. R. IYENGAR, R. T. FOISTER, US Patent 6811717 **2004**
- [71] Gerthsen Physik, ed. by D. MESCHÉDE, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **2006**
- [72] HERING, MARTIN, STORER, *Physik für Ingenieure*, VDI-Verlag, 8. Aufl. **2002**
- [73] G. HARPAVAT, *IEEE Trans Magn.* **1974**, 10, 919
- [74] D. SPASOJEVIC, T. F. IRVINE, N. AFGAN, *Int. J. Multiphase Flow*, **1974**, 1, 607
- [75] G. BOSSIS, E. LEMAIRE, *Journal of Rheology* **1991**, 35 (7), 1354
- [76] E. LEMAIRE, G. BOSSIS, O. VOLKOVA, *Deformation and Rupture Mechanisms of ER and MR Fluids ; Proceedings of 5th International Conference on Electro-Rheological Fluids, Magneto-Rheological Suspensions and Associated Technology, 1995*, W. A. BULLOUGH (ed.), World Scientific **1995**, 368
- [77] M. R. JOLLY, J. D. CARLSON, B. C. MUNOZ, *Smart Materials Structures* **1996**, 5, 607
- [78] R. E. ROSENSWEIG, *Journal of Rheology* **1995**, 39, 179
- [79] T. GIESENBERG, S. HEIN, M. BINNEWIES, G. KICKELBICK, *Synthesis and Functionalization of a new Kind of Silica Particle*, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5816, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5697
- [80] L. MÜLLER, Diplomarbeit, Universität Hannover **2005**
- [81] J. LAEUGER, K. WOLLNY, H. STETTIN, S. HUCK, *Int. Journal of Modern Physics B* **2005**, 19 (7-9), 1463
- [82] H. BÖSE, A.-M. TRENDLER, *Rheological Properties of Magnetorheological Suspensions Containing Particles with Different Sizes*, *Proc. 6th European Conference of Rheology* **2002**, 73





Optimierung der Materialeigenschaften  
von Strukturklebstoffen  
auf Epoxidbasis  
für den Kraftfahrzeugbau







---

# EPO: Inhalt

1 Einleitung	155
2 Einteilung der Klebstoffe	162
3 Epoxidharzklebstoffe	169
4 Physikalische Eigenschaften der Klebschichten	183
5 Bindungsmechanismen in Klebungen	191
6 Prüfverfahren	200
7 Konzept der Versuchsreihen	207
8 Oberflächenfunktionalisierung von Titan(IV)-oxidpartikeln	209
9 Synthese funktionalisierter Partikel für den Einsatz in Klebungen	237
10 Eigenschaften von Klebungen auf Basis funktionalisierter Partikel	247
11 Zusammenfassung	271
12 Experimenteller Teil	275
13 Anhang	283
14 Literatur	298



# 1 Einleitung

Im Focus einer Kooperation mit der Henkel KGaA, Düsseldorf, steht die Optimierung der Materialeigenschaften von Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis für den Einsatz im Kraftfahrzeugbau.

Hochfeste Klebstoffe (structural adhesives) bilden die Basis von Klebungen, welche hohe Kräfte übertragen und im Fertigteil konstruktive Funktionen übernehmen [1]. Die hochfeste, konstruktive Klebung setzte sich in den vergangenen dreißig Jahren im Fall einer Vielzahl von industriellen Applikationen gegen konventionelle Fügeverfahren wie beispielsweise Nieten, Schrauben, Löten und insbesondere Schweißen, durch. Dieser Trend trat als Folge einiger entscheidender Vorteile der Klebtechnik als Fertigungsverfahren in Erscheinung, welche nicht nur zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften einer Baugruppe selbst führten, sondern zusätzlich eine Erweiterung des Spielraumes bei der konstruktiven Gestaltung zuließen [2, 3].

Die Klebtechnik birgt im Wesentlichen folgende Vorteile gegenüber konventionellen Verfahren [2]:

- Die Abwesenheit von Materialschwächungen infolge von Niet- und Schraubenverbindungen, sowie das Fehlen wärmebeeinflusster Zonen wie im Fall von Schweißverbindungen, bilden die Grundlage für eine gleichmäßige Gefügestruktur der Fügeteilwerkstoffe. Diese ermöglicht eine *gleichmäßige Spannungsverteilung senkrecht zur Belastungsrichtung* und gewährleistet somit eine gleichförmige Verteilung der durch die Verbindung zu übertragenden Kräfte [4].
- Der Ersatz von Schweiß- und Hartlötverbindungen durch Einsatz einer Klebung eliminiert die Gefahr einer *thermischen Gefügebeeinflussung*, welche oftmals mit einer Festigkeitsabnahme des Fügeteilwerkstoffes einhergeht. Die zur Polymerisation warmaushärtender Klebstoffe erforderlichen Temperaturen sind bei weitem nicht ausreichend, um eine Gefügeumwandlung zu initiieren.
- Die Anwendbarkeit der Klebtechnik ist nahezu *unabhängig von der Art des zu fügenden Materials*. Dieses Fertigungsverfahren gestattet die Vereinigung von Werkstoffen, welche sich durch vollkommen unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auszeichnen, wie beispielsweise Metalle und Nichtmetalle. Auf diese Weise be-

steht Zugang zu Materialkombinationen, welche sich anderen Fügeverfahren, wie Schweißen und Löten, weitgehend entziehen.

- Die Einführung der *Leichtbauweise* beispielsweise auf Basis von Wabenkernkonstruktionen hat den Kraftfahrzeugbau sowie insbesondere den Flugzeugbau revolutioniert. Dieses Prinzip gewährleistet eine optimale Ausnutzung der dynamischen Festigkeitseigenschaften der Werkstoffe und konnte erst durch den Einsatz der Klebtechnik als Fügeverfahren realisiert werden [5-7].
- Die Klebtechnik lässt eine *Verbindung extrem wärmeempfindlicher Werkstoffe* zu. Diese Eigenschaft ist insbesondere vor dem Hintergrund elektronischer Applikationen von großem Interesse [8].
- Die Verbindung von Metallen mit unterschiedlichem elektrochemischen Potential durch Schweißen oder Löten führt zu einem direkten Kontakt der Werkstoffe und birgt somit die Gefahr von Bimetallkorrosion. Die Wirkweise von Klebschichten als *Dielektrikum* verhindert hingegen das Auftreten elektrochemischer Prozesse und gestattet die Kombination beliebiger Metalle.
- Im Gegensatz zu Verschraubungen, Nietverbindungen etc. bilden Klebverbindungen *undurchlässige Barrieren für Gase und Flüssigkeiten*. Darüber hinaus sind diese geeignet, größere Spaltmaße zu überbrücken. Diese speziellen Eigenschaften von Klebstoffen eröffnen Wege zur *Hybridisierung von Kleb- und Dichtwirkung* innerhalb eines Werkstoffes [9].
- Klebschichten tolerieren beträchtliche mechanische Deformationen unter dynamischer Belastung und zeichnen sich durch *hohe dynamische Festigkeiten* aus. Die viskoelastischen Eigenschaften implementieren eine *hohe Schwingungsdämpfung* in die entsprechende Baugruppe, welche mit einer akustischen Entkopplung der einzelnen Fügeteile einhergeht und somit einen positiven Effekt auf die *Geräuschkämpfung* ausübt. Die Fähigkeit zur Energiedissipation gestattet im Gegensatz zu energieelastischen Materialien wie Stahl den *Abbau der Spannungskonzentrationen an Riss-Spitzen* und trägt somit zur Hemmung des Risswachstums bei [10-17].
- Die Klebtechnik kann in einfacher Weise in *vollautomatische Fertigungsanlagen* integriert werden [18, 19].
- Vor dem Hintergrund vergangener Entwicklungstrends ist zu erwarten, dass die Klebung zukünftig konventionelle Fügemethoden und dabei insbesondere das Schweißen als kostengünstigstes Fertigungsverfahren ablöst [20].

Indes sind der Klebtechnik auch Grenzen auferlegt. Gewisse Einschränkungen umfassen die Temperaturbelastbarkeit, Beständigkeit gegen Klima- und Umwelteinflüsse, Schäl- und Biegebelastbarkeit sowie Folgen der Neigung zu viskosem Fluss [1].

Fertigungstechniken auf Grundlage hochfester Klebstoffe bilden heute fest etablierte Bestandteile einer Vielzahl verschiedener Industriezweige.

Als eines der ersten Anwendungsfelder fanden die Vorteile dieses Fertigungsverfahrens Eingang in den Flugzeugbau. Neuartige Konstruktionen mit geringem Baugewicht aus Aluminiumblech konnten ausschließlich mittels Klebtechnik realisiert werden.

Die Entwicklung der *Fokker F27 Friendship* in den vierziger Jahren des vorherigen Jahrhunderts gilt als eines der ersten Beispiele für die Integrationen der Klebtechnik in die Serienfertigung. Dabei ermöglichte die Klebung von Blechdupplungen an Nahtstellen des Rumpfes sowie an Fenster- oder Türausschnitten und Versteifungsprofilen eine günstigere Spannungsverteilung und somit bessere Ausnutzung der Materialfestigkeit des Bleches [21, 22].



Abb. EPO 1.1: Fokker F27 Friendship

Nach Entwicklung optimierter Klebstoff-, Primer- und Vorbehandlungssysteme bildet die Klebtechnik heute einen fest etablierten Bestandteil bei der Herstellung hochbeanspruchter Fügeverbindungen, sog. „primary structures“, im Flugzeugbau.

Typische Einsatzfelder sind Primärstrukturen für Rumpf, Zelle, Flügel, Leitwerke, Rotoren auf Basis von Sandwich-Konstruktionen, wobei Waben aus Aluminium oder Verbundmaterialien in Kombination mit Schaumstoff als Kernmaterial fungieren und faserverstärkte Verbundmaterialien oder Aluminiumbleche als Decklagen montiert werden [23-25].

Die aus derartigen Konstruktionen resultierenden Anforderungen an Festigkeit und dynamisch-mechanischen Eigenschaften können nur durch Reaktivklebstoffe erfüllt werden. Der Bedarf für Standardapplikationen wird dabei durch Phenol- und Epoxidharze abgedeckt, während der

Einsatz der hochtemperaturbeständigen Polyimide und Polybenzimidazole Sonderanwendungen, wie beispielsweise den Schallschutzgehäusen der Triebwerke, vorbehalten ist. Diese Klasse hochtemperaturbeständiger Reaktivklebstoffe widersteht selbst hohen Temperaturen jenseits von 500°C, und kommt daher auch im Raketenbau zum Einsatz [26].

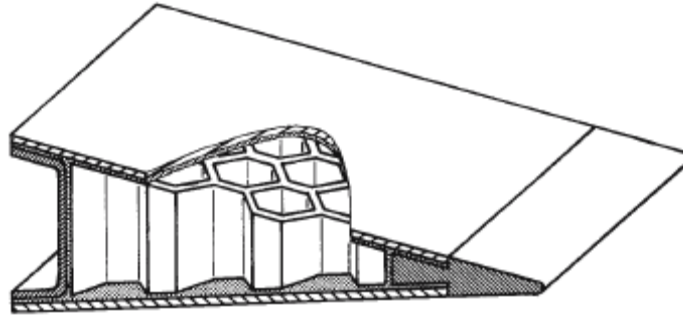


Abb. EPO 1.2: Sandwich-Waben-Konstruktion für den Flugzeugbau [1]

In den vergangenen Jahrzehnten führte der zunehmende Trend zum Leichtbau mit dem Ziel Gewichtsreduktion als Basis für Energieeinsparungen zu einer wachsenden Bedeutung der Klebtechnik im Kraftfahrzeugbau sowie im schienengebundenen Fahrzeugbau. Die wachsenden Anforderungen ökonomischer und ökologischer Natur an das Kraftfahrzeug waren nunmehr nur noch durch Kombination von metallischen Werkstoffen mit polymeren Materialien zu realisieren. Vor diesem Hintergrund existierte ein steigender Druck zur Entwicklung neuartiger Lösungen in der Fügetechnik, welche konventionelle, auf die Verbindung von Metallen ausgerichtete Fertigungsverfahren ersetzen konnten [27-33].

Darüber hinaus führte eine Reihe weitere Faktoren zur Etablierung der Klebtechnik als Fügeverfahren in den Kraftfahrzeugbau:

Beispielsweise gestattet die Direktverglasung der Karosserie (*direct glazing*) die Integration der eingeklebten Scheiben in die tragende Fahrzeugkonstruktion (Abb. EPO 1.3). Die Klebstoffschichten auf Polyurethanbasis sind im Gegensatz zu konventionellen Gummiprofilen befähigt, Kräfte der Karosserie auf die als Konstruktionselement fungierende Scheibe zu übertragen, welche somit zu einer Verbesserung der Verwindungssteifigkeit der Karosserie sowie zur Erhöhung der Dachbelastbarkeit beiträgt. Der Ersatz der konventionellen Gummiprofile bietet weiterhin den Vorteil einer verbesserten Dichtigkeit gegenüber Feuchtigkeit und schafft die Möglichkeit eines strömungsoptimierten Designs unter Reduktion der  $c_w$ -Werte [34-36].

Im Karosseriebau erlaubte erst der Einsatz von Epoxid- und PVC-Plastisolklebstoffen bei Bördelnähten und Versteifungsblechen von Türen sowie Front- und Heckklappen die heute üblichen, großflächigen Konstruktionen. Als wesentlicher Vorteil der flächigen Geometrie derartiger Verbindungen gegenüber einer Punktschweißung ist eine erhöhte Steifigkeit der Falzverbindung

anzuführen. Weiterhin besitzt die Klebung eine dichtende Wirkung und bietet somit Schutz vor Spaltkorrosion.

Im Getriebebau dienen anaerobe Klebstoffe der Fügung von Bauteilen, welche hohe Drehmomente übertragen, wie Zahnkränze und Räder.



Abb. EPO 1.3: Direktverglasung der Karosserie mittels Klebstoffen auf Polyurethan-Basis [54]

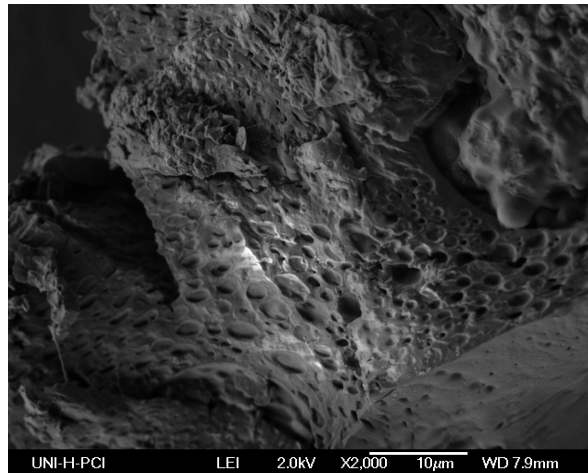
Ein entscheidender Entwicklungssprung beim Fügen sicherheitsrelevanter Bauteile gelang mit der Einführung crash-stabiler Klebstoffe, welche infolge einer Zähelastifizierung dazu befähigt sind, bei einem Unfall Festigkeitsfunktionen zu übernehmen [37-39].

Infolge ihrer hohen Vernetzungsdichte zeichnen sich Strukturklebstoffe auf Epoxidbasis im Regelfall durch Sprödigkeit, hohe Glasübergangstemperaturen sowie relativ hohe Schubmodule aus. Diese Eigenschaften sind im Fall statischer Applikationen von Vorteil, dennoch führt das Unvermögen dieses Materials zur Energiedissipation über Relaxationsvorgänge unter dynamischer Belastung zum Versagen der Klebung.

Um dennoch eine Möglichkeit zur Nutzung der ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften dieser Klebstoffe in dynamischen Applikationen zu schaffen, erfolgt eine Modifikation der Epoxidharzmatrix durch Integration mikroskaliger Elastomerpartikel, welche mit funktionellen Gruppen ausgestattet sind, die eine kovalente Anbindung an die Duromermatrix zulassen (Abb. EPO 1.4). Diese Maßnahme führt zu einer Elastifizierung der Harzmatrix und verleiht dieser gleichzeitig eine erhöhte Zähigkeit. Klebschichten auf Basis derartig modifizierter Epoxidharze zeichnen sich im Gegensatz zu unmodifizierten Varianten durch eine gewisse Dehnbarkeit und Flexibilität aus. Die grundlegende Wirkweise der Elastomerdomänen basiert auf der Fähigkeit, die infolge äußerer Belastung auftretenden Spannungsmaxima durch Relaxationsprozesse in der Polymermatrix abzubauen. Ihre viskoelastischen Eigenschaften versetzen die Elastomerdomänen beispielsweise in die Lage, Zugkräfte aufzunehmen, und tragen somit zur Erhöhung des Bruchwiderstandes

der Klebung bei. Lokal erscheinende Mikrorisse in der Duromermatrix kommen beim Übergang in die Kautschukphase zum Stillstand [40-44].

Grundsätzlich manifestiert sich die Zähelastifizierung in hochgradig verbesserten mechanischen Festigkeitswerten wie Schlag- und Bruchzähigkeit sowie Biege- und Zugfestigkeit und besitzt daher ein großes anwendungstechnisches Potential in crash-relevanten Applikationen.



*Abb. EPO 1.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Klebung auf Basis eines zähelastisch modifizierten Strukturklebstoffs auf Epoxidbasis nach Prüfung der Zugscherfestigkeit*

Das Potential hochfester Klebstoffformulierungen kann in fast allen Fällen erst in Gegenwart anorganischer mikro- oder nanoskaliger Füllstoffe voll ausgeschöpft werden. Zur Gruppe typischerweise als Füllstoff fungierender Verbindungen zählen vorwiegend pyrogene Kieselsäuren, Quarzmehl, Kalksteinmehl, gemahlene Kreiden, Schwerspat, Glasfasern, Talkum, Glimmer und Metallpulver [6]. Die Beimengung derartiger Füllstoffpartikel gestattet die Einstellung definierter mechanischer, physikalischer und chemischer Eigenschaften wie Temperaturanwendungsbereich, Festigkeit, rheologische Eigenschaften sowie Topfzeit und dient überdies der Implementierung spezieller physikalischer Eigenschaften, wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Magnetismus. Der Einsatz nanoskaliger Füllstoffe ermöglicht in Analogie zur Integration von Elastomerdomänen eine Zähelastifizierung der Polymermatrix [45-53].

Die Art und Stärke der Wechselwirkung zwischen den anorganischen Füllstoffpartikeln und der polymeren Matrix ist von essentieller Bedeutung für die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Klebschichten. Ohne Modifikation der Oberfläche der anorganischen Komponente treten diese in Form relativ schwacher, dispersiver Kräfte wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen oder aber Wasserstoffbrücken unter Beteiligung der Hydroxygruppen auf der Füllstoffoberfläche in Erscheinung.

Vor diesem Hintergrund ist ersichtlich, dass eine gezielte, auf die jeweilige Applikation abgestimmte Funktionalisierung der Oberfläche der anorganischen Komponente ein erhebliches Potential zur Verbesserung der Materialeigenschaften eines Klebstoffes birgt.



Den Kernpunkt der vorliegenden Arbeit bildet die Immobilisierung organischer Moleküle auf der Oberfläche anorganischer Füllstoffpartikel, welche befähigt sind, unter Polymerisationsbedingungen eine kovalente Anbindung an das Epoxidharz zu etablieren. Der Übergang von schwachen, dispersiven bzw. induktiven Wechselwirkungen zu einer starken, kovalenten Bindungsnatur an der Grenzphase zwischen dem anorganischen Bestandteil und organischer Matrix soll dabei mit einer Verbesserung charakteristischer mechanischer Eigenschaften wie Zugscherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagzähigkeit einhergehen.

Der Einfluss einer auf die organische Matrix abgestimmten Oberflächenfunktionalisierung des Füllstoffs auf die Materialeigenschaften des entsprechenden Klebstoffs wird anhand eines 1K-Epoxy-Modellsystems ermittelt.

## 2 Grundlagen der Klebstoffe

### 2.1 Einteilung von Klebstoffen

Gegenwärtig wird der überwiegende Teil klebtechnischer Fertigungsaufgaben von Klebstoffen auf organischer Basis übernommen, welche vorwiegend synthetischen Grundstoffen entstammen, während anorganische Klebstoffe eine untergeordnete Rolle einnehmen [55].

Ein wichtiges Kriterium zur Unterscheidung von Klebstoffen wird durch den Mechanismus des Abbindevorgangs gegeben. Im Fall *chemisch* abbindender Systeme werden reaktive Monomer- bzw. Prepolymermoleküle in die Klebfuge eingebracht, welche nach Initiierung des Polymerisationsvorgangs beispielsweise durch Einwirkung von Temperatur, Druck oder infolge der Gegenwart von Feuchtigkeit, zur Ausbildung einer polymeren Klebschicht veranlasst werden. Als charakteristisches Merkmal *physikalisch* abbindender Systeme hingegen gilt das Vorliegen vollständig ausgebildeter Polymerverbindungen, welche durch Aufwendung von Druck oder Einwirkung erhöhter Temperaturen ausschließlich infolge physikalischer Vorgänge in Wechselwirkung mit den Fügeiteiloberflächen treten [2, 56].

Im Fall chemisch abbindender Systeme (Reaktionsklebstoffe) kann weiterhin nach Anzahl der zum Ablauf der Reaktion erforderlichen Komponenten differenziert werden. Bedingt der Fortgang der Polymerisationsreaktion die Gegenwart zweier Verbindungen unterschiedlicher chemischer Natur, so liegt ein *Zwei-Komponenten-Reaktionsklebstoff* vor. Wird hingegen der zweite Reaktionspartner, beispielsweise in Form von Feuchtigkeit, aus der Umgebung der Klebfuge bezogen, handelt es sich um einen *Einkomponenten-Reaktionsklebstoff*.

Die Kombination dieser Abbinde-mechanismen im Fall *reaktiver Schmelzklebstoffe* birgt gewisse verfahrenstechnische Vorteile. Nach Applikation der aufgeschmolzenen Komponenten gewährleistet die Verfestigung der Formulierung infolge der Abkühlung eine ausreichende Handhabungsfestigkeit der Fügeiteile. Eine im Anschluss ablaufende chemische Reaktion führt zu einer vollständigen Aushärtung der Klebschicht, deren endgültige Festigkeitseigenschaften somit auf dem Niveau chemisch abbindender Systeme rangieren.

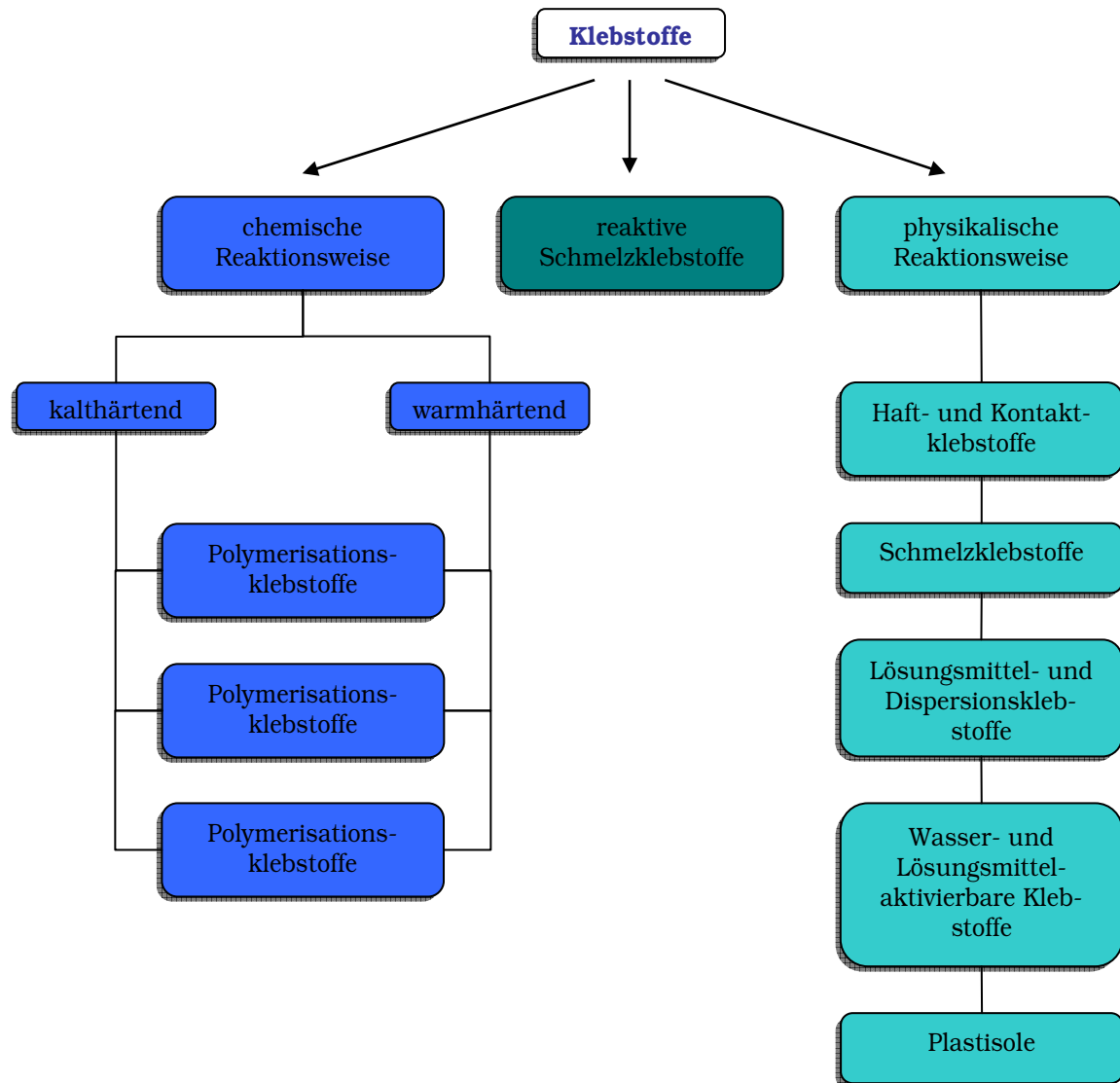
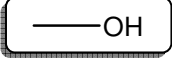
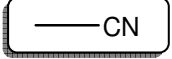
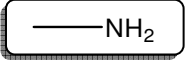
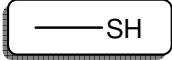
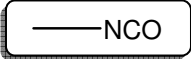
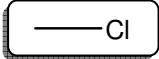
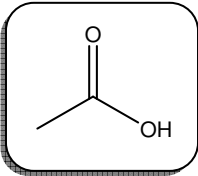
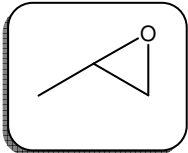
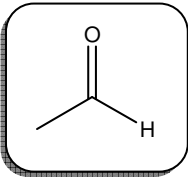
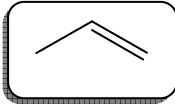


Abb. EPO 2.1: Einteilung der Klebstoffe gemäß ihres Abbindemechanismus nach [2]

## 2.2 Polymere für Klebanwendungen

### 2.2.1 Eigenschaften der Monomere

Die Grundvoraussetzung für die Reaktionsfähigkeit der Monomere besteht in der Existenz reaktiver Funktionalitäten, welche im Wesentlichen zwei Kriterien erfüllen müssen: Über die Befähigung zur Ausbildung einer polymeren Schicht als lastübertragende Komponente einer Klebung hinaus zählt dazu das Vermögen, adhäsive Wechselwirkungen als Grundlage für die Haftung an Füge-teiloberflächen zu etablieren. Insbesondere letztere Anforderung bedingt das Vorhandensein von Struktureinheiten mit polaren Eigenschaften. Folgende funktionelle Gruppen sind für Vorläuferverbindungen von Klebstoffen von Relevanz [2, 56]:

Hydroxy		Cyano	
Amino		Mercapto	
Isocyanato		Chlorid	
Carboxyl		Epoxy	
Aldehyd		Vinyl	

### 2.2.2 Mechanismen der Polymerbildung

Die Überführung niedermolekularer Vorläufer zu hochmolekularen Verbindungen bedingt die Gegenwart von mindestens zwei funktionellen Gruppen im Monomermolekül. In Abhängigkeit von der chemischen Natur dieser reaktiven Struktureinheiten existieren drei verschiedenartige Mechanismen als Basis für die ablaufende Polyreaktion [2].

### *Polymerisation*

Polymerisationsreaktionen basieren auf Vorläuferverbindungen, welche sich weitgehend durch gleichartige Strukturelemente auszeichnen und ungesättigte Gruppen, zumeist in Form von Doppelbindungen, enthalten. Mit Ausnahme acrylierter Systeme erfolgt der Aufbau der Polymere über Kohlenstoff/Kohlenstoff-Bindungen. Die Initiierung der Reaktion erfordert die Gegenwart geeigneter Katalysatoren, welche zur Auslösung einer anionischen, kationischen bzw. radikalischen Polymerisation befähigt sind, oder die Einwirkung von energiereicher Strahlung, wie UV-Strahlung oder Elektronenstrahlung. Polymerisationsklebstoffe zeigen im ausgehärteten Zustand stets thermoplastische Eigenschaften.

Als typische Vertreter dieser Klebstoffklasse sind Cyanacrylatklebstoffe und anaerobe Klebstoffe anzuführen, welche üblicherweise in Einkomponentensystemen eingesetzt werden.

Monomere auf Methacrylatbasis finden gewöhnlich im Fall von Zweikomponentensystemen Verwendung.

Polyvinylacetat (PVAC), Polyvinylalkohol (PVAL), Polyvinylether (PVE), Polystyrol (PS) sowie Polyvinylchlorid (PVC) zählen zu physikalisch abbindenden Systemen, basierend auf vollständig ausgebildeten Polymerverbindungen, welche mittels Polymerisation erhalten wurden.

Im weiteren Sinne umfasst die Klasse der Polymerisationsklebstoffe auch Klebstoffe, welche sich von natürlichem Kautschuk oder künstlichen Kautschuktypen ableiten. Folgende Synthesekautschuke sind als Klebstoffgrundstoffe von Relevanz: Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Nitrilkautschuk (NBR), Styrol-Blockpolymere, Butylkautschuk (IIR), Chloroprenkautschuk (CR).

### *Polyaddition*

Der Ablauf einer Polyaddition ist an das Vorhandensein reaktiver Endgruppen gebunden. Im Gegensatz zur Polymerisation besteht im vorliegenden Fall die Möglichkeit, dass Vorläuferverbindungen verschiedenartiger Strukturen zum Einsatz kommen. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus beinhaltet den Übergang eines Wasserstoffatoms von Komponente zu Komponente.

Zu den bedeutendsten Vertretern der Polyadditionsklebstoffe zählen Klebstoffe auf Grundlage von Epoxidharzen sowie Polyurethane. Vor dem Hintergrund der besonderen Relevanz von Epoxidklebstoffen für die vorliegende Arbeit erfolgt eine detaillierte Diskussion des Mechanismus der Polyaddition anhand dieses Klebstofftypes im folgenden Kapitel.

### *Polykondensation*

Charakteristisches Kennzeichen einer Polykondensationsreaktion ist die Abspaltung eines kleinen Moleküls, zumeist Wasser, Säure oder Alkohol, welche stets die Vereinigung zweier Monomere begleitet. Als Reaktionspartner kommen Moleküle gleichartiger oder verschiedener Struktur in Frage, welche zumindest im Fall eines Partners über Hydroxygruppen als reaktive Einheit verfügen. Das Auftreten eines Spaltungsproduktes im Verlauf der Polyreaktion erfordert spezielle Maßnahmen bei der Verarbeitung des Klebstoffes. Hinsichtlich eines Einsatzes in der Klebtechnik sind folgende Polykondensate von Bedeutung:

Formaldehydkondensate und Silicone zählen zu den chemisch abbindenden Klebstoffen.

Im Fall von Polyamiden sowie Polyestern handelt es sich hingegen um physikalisch abbindende Schmelzklebstoffe, welche in vollständig auspolymerisierter Form appliziert werden.

### 2.2.3 Strukturen der Polymere

Aufbau und Funktionalität der Monomermoleküle üben einen maßgeblichen Einfluss auf die Struktur des resultierenden polymeren Netzwerkes aus.

Aus der Vereinigung bifunktioneller Monomere resultieren lineare Makromoleküle.

Die Reaktion bifunktioneller Monomere mit reaktiven Zentren entlang des polymeren Backbones bringt verzweigte Makromoleküle hervor.

Eine trifunktionelle Reaktionsweise der Vorläuferverbindungen geht mit dem Aufbau dreidimensionaler Netzwerke einher.

In Abhängigkeit von der Struktur der Makromoleküle existiert eine erhebliche Variationsbreite an physikalischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der Polymere. Makromolekulare Verbindungen liegt im Allgemeinen folgende Einteilung in drei Klassen zugrunde:

### *Thermoplaste*

Thermoplaste basieren auf linearen oder verzweigten Polymeren und liegen in Abhängigkeit von der Struktur in amorpher oder teilkristalliner Form vor. Die Makromoleküle treten lediglich über schwache, disperse Mechanismen in Wechselwirkung und sind daher befähigt, reversible Zu-

standsänderungen zu durchlaufen. Bei Erwärmung kommt es zum Erweichen des Materials, welches nach Abkühlen wieder in den festen Zustand übergeht.

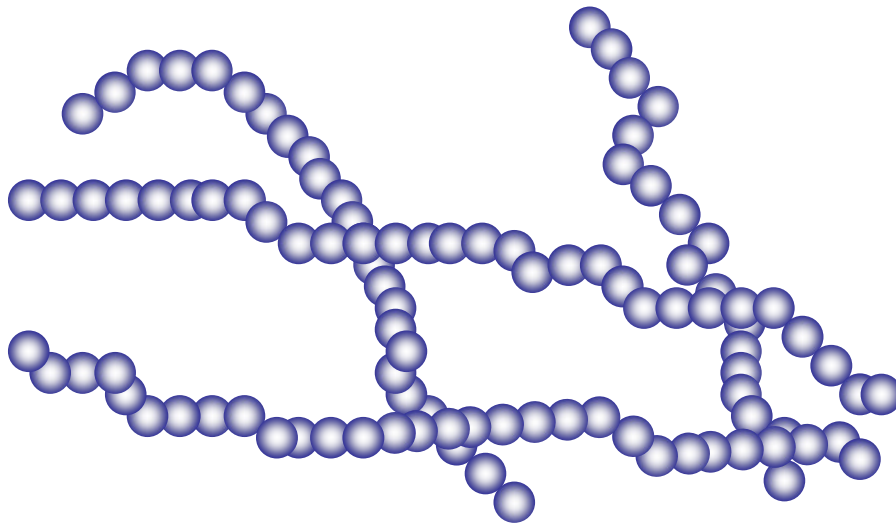


Abb. EPO 2.2: Thermoplast, amorph

#### Duromere

Duromere zeichnen sich durch dreidimensional vernetzte Makromoleküle aus. Infolge des kovalenten Bindungscharakters der Vernetzungsknoten unterliegen die Polymere einer starken Fixierung, welche sich in einer mangelnden Verformbarkeit manifestiert.

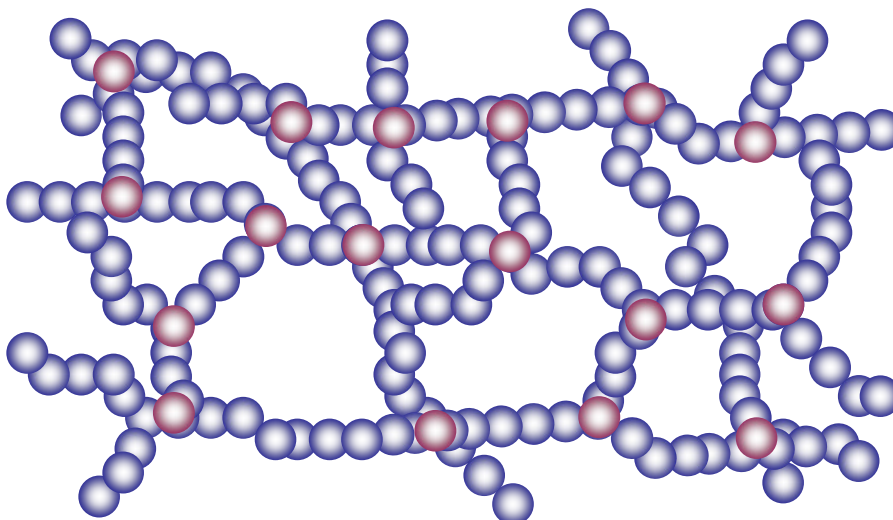
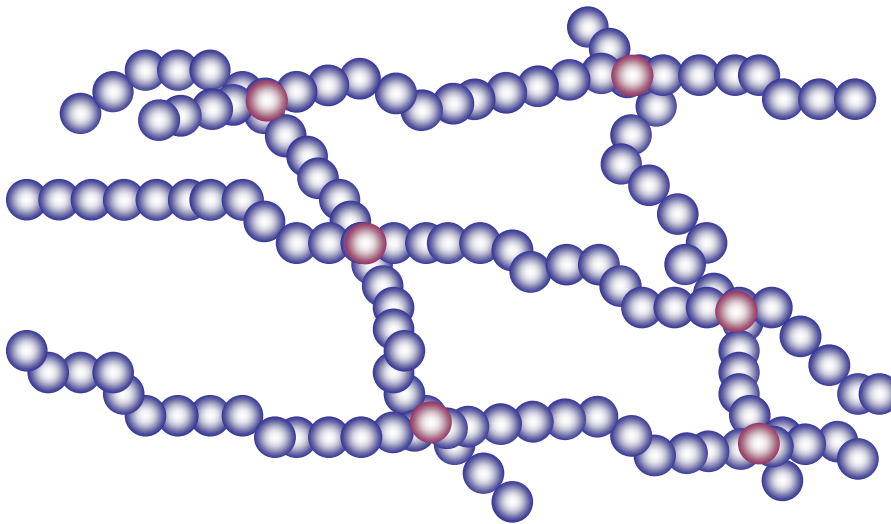


Abb. EPO 2.3: Duroplast

Nach Abschluss des Aushärtungsprozesses zeigen Duromere spröde, amorphe Eigenschaften. Im Gegensatz zu Thermoplasten erweisen sich diese unlöslich in nahezu allen organischen Lösungsmitteln.

### *Elastomere*

Als charakteristisches Merkmal elastomerer Materialien gilt eine weitmaschige Vernetzungsstruktur, einhergehend mit weitgehend gummielastischen Eigenschaften. Im Gegensatz zu Thermoplasten erfolgt bei Erwärmung kein Übergang in einen schmelzflüssigen Zustand, vielmehr tritt eine chemische Zersetzung ein.



*Abb. EPO 2.4: Elastomer*



# 3 Epoxidharzklebstoffe

## 3.1 Struktur

In Klebstoffen auf Epoxidharzbasis fungiert der Oxiranring als reaktives Strukturelement, welches den Fortgang der Polyadditionsreaktion ermöglicht.

Folgende Verbindungen sind hinsichtlich eines Einsatzes als Klebstoffgrundstoff von anwendungstechnischer Relevanz [57, 58]:

- Epoxide auf Basis von Bisphenol A
- cycloaliphatische Diepoxide
- aliphatische Epoxide

### 3.1.1 Epoxide auf Basis von Bisphenol A

Die Darstellung von Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis liegt einem zweistufigen Prozess zugrunde. Ausgehend von Bisphenol A (p,p-Dihydroxydiphenyl-2,2-propan) erfolgt zunächst ein nucleophiler Angriff der phenolischen Hydroxygruppen an Epichlorhydrin unter Öffnung des Oxiranringes. Das Reaktionsprodukt unterliegt in einem nachfolgenden Schritt der Eliminierung von Chlorwasserstoff, einhergehend mit der Formierung terminaler Epoxyfunktionen.

Eine wiederholte Umsetzung des resultierenden Diglycidylethers mit Bisphenol A erlaubt die Einstellung definierter, auf das entsprechende Applikationsziel abgestimmter Kettenlängen. Die resultierende mittlere molare Masse des Produktes wird dabei durch das Stoffmengenverhältnis von Epichlorhydrin und Bisphenol A limitiert.

Die Anwesenheit terminaler Epoxygruppen verleiht den Epoxidharzen eine hohe Reaktivität und befähigt diese zu Folgereaktionen [59, 60].

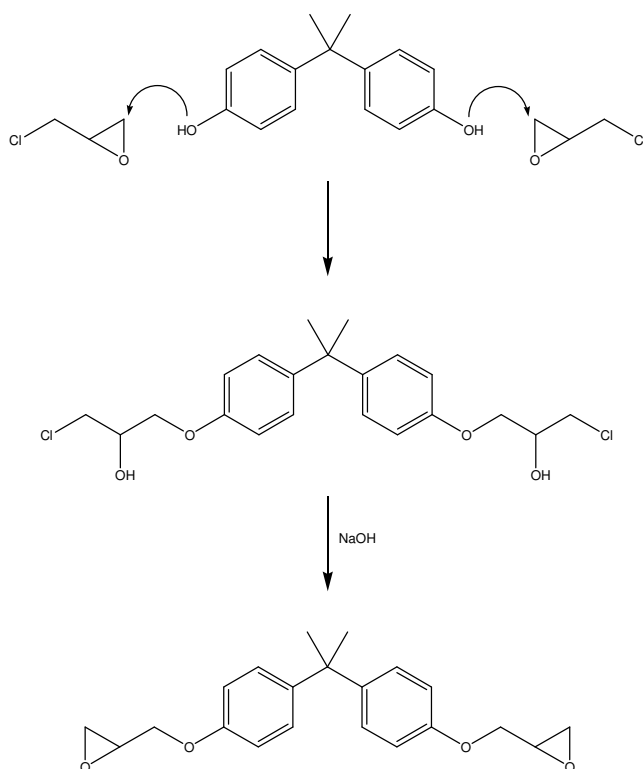


Abb. EPO 3.1.: Darstellung des Diglycidylethers von Bisphenol A

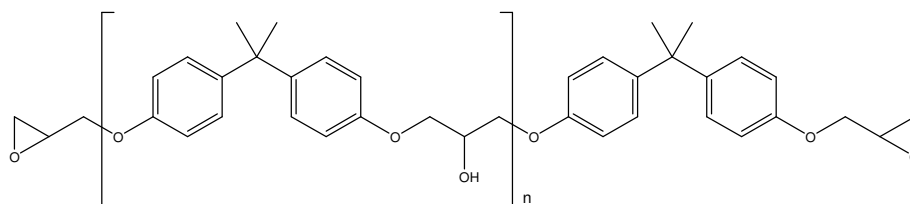


Abb. EPO 3.2.: Kondensationsprodukt des Bisphenol-Diglycidylethers mit einem weiteren Molekül Bisphenol A [2, 57, 58]

### 3.1.2 Cycloaliphatische Diepoxide

Als bedeutende Vertreter dieser Klasse Epoxid-basierter Klebstoffe sind Dicyclopentadiendioxid und Vinylcyclohexenmonoxid, welches infolge eines Oxidationsprozesses in Vinylcyclohexendioxid übergeht, anzuführen.

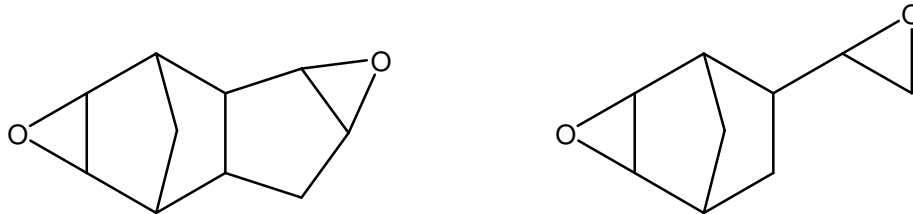


Abb. EPO 3.3: Dicyclopentadiendioxid und Vinylcyclohexendioxid

Cycloaliphatische Diepoxide zeichnen sich gegenüber Epoxidharzen auf Bisphenol A-Basis durch deutlich verkürzte Abstände zwischen den reaktiven Zentren aus. Aufgrund dieser Tatsache tritt eine ausgeprägte Quervernetzung auf, welche beispielsweise hohe Warmformbeständigkeiten zur Folge hat.

Eine spezielle Eigenschaft dieser Klebstoffklasse ist die Fähigkeit zur Ausbildung flüssigkristalliner Zustände [61, 62].

### 3.1.3 Aliphatische Epoxide

Epoxidierte Polyolefine sind sowohl peroxidischen als auch kationischen und anionischen Härterssystemen zugänglich. In allen Fällen wird ein hoher Vernetzungsgrad erzielt, welcher in Analogie zu cycloaliphatischen Diepoxiden hohe Warmformbeständigkeiten zulässt.

## 3.2 Vernetzungsmechanismen der Epoxidharze

Die Vernetzung Epoxy-basierter Klebstoffsysteme ist grundsätzlich an nucleophile Verbindungen gebunden, welche sich durch acide Protonen auszeichnen. Dazu zählen im Wesentlichen Amine, Carbonsäuren sowie Verbindungen mit phenolischen Hydroxygruppen. Der nucleophile Angriff zielt stets auf das terminale Kohlenstoffatom der Epoxygruppe ab. Durch Übertragung des aminischen Protons auf den Oxiran-Sauerstoff wird die in der Entstehung begriffene Alkoxygruppe abgefangen [63-65].

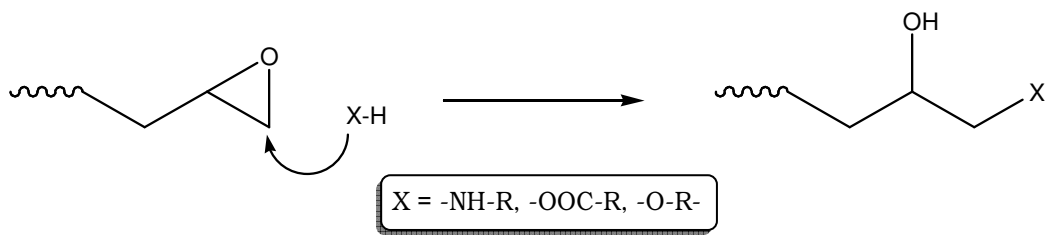


Abb. EPO 3.4: Addition eines Nucleophils an den Oxiranring [2, 63]

Die Reaktivität nucleophiler Reagenzien gegenüber der Epoxyfunktion hängt in erheblicher Weise von der Beweglichkeit des zu übertragenden Protons ab. Die Variation der chemischen Struktur der zweiten Komponente erlaubt demzufolge eine gezielte Einstellung der Geschwindigkeit der Härtingsreaktion. Auf diese Weise gelingt die Erzeugung von Reaktionssystemen mit unterschiedlicher Topfzeit.

Die Temperatur übt ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. Dabei sind zwei Wirkweisen zu unterscheiden: Zum einen kommt es durch die Zuführung thermischer Energie zur Aufhebung kinetischer Blockaden beispielsweise des Initiatorsystems. Zum anderen resultiert eine Entthemmung transportiver Prozesse durch Überführung fester Komponenten in den flüssigen Zustand.

### 3.2.1 Aminhärtung

Als Härterkomponente für Epoxid-basierte Klebstoffsysteme gelangen typischerweise aliphatische primäre und sekundäre Amine sowie aromatische Amine zur Anwendung.

Im Verlauf der Polyadditionsreaktion fungiert die Aminogruppe gemäß Abb. EPO 3.5 als netzwerkbildende Komponente. Die resultierende polymere Matrix ist durch Polyaminoalkoholstruktureinheiten gekennzeichnet.

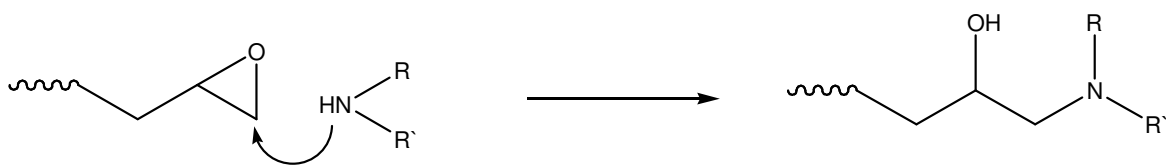


Abb. EPO 3.5: Nucleophile Addition eines Amins an die Epoxidfunktionalität

Aus der Stöchiometrie der zu Grunde liegenden Reaktion ist ersichtlich, dass ein äquimolarer Einsatz von Epoxidharz und Härterkomponente zwingend erforderlich ist. Wird die Aminkomponente im Unterschuss eingesetzt, gewinnt die nucleophile Addition der Hydroxygruppen an

die Epoxidgruppe an Bedeutung und es kommt gemäß Abb. EPO 3.6 zur Ausbildung von Polyetherstrukturen.

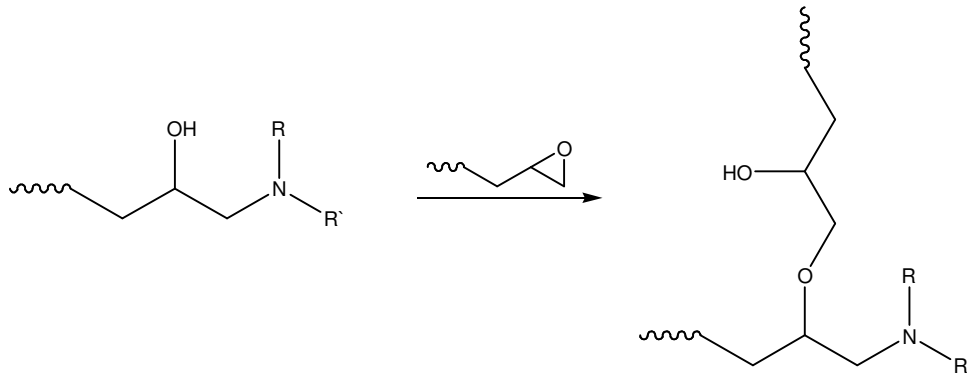
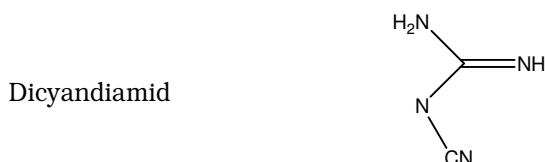
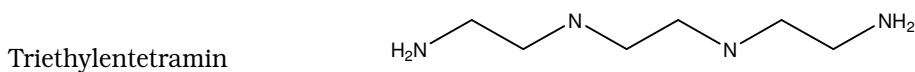
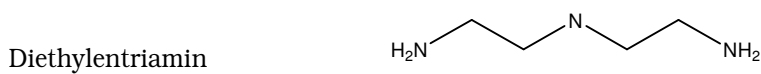


Abb.EPO 3.6: Formierung von Polyetherstrukturen bei Einsatz der Aminkomponente im Unterschuss

Der Reaktionsmechanismus der Aminhärtung ist seit langem Gegenstand von Forschungsanstrengungen. Gemäß Untersuchungen von Groß [63] läuft die Härtungsreaktion im Fall aliphatischer primärer Amine über zwei Reaktionsstufen. In einem ersten Schritt erfolgt eine selektive Formierung der Monoadditionsprodukte. Diese greifen erst nach vollständiger Überführung der primären Aminogruppen in sekundäre Amine in den Reaktionsablauf ein. Dabei übt die Nucleophilie der Härterkomponente einen gravierenden Einfluss auf den Ablauf der Härtungsreaktion aus.

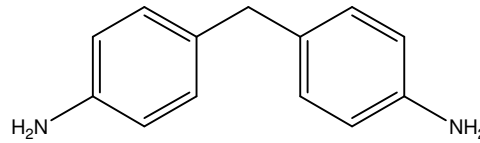
Groß [65] zeigte weiterhin auf, dass die Ringöffnung der Epoxidgruppe selektiv über den nucleophilen Angriff auf das terminale Kohlenstoffatom dieser Struktureinheit abläuft.

Folgende aliphatische Amine haben sich als Härterkomponente in Epoxid-basierten Klebstoffsystemen bewährt [2]:



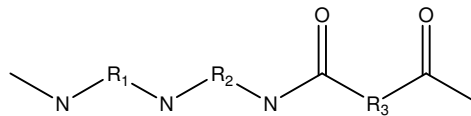
Als typischer Vertreter aromatischer Amine sind 4,4'-Diamino-diphenylmethan sowie Derivate dieser Verbindung anzuführen.

4,4'-Diamino-diphenylmethan



Die Polykondensation niedermolekularer Polyamine mit Dicarbonsäuren bringt Polyaminoamide hervor, welche in speziellen Systemen ebenfalls als Härterkomponente fungieren.

Polyaminoamid-Struktureinheit

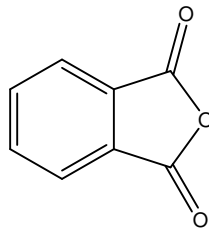


### 3.2.2 Härtung durch Säureanhydride

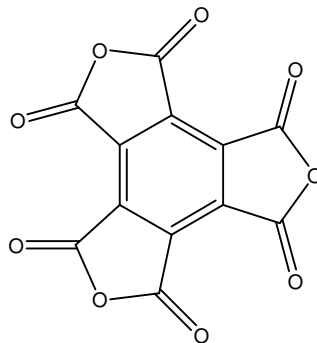
Bei der Auswahl von säurebasierten Härterkomponenten wird Carbonsäureanhydriden gegenüber freien Carbonsäuren der Vorzug eingeräumt. Letztere sind mit dem Nachteil einer Wasserabspaltung im Verlauf der Kondensationsreaktion behaftet.

Carbonsäureanhydride liegen üblicherweise im festen Aggregatzustand vor. Folgende Verbindungen repräsentieren eine Auswahl häufig eingesetzter Härterkomponenten:

Phthalsäureanhydrid



Mellithsäureanhydrid





### 3.2.5 Kalthärtung

Kalthärtende Epoxidklebstoffe werden gewöhnlich als Zweikomponentensysteme appliziert. Als Härterkomponente fungieren üblicherweise primäre und sekundäre Amine sowie Mercaptoverbindungen.

Der Vernetzungsreaktion liegt der in 3.2.1 erläuterte Mechanismus zugrunde.

Bei Einsatz primärer Amine erfolgt einleitend eine selektive Monoaddition an den Oxiranring. In einer Folgereaktion kommt es zur Erhöhung des Vernetzungsgrades durch Substitution des zweiten Protons der Aminogruppe.

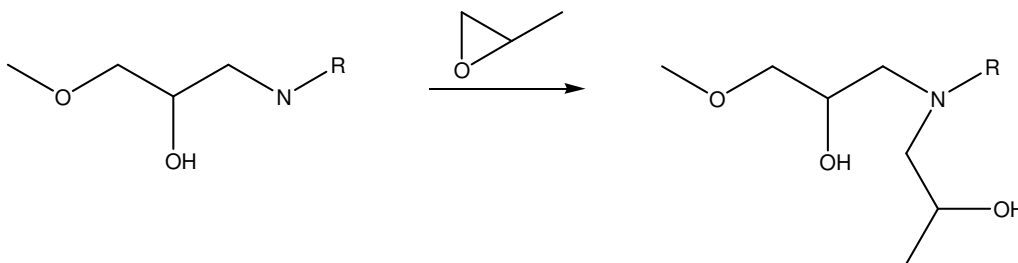


Abb.EPO 3.9: 2. Stufe der Aminhärtung bei Einsatz primärer Amine

Die Polyfunktionalität der Vernetzungsreagenzien gestattet auch im Fall sekundärer Amine eine intermolekulare Verknüpfung der Polymerketten.

Im Relation zu warmhärtenden Systemen zeichnen sich kalthärtenden Epoxidharze durch kürzere Topfzeiten bei gleichzeitig verminderter Klebfestigkeit aus. Letztere ist eine Folge der Tatsache, dass Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxygruppen, welche zu höheren Vernetzungsgraden führen, erst bei Temperaturen oberhalb von 65 °C einsetzen.

Eine nachträgliche Initiierung dieser Reaktion durch thermische Nachbehandlung ermöglicht zumindest eine partielle Festigkeitsverbesserung.

### 3.2.6 Warmhärtung

Bei der Formulierung warmhärtender Klebstoffsysteme auf Epoxidbasis gelangen bevorzugt Carbonsäureanhydride, Dicyandiamid bzw. weitere hochschmelzende aromatische Amine und Polyaminoamide als vernetzende Komponente zur Anwendung. Im Regelfall werden diese als Einkomponentensysteme zur Verfügung gestellt.



Warmhärtende Klebstoffsysteme zeichnen sich durch hohe Klebfestigkeiten aus. Unter dem verfahrenstechnischen Aspekt bieten diese den Vorteil langer Topfzeiten sowie den Ausschluss von Dosierfehlern, sofern die Applikation als Einkomponentensystem erfolgt. Allerdings sind derartige Systeme mit dem Nachteil langer Härtungszeiten bei entsprechend hohen Temperaturen im Bereich zwischen 60 °C und 180 °C behaftet.

### 3.2.7 Zähelastifizierung

Die hohe Vernetzungsdichte von Klebstoffen auf Epoxidbasis manifestiert sich in hohen Schubmodulen, hohen Glasübergangstemperaturen sowie oftmals in einer gewissen Sprödigkeit. Diese Eigenschaften sind im Fall statischer Applikationen von Vorteil, führen jedoch bei mechanischer Verformung zum Versagen der Klebung.

Ein Einsatz von Klebschichten unter dynamischer Belastung ist an die Fähigkeit des Materials zum Abbau von Spannungsspitzen durch Energiedissipation über Relaxationsvorgänge in der polymeren Matrix gekoppelt.

Konventionelle Maßnahmen zur Flexibilisierung der Klebschicht durch Integration langkettiger Additive, wie aliphatischer Polyamine und Polyamidoamine, gehen mit einem Einbruch applikationstechnisch bedeutender Eigenschaften wie Härte und Steifigkeit mit zunehmender Temperatur einher.

Um dennoch eine Möglichkeit zur Nutzung der ausgezeichneten Festigkeitseigenschaften dieser Klebstoffe in dynamischen Einsatzfeldern zu schaffen, erfolgt eine Zähelastifizierung der Klebschicht. Zu diesem Zweck werden mikroskalige Elastomerpartikel, welche mit funktionellen Gruppen ausgestattet sind, die eine kovalente Anbindung an die Duromermatrix zulassen, in die Epoxidharzstruktur integriert.

Diese Maßnahme führt zu einer Elastifizierung der Harzmatrix und implementiert gleichzeitig eine gewisse Zähigkeit in das System, ohne wesentliche Beeinflussung charakteristischer Parameter wie Glasübergangstemperatur und Schubmodul [37-44].

Die Wirkweise der Zähelastifizierung ist an zwei wesentliche Voraussetzungen gebunden: Zum einen sind die kautschukelastischen Partikel zumindest partiell in Form einer separaten Phase in die Matrix einzuführen, um eine Erhaltung der grundlegenden Eigenschaften der Klebschicht, wie beispielsweise Vernetzungsdichte, zu gewährleisten. Zum anderen ist eine kovalente Anbindung der Kautschukpartikel an die Epoxidmatrix erforderlich.

Diese Anforderungen können keinesfalls durch eine mechanische Einmischung bereits ausgebildeter kautschukelastischer Partikel erfüllt werden. Die Erzeugung dieser Partikel findet daher stets *in situ* im Verlauf der Polymerisation statt. Die zunächst mischbaren Komponenten unterliegen mit fortschreitender Polymerisation einer partiellen Phasenseparation. Nach Abschluss der Vernetzungsreaktion liegen die Kautschukpartikel als feinverteilte disperse Phase in der

Duromermatrix vor und weisen Partikeldurchmesser im Bereich von  $10^2$  bis  $10^3$  nm auf. Ein bestimmter Anteil der Elastomermoleküle nimmt nicht an der Phasentrennung teil und wird statistisch in die Harzmatrix eingebunden. Der Einbau dieser flexiblen Molekülketten implementiert eine gewisse Duktilität in die Duromermatrix.

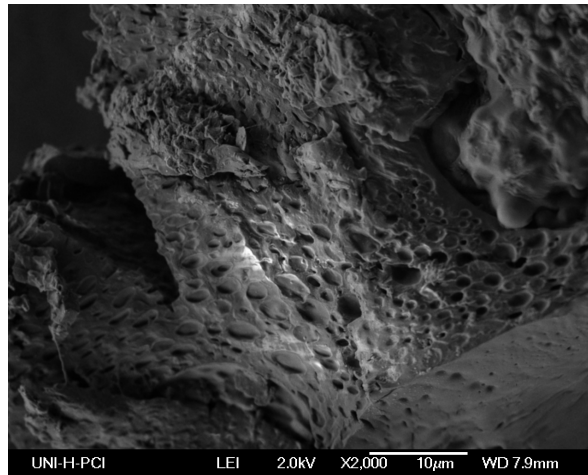


Abb. EPO 3.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Klebung auf Basis eines zähelastisch modifizierten Strukturklebstoffs auf Epoxidbasis nach Prüfung der Zugscherfestigkeit

Die Kautschukmatrix wird üblicherweise durch Homopolymere des Butadiens bzw. durch Copolymere von Butadien und Acrylnitril bereitgestellt, welche in flüssiger Form appliziert werden. Durch eine Endgruppenmodifikation mit nucleophilen Funktionalitäten werden diese befähigt, unter Bedingungen der Polymerisation eine kovalente Anbindung an die Epoxidmatrix zu etablieren [3, 68].

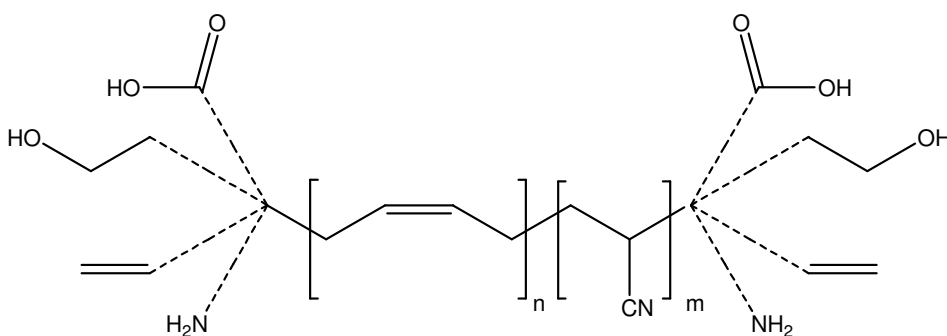


Abb. EPO 3.11: Varianten reaktiver Flüssigpolymere (reactiv liquid polymers)

In Anlehnung an die Art der Endgruppenmodifikation erhalten diese auch als *reaktive Flüssigpolymere* (reactive liquid polymers) bezeichneten Verbindungen eine Kodierung, welche auch die Struktur des Kautschukpolymers berücksichtigt:

*CT* Carboxyl-terminiert  
*HT* Hydroxy-terminiert  
*VT* Vinyl-terminiert  
*AT* Amino-terminiert

*BN* Butadien-Nitrilkautschuk

Für Epoxy-basierte Systeme nehmen die Varianten *CTBN* für die Elastifizierung warmhärtender Epoxidharze und *ATBN* für die Modifikation für kalt- und warmhärtender Epoxidharze die größte Bedeutung ein [69-72].

Über die genannten Modifikatoren auf Basis reaktiver Flüssigpolymere hinaus existiert eine Reihe weiterer Verbindungen, wie lineare Polyurethane, Polysulfide und Siliconelastomere [73-76], welche zur Zähelastifizierung eingesetzt werden.

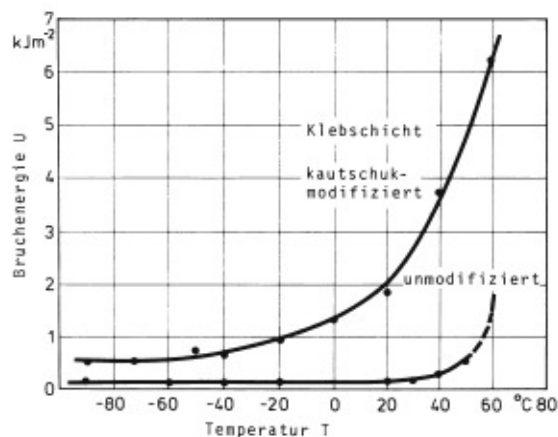


Abb. EPO 3.12: Bruchenergie als Funktion der Temperatur einer unmodifizierten sowie einer zähelastifizierten Klebschicht nach [75 in 2]

Die grundlegende Wirkweise der kautschukelastischen Domänen basiert auf der Fähigkeit, die infolge äußerer Belastung auftretenden Spannungsmaxima durch Relaxationsprozesse in der Polymermatrix abzubauen.

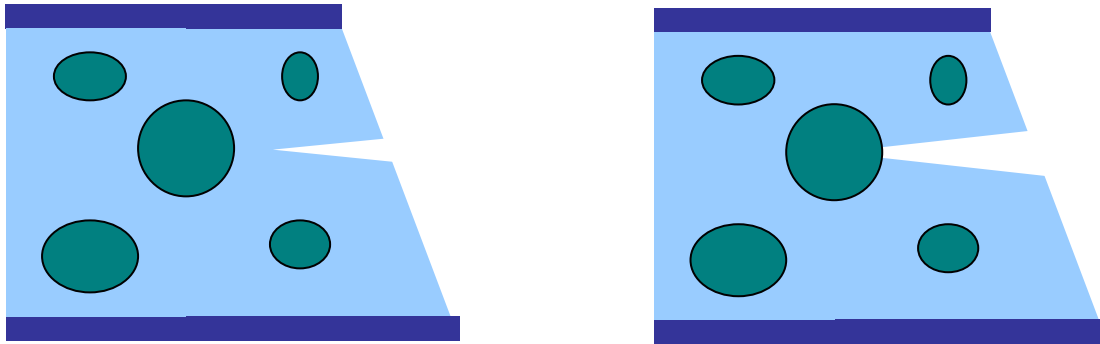


Abb. EPO 3.13: Einfluss der Zähelastifizierung auf die Rissausdehnung nach [2]

Infolge ihrer viskoelastischen Eigenschaften sind diese in der Lage, Zugkräfte zu dissipizieren und tragen somit zur Erhöhung des Bruchwiderstandes der Klebung bei.

Lokal auftretende Mikrorisse in der Duromermatrix kommen beim Übergang in die Kautschukphase zum Stillstand [40-44].

Das volle Potential reaktiver Flüssigpolymere offenbart sich in einer enormen Erhöhung des Schälwiderstandes derartig modifizierter Duomere [77].

Grundsätzlich führt eine Zähelastifizierung zu deutlich verbesserten mechanischen Festigkeitswerten wie Schlag- und Bruchzähigkeit sowie Biege- und Zugfestigkeit. Vor diesem Hintergrund besitzt diese Technologie große anwendungstechnische Relevanz in crash-relevanten Applikationen, insbesondere im Kraftfahrzeug- und Flugzeugbau.

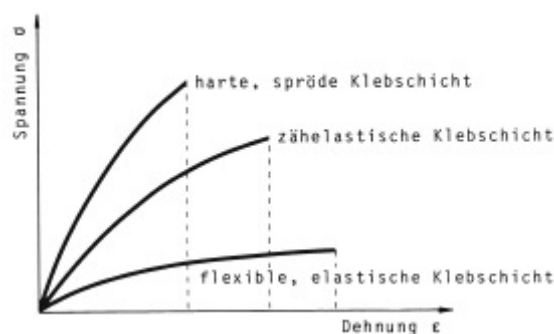


Abb. EPO 3.14: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Klebschichten unterschiedlicher Verformungseigenschaften nach [2]

### 3.3 Füllstoffe in Klebstoffen

Füllstoffe weisen definitionsgemäß ein inertes Verhalten gegenüber der polymeren Matrix auf. In Klebstoffanwendungen umfasst die Gruppe typischer Füllstoffe vorwiegend pyrogene Kieselsäuren, Quarzmehl, Kalksteinmehl, gemahlende Kreiden, Schwerspat, Glasfasern, Talkum, Glimmer und Metallpulver [6].

Im Gegensatz zu Streckmitteln, deren Einsatz lediglich einer Verbilligung des Klebstoffes dient und oftmals mit Leistungseinbußen eingerechnet, gestattet die Beimengung von Füllstoffpartikeln die Einstellung definierter mechanischer, physikalischer und chemischer Eigenschaften.

Aus der Integration anorganischer Füllstoffpartikel in eine Klebschicht resultiert beispielsweise eine *Aufweitung des Temperaturanwendungsbereiches*. Infolge ihrer geringeren Wärmeausdehnung kompensieren die Füllstoffpartikel die Schwindungsneigung der Klebschicht und vermindern somit den Aufbau von Eigenspannungen sowie die Rissanfälligkeit.

Anorganische Füllstoffpartikel implementieren eine *höhere Festigkeit* in die Klebschicht. Dieser Effekt besitzt große Relevanz als Maßnahme zur Optimierung des Schälwiderstandes.

Weiterhin lässt die Variation der Füllstoffmorphologie eine Feinabstimmung der *rheologischen Eigenschaften* der Klebstoffe zu. Beispielsweise fungieren nanoskalige anorganische Partikel als Thixotropiermittel.

Anorganische Füllstoffpartikel zeichnen sich im Regelfall durch eine bessere Wärmeleitfähigkeit als die unpolymerisierten Klebstoffgrundstoffe aus. Folglich kommt es bei Einsetzen der Polymerisation zu einer vermehrten Wärmeabfuhr in die Füllstoffpartikel. Aus diesem Grund geht die Beimengung von Füllstoffen oftmals mit einer in Relation zu ungefüllten Systemen *Verlängerung der Topfzeit* einher. Eine reduzierte Wärmeentwicklung ist allerdings nicht nur unter dem verfahrenstechnischen Aspekt von Bedeutung, sondern birgt zusätzlich den Vorteil einer Verminderung der Eigenspannung, welche infolge der Schwindungsneigung im Verlauf der Polymerisation auftritt.

Spezielle Füllstoffe ermöglichen überdies der Implementierung spezieller physikalischer Eigenschaften, wie *elektrische Leitfähigkeit*, *Wärmeleitfähigkeit* und *Magnetismus*. Derartig ausgerüstete Klebstoffe unterliegen großem Interesse für Applikationen in der Elektronik.

Dem Einsatz von Füllstoffen sind allerdings auch Grenzen auferlegt. Beispielsweise ist eine Füllstoff-induzierte Reduktion der Aushärtgeschwindigkeit nicht in allen Anwendungsbereichen erwünscht. Weiterhin führen hohe Füllgrade zu einer Zunahme der Klebschichtdicke mit den entsprechenden negativen Konsequenzen für die Klebfestigkeit.

Nanoskalige Füllstoffe ermöglichen in Analogie zu reaktiven Flüssigpolymeren eine Zähelastifizierung der Polymermatrix [45-53].

# 4 Physikalische Eigenschaften von Klebschichten

## 4.1 Allgemeine Leistungsanforderungen an Klebstoffe

Folgende Eigenschaften der Klebstoffe unterliegen einer hohen anwendungstechnischen Relevanz [2]:

- Die feste Haftung an Klebteilerflächen ist eine essentielle Voraussetzung für die Anwendbarkeit eines Klebstoffsystems. In diesem Zusammenhang ist sicherzustellen, dass die adhäsiven Wechselwirkungen infolge von Alterungsprozessen keine Abschwächung erfahren.
- Klebungen besitzen die Aufgabe, über die Fügeteile einwirkende Kräfte zu übertragen. Vor diesem Hintergrund werden hohe Kohäsionsfestigkeiten in Kombination mit einem gewissen Verformungsvermögen, welches den Abbau von Spannungsspitzen gestattet, gefordert.
- Weiterhin stellt eine geringe Kriechneigung bei statischer Dauerbelastung ein wichtiges Kriterium dar. Aufgrund der geringeren Vernetzungsdichte tritt Kriechneigung insbesondere im Fall thermoplastischer Systeme auf.
- Eine Vielzahl an Applikationen bedingt hohe thermische Beständigkeiten. Diese Eigenschaft hängt in erheblicher Weise vom Vernetzungsgrad des Polymers ab.
- Neben der Temperaturbeständigkeit bestimmt die Resistenz gegenüber Feuchtigkeitsaufnahme sowie korrosiven Medien das Einsatzpotential von Klebstoffen. Diese Parameter werden im Wesentlichen durch die Ausprägung der adhäsiven Wechselwirkung mit der Fügeteilerfläche und dem Vernetzungsgrad der polymeren Matrix beeinflusst.

Hochvernetzte Duromere werden den zuvor erläuterten Anforderungen weitaus besser gerecht als Thermoplaste. Aus diesem Grund wird Duromeren bei der Klebung hochbeanspruchter Konstruktionsklebungen gegenüber Thermoplasten der Vorzug eingeräumt.

## 4.2 Mechanische Eigenschaften

### 4.2.1 Schubmodul

Unterliegt ein Körper infolge einer Beanspruchung durch tangentiell angreifende äußere Kräfte eine Verformung, erfährt dieser einer Scherung. Diese impliziert eine Verschiebung einzelner Flächensegmente gegeneinander, ohne eine Volumenänderung zu bewirken (Abb. EPO 4.1).

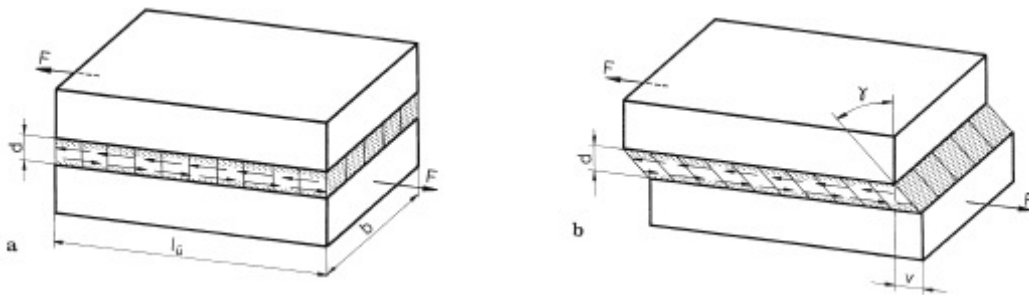


Abb. EPO 4.1: Schubverformung einer Klebschicht [2]

Tangential zu einer Fläche  $A$  angreifende Kräfte  $F$  tragen die Bezeichnung Schubspannung  $\tau$ . Im Fall geringer Verformungen besteht eine lineare Abhängigkeit der Schubspannung vom induzierten Scherwinkel  $\gamma$ , wobei der Schubmodul  $G$  als Proportionalitätsfaktor fungiert:

$$\tau = G \tan \gamma \quad (\text{EPO 1})$$

Die Gleitung  $\tan \gamma$  entspricht dem Verhältnis aus Verschiebung  $v$  und Klebschichtdicke  $d$ :

$$\tan \gamma = \frac{v}{d} \quad (\text{EPO 2})$$

Bei geringer Belastung resultiert eine elastische Verformung, welche mit zunehmender Beanspruchung in eine plastische Verformung übergeht, bis schließlich ein strukturelles Versagen eintritt.

Die zur Verformung erforderliche Schubkraft nimmt umso größerer Werte an, je ausgeprägter der ideal-elastische Charakter des Materials ausfällt. Im Fall viskoelastischer Materialien erfolgt



eine partielle Dissipation der eingebrachten Energie durch irreversible Fließprozesse infolge von Relaxationsprozessen.

Die bei einer gegebenen Schubspannung auftretende Gleitung hängt in erheblicher Weise von der Verformbarkeit der Klebschicht und somit vom Vernetzungsgrad der polymeren Matrix ab. Auf mikroskopischer Ebene wird dieser Zusammenhang durch den Parameter Molekülbeweglichkeit bestimmt, welcher wiederum eine Funktion von Temperatur und Vernetzungsdichte darstellt. Vor diesem Hintergrund kann die Größe Schubmodul zur Beschreibung des thermo-mechanischen Verhaltens von Klebschichten herangezogen werden.

Charakteristische Werte der Schubmodule für Klebschichtpolymere sind in der Größenordnung von  $10^2$  bis  $10^4$   $\text{Nmm}^{-2}$  angesiedelt. Dabei bestehen deutliche Unterschiede zwischen warm- und kalthärtenden Systemen: Erstere nehmen Werte im Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $1,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  an, während letztere auf einem Niveau von ca  $0,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$  rangieren.

#### 4.2.2 Schubspannungs-Gleitungs-Verhalten

Eine klebgerechte Konstruktion zielt stets auf eine Schubbeanspruchung der Klebschicht ab. Vor diesem Hintergrund liefert die Ermittlung der Festigkeitseigenschaften auf Grundlage des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens ein realitätsnahes Bild [78-80].

In Abb. EPO 4.2 erfolgt eine Gegenüberstellung des Schubspannungs-Gleitungs-Verhaltens eines Klebstoffes auf Epoxid-Nylon-Basis, welcher sich durch elastisch-plastische Eigenschaften auszeichnet, und eines wärmebeständigen Epoxidharzklebstoffes, welcher infolge des hohen Vernetzungsgrades eine ausgeprägte Sprödigkeit aufweist.

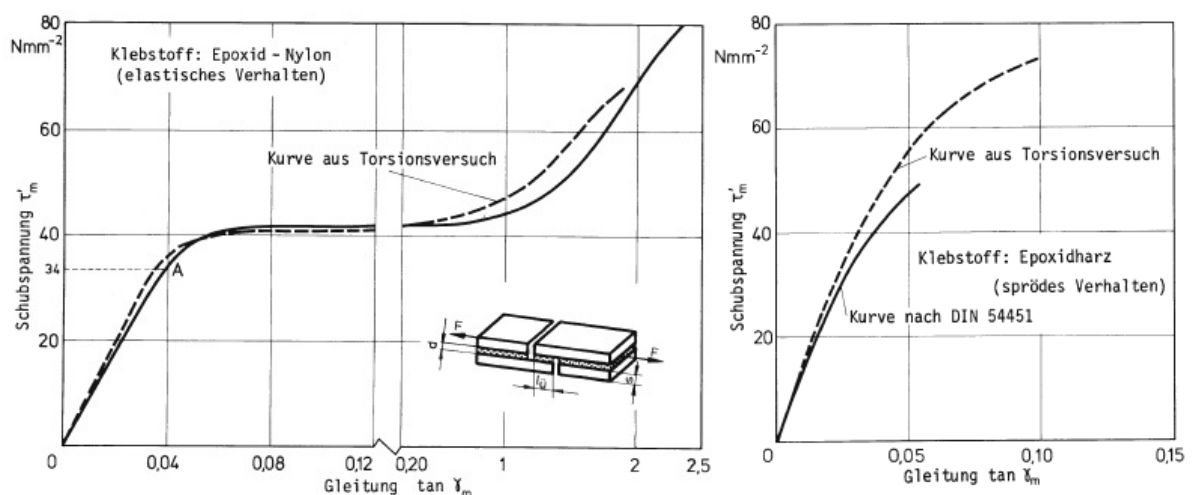


Abb. EPO 4.2: links: Klebstoff auf Epoxid-Nylon-Basis, rechts: wärmebeständiger Epoxidharzklebstoff [2]

Der Klebstoff auf Epoxid-Nylon-Basis zeigt zunächst eine lineare Abhängigkeit der Schubspannung vom Scherwinkel. Dieser Bereich geringer Gleitungen wird durch ideal-elastisches Verhalten dominiert. Die Steigung der Kurve in diesem Ausschnitt des Diagramms kann zur Berechnung des Schubmoduls herangezogen werden.

Nach Durchlaufen von Punkt A erfolgt ein Übergang in den Fließbereich der Klebschicht. Dieser ist durch eine Unabhängigkeit der Schubspannung vom Scherwinkel gekennzeichnet und fungiert als Indikator für das Verformungsvermögen des Klebstoffs. Bei weiterer Erhöhung der Scherbeanspruchung resultiert wiederum eine Verfestigung der Klebschicht infolge einer Parallelorientierung benachbarter Moleküle, welche sich in einer ansteigenden Schubspannung manifestiert. Schliesslich kommt es zum strukturellen Versagen.

Das Schubspannungs-Gleitungs-Diagramm des wärmebeständigen Epoxidharzklebstoffes offenbart ein vollkommen abweichendes Verhalten. Infolge des hohen Vernetzungsgrades ist die Molekülbeweglichkeit des Materials stark eingeschränkt, welches somit nicht befähigt ist, eine zunehmende Scherbeanspruchung durch Verstreckung und Platzwechselforgänge zu kompensieren. Diese Eigenschaft wird durch die Abwesenheit eines Fließbereiches widerspiegelt. Das mangelnde Verformungsvermögen geht weiterhin einher mit sehr geringen Bruchgleitungen. Während der Klebstoff auf Epoxid-Nylon-Basis eine Bruchgleitung von ca. von 250 % zeigt, kommt es im vorliegenden Fall bereits bei 5 % bis 10 % Gleitung zum strukturellen Versagen.

## 4.3 Thermomechanische Eigenschaften

### 4.3.1 Zustandsbereiche

Polymere Werkstoffe durchlaufen in Abhängigkeit von der Temperatur charakteristische Zustandsbereiche, welche einen wesentlichen Einfluss auf physikalischen und mechanischen Eigenschaften dieser Materialien ausüben. Duromere zeigen infolge ihres hohen Vernetzungsgrades eine weitaus weniger ausgeprägte Sensitivität gegenüber Temperaturänderungen als Thermoplaste [2, 81, 82].

Die physikalischen und mechanischen Eigenschaften von makromolekularen Verbindungen werden auf molekularer Ebene durch die *Mikro- und Makrobrownsche Bewegung* determiniert. *Mikrobrownsche Bewegung* ist definiert als thermische Bewegung von Struktureinheiten geringer Ausdehnung wie Kettensegmenten und Seitenketten und basiert auf Freiheitsgraden der Rotation und Translation der im Molekül vorhandenen Bindungsachsen. Mikrobrown'schen Bewegung ermöglicht dennoch keineswegs eine räumliche Verlagerung des Schwerpunktes des Gesamtmoleküls. Liegt hingegen *makromolekulare Bewegung* vor, zeichnen sich ganze Molekü-

le bzw. lange Kettensegmente durch freie Beweglichkeit aus. Diese erlaubt somit tatsächliche Platzwechselforgänge der Makromoleküle.

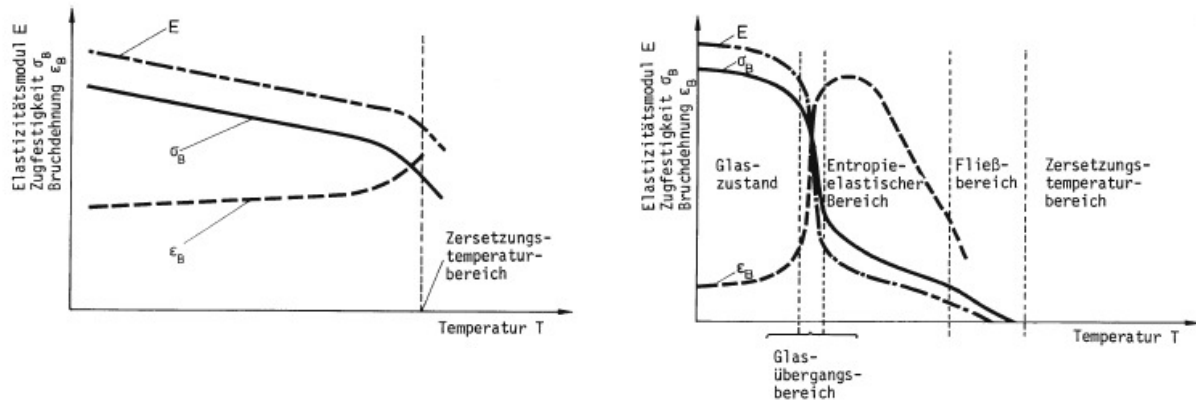


Abb. EPO 4.3: Festigkeitsparameter von Duromeren (links) und amorphen Thermoplasten (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur [2]

### Glaszustand

Charakteristisches Merkmal des Glaszustandes ist ein energieelastisches Verhalten. Mikro- und Makrobrownsche Bewegung sind unterbunden. Das Polymer zeichnet sich durch glasartig-spröde Eigenschaften aus.

### Glasübergangstemperatur $T_G$

Das Überschreiten der Glasübergangstemperatur geht mit wesentlichen Änderungen in den mechanisch-dynamischen Eigenschaften eines Materials einher. Mit zunehmender Temperatur gewinnt die mikrobrownsche Bewegung an Bedeutung und das zuvor energieelastische, spröde Material nimmt nunmehr entropieelastische Eigenschaften an.

### Entropieelastischer Bereich

Dieser Bereich ist durch eine zunehmende Beweglichkeit der Molekülkettensegmente gekennzeichnet. Der Zustand der Entropieelastizität wird ausschließlich durch mikrobrownsche Bewegung hervorgerufen, während die makrobrownsche Bewegung keinerlei Bedeutung innehat.

### Kristallitschmelzbereich

Thermoplaste, welche in partiell kristalliner Form vorliegen, zeigen zwei charakteristische Temperaturbereiche: Bei Erreichen der Glasübergangstemperatur unterliegen die amorphen Domänen einem Übergang von energieelastischem zu entropieelastischem Verhalten, bei weiterer Temperaturerhöhung resultiert ein Schmelzen der kristallinen Domänen.

### Fließtemperatur

Die Fließtemperatur kennzeichnet die Grenze zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand. Im flüssigen Zustand ermöglicht die makrobrownsche Bewegung eine Überwindung intermolekularer Wechselwirkungen und befähigt die Polymerketten zu Platzwechselforgängen.

## 4.3.2 Abhängigkeit des Schubmoduls sowie des mechanischen Verlustfaktors von der Temperatur

Abb. EPO 4.4 enthält eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls für verschiedene Klebstofftypen.

Der mechanische Verlustfaktor  $d$  fungiert als Indikator für die Ausprägung der viskosen Eigenschaften eines Materials und somit für den Anteil an mechanischer Energie, welcher infolge irreversibler Prozesse in der Polymermatrix dissipiert wird. Sowohl Verlustfaktor als auch Schubmodul zeigen eine erhebliche Abhängigkeit von der Struktur und insbesondere vom Vernetzungsgrad eines polymeren Verbindung.

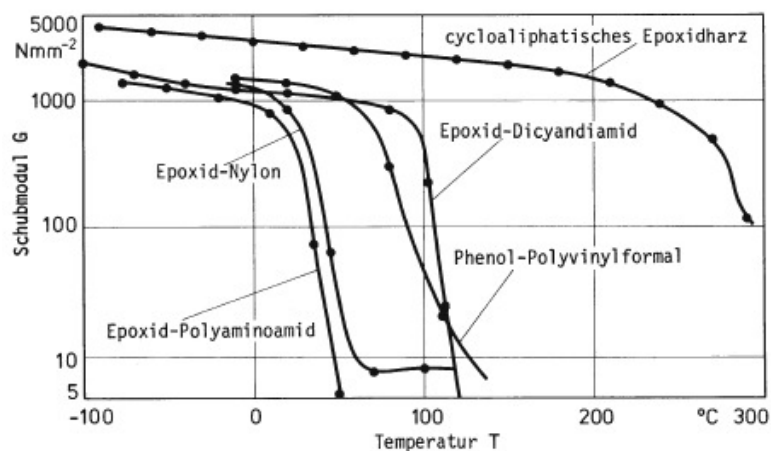


Abb. EPO 4.4: Schubmodul als Funktion der Temperatur für verschiedene Klebstofftypen [2]

Unterhalb der Glasübergangstemperatur zeigen polymere Werkstoffe energieelastisches Verhalten. Die durch mechanische Beanspruchung eingebrachte Energie kann nicht durch irreversible Prozesse dissipiert werden, es existiert praktisch keine Dämpfung.

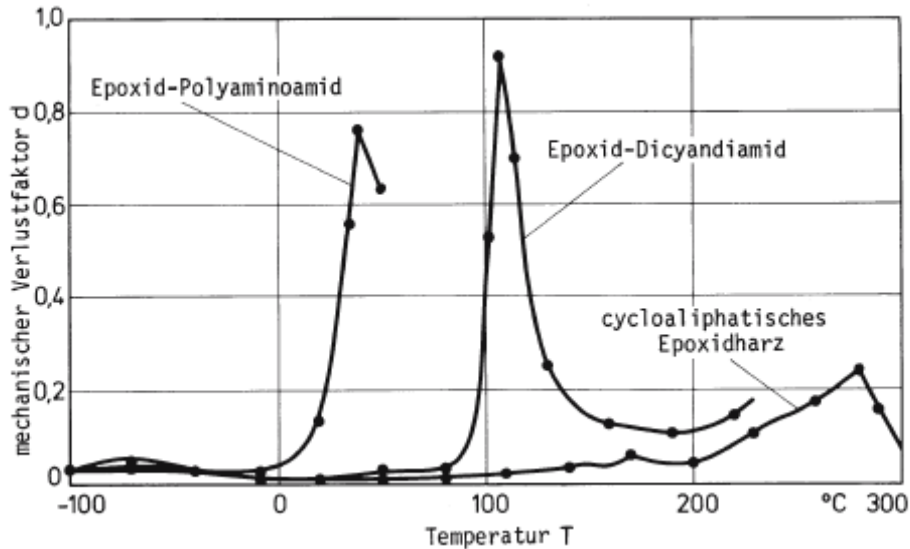


Abb. EPO 4.5: Mechanischer Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für verschiedene Klebstofftypen [2]

Im Bereich der Glasübergangstemperatur gewinnt die Dämpfung zunächst stark an Einfluss, da die viskosen Eigenschaften des Materials infolge zunehmender mikrobrownscher Bewegung in den Vordergrund treten. Das Material ist nunmehr zur Energieabsorption befähigt. Beim Übergang in den entropieelastischen Bereich kommt es daher zur Konsolidierung des Verlustfaktors auf einem höheren Niveau. Die zunehmende Beweglichkeit einzelner Kettensegmente bzw. Seitenketten geht überdies mit einer partiellen Abschwächung intermolekularer Wechselwirkungen einher, welche sich in einer Abnahme des Schubmoduls manifestiert. Abb. EPO 4.5 zeigt den mechanischen Verlustfaktor als Funktion der Temperatur für verschiedene Klebstoffsysteme.

Grundsätzlich ist der Temperaturbereich unterhalb der Glastemperatur an die Fähigkeit geknüpft, eingebrachte mechanische Energie zu speichern und ist daher durch geringe Dämpfungseigenschaften gekennzeichnet. Der Temperaturbereich oberhalb des Glaspunktes ist durch die Möglichkeit zur Energiedissipation und somit durch hohes Dämpfungsvermögen geprägt [83].

#### 4.3.2 Abhängigkeit der Klebfestigkeit von der Temperatur

Die gebräuchlichen Klebstofftypen zeigen über weite Temperaturbereiche hinweg eine vergleichbare Temperaturabhängigkeit der Klebfestigkeit.

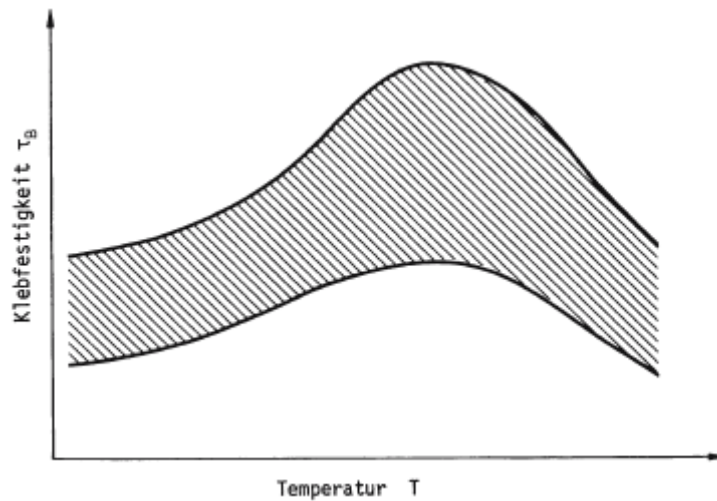


Abb. EPO 4.6: Schematische Darstellung der Klebfestigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [2]

Eine Temperaturerhöhung übt bei tiefen Temperaturen nur sehr schwache Effekte auf die Klebeigenschaften aus, da die Moleküle im Glaszustand vorliegen. Lediglich Klebstoffe auf Polyurethan- und Siliconbasis verfügen bei tiefen Temperaturen über maßgebliche Verformungseigenschaften.

In mittleren Temperaturbereichen geht eine Erwärmung mit einer deutlichen Zunahme der Klebfestigkeit einher. Innerhalb eines charakteristischen Temperaturintervalles, welches sich in Abhängigkeit von der chemischen Struktur über einen weiten Temperaturbereich erstrecken kann, durchläuft die Klebfestigkeit ein Maximum. In diesem Bereich besitzen Klebschichten eine hohe Plastizität und somit optimale Eigenschaften zum Abbau von festigkeitsbeschränkten Spannungsspitzen.

Bei weiterer Temperaturerhöhung schließt sich ein Bereich an, welcher durch eine deutliche Abnahme der Klebfestigkeit geprägt ist. An dieser Stelle bestimmen Fließvorgänge und beginnende Zersetzungsprozesse die Klebschichteigenschaften.

# 5 Bindungsmechanismen in Klebungen

Bei Betrachtung der Klebfestigkeit spielen sowohl Bindungskräfte an der Grenzschicht zur Füge-teiloberfläche als auch die Bindungskräfte innerhalb der Klebung eine tragende Rolle. In diesem Zusammenhang sind *Adhäsionskräfte*, welche die Wechselwirkungen an der Grenzschicht bestimmen und *Kohäsionskräfte*, welche die Festigkeit innerhalb der Klebschicht beeinflussen, zu unterscheiden.

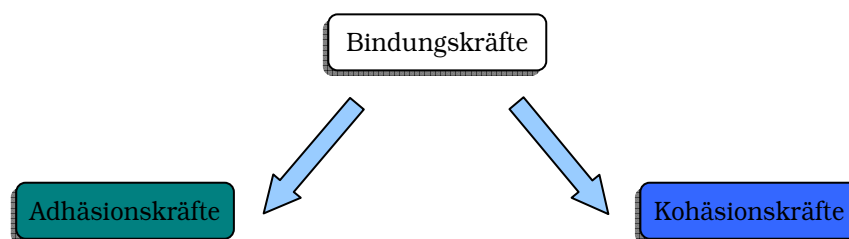


Abb. EPO 5.1: Bindungskräfte in Klebungen

## 5.1 Mechanismen der Adhäsion

Ogleich seit langem Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen, existiert bis heute keine einheitliche Theorie, welche die Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Klebschicht und Füge-teiloberfläche zu beschreiben vermag. Adhäsion tritt offenbar als Summe komplexer Wechselwirkungen in Erscheinung und kann keinesfalls auf einen einzelnen Mechanismus reduziert werden.

Grundsätzlich sind folgende Arten der Adhäsion zu unterscheiden [84-86]:

### *Spezifische Adhäsion*

Die spezifische Adhäsion umfasst alle Adhäsionserscheinungen chemischen und physikalischen Ursprungs. Diese decken den größten Teil adhäsiver Funktionsprinzipien ab und erstrecken sich über einen Wirkungsbereich von 0,2 bis 1 nm.

### *Mechanische Adhäsion*

Die mechanische Adhäsion basiert ausschließlich auf der formschlüssigen Verankerung der Klebschicht in Poren und Kapillaren etc. und ist für Metallklebungen von untergeordneter Bedeutung.

### *Autohäsion*

Dieser spezielle Mechanismus ist lediglich bei Kombination kautschukelastischer Polymer-schichten von Relevanz. Die große Beweglichkeit der Makromoleküle befähigt diese unter Druckanwendung zu einer gegenseitigen Durchdringung infolge von Diffusionsprozessen. Die adhäsive Wechselwirkung beruht dabei auf der Ausbildung von Verschlaufungen.

## 5.1.1 Spezifische Adhäsion

Nachstehend erfolgt eine kurze Einführung verschiedener, dem Phänomen der spezifischen Adhäsion zugrunde liegender Theorien.

### *Oberflächenaktivierung*

Durch die Erzeugung physikalisch oder chemisch reaktiver Punkte auf der Füge-teiloberfläche wird die Voraussetzung für die Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen auf molekularer Ebene geschaffen. Dieser Vorgang kann auf mechanischem oder chemischem Wege stattfinden.

### *Intermolekulare Wechselwirkungen*

Diese Kategorie relativ schwach ausgeprägter Kräfte umfasst Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie induktive und dispersive Wechselwirkungen. Dipolkräfte nehmen mit der dritten Potenz



der Entfernung ab und unterliegen mit steigender Temperatur einer Überlagerung durch die *Brownsche Molekularbewegung*.

Polare Moleküle zeigen gute Wechselwirkungseigenschaften auf Metalloberflächen. Metallische Füge­teile selbst besitzen unpolare Eigenschaften, erfahren aber im Kontakt mit elektrischen Dipolen sehr leicht eine Polarisierung. In Gegenwart von Molekülen mit positiver Partialladung resultiert aus der Induktion einer negativen Ladung an der Metalloberfläche eine Wechselwirkung elektrostatischer Natur.

Die Integration polarer Funktionalitäten in einen Klebstoffgrundstoff führt somit zu verbesserten Haftungseigenschaften.

Im Zusammenhang mit intermolekularen Adhäsionsmechanismen nimmt die Wasserstoffbrückenbindung eine herausragende Stellung ein. Insbesondere im Fall von Metallklebungen steuert diese zum Gesamtsystem der Bindungskräfte einen beträchtlichen Anteil bei.

Oberflächen, welche mit einer Oxidschicht behaftet sind oder über adsorbierte Wassermoleküle verfügen, besitzen eine ausgeprägte Befähigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken.

### *Chemisorption*

Die Etablierung kovalenter Bindungen zwischen Füge­teiloberfläche und Klebschicht ist aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Metallen und Polymeren mit grundsätzlichen Problemen behaftet. Allerdings konnte die Existenz koordinativer Bindungen an der Grenzfläche zwischen Füge­teil und polymerer Matrix nachgewiesen werden [87 in 2].

So wurde die Ausbildung koordinativer Bindungen zwischen Aluminiumfüge­teilen und Klebstoffen auf Phenolharzbasis, zwischen Aluminium bzw. Stahl und Epoxidharzklebstoffen sowie zwischen Stahl und Polyurethan-basierten Klebstoffen bestätigt. Die entsprechenden Komplexe liegen zumeist in Form von Chelatverbindungen vor und zeichnen sich eine gute Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit aus.

Die Etablierung kovalenter Bindungen bedingt den Einsatz von silan-basierten Haftvermittlern [88-91]. Diese sind üblicherweise mit zwei Arten an Funktionalitäten ausgestattet, welche hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften jeweils auf eine Interaktion mit der Füge­teiloberfläche bzw. mit der organischen Matrix abgestimmt sind. Infolge ihrer speziellen Struktur sind diese Verbindungen befähigt, die Kluft zwischen dem chemischen Verhalten anorganischer, keramischer oder metallischer Materialien und organischer polymerer Verbindungen zu überbrücken. Die Anbindung an den anorganischen Bestandteil wird typischerweise über Alkoxysilylgruppen realisiert. Diese gehen in Anwesenheit geringer Feuchtigkeitsspuren unter Hydrolyse in Silanolgruppen über, welche wiederum befähigt sind, unter Kondensation mit auf der Substratoberfläche vorhandenen Hydroxygruppen kovalente Bindungen zur Füge­teiloberfläche zu generieren. In Hinsicht auf die Haftung des Silans auf der Füge­teiloberfläche sind darüber hinaus auch Wasserstoffbrückenbindungen von großer Bedeutung. Die Anbindung an die polymere Kleb-

stoffmatrix wird durch einen nicht-hydrolysierbaren Substituenten ermöglicht, welcher eine spezielle Endgruppenfunktionalisierung aufweist, deren Reaktivität an die chemischen Eigenschaften des Klebstoffpolymers angepasst ist. Im Fall von Epoxidharzklebstoffen gelangen dabei beispielsweise bevorzugt amino-, mercapto- oder Epoxy-modifizierte Silane zum Einsatz.

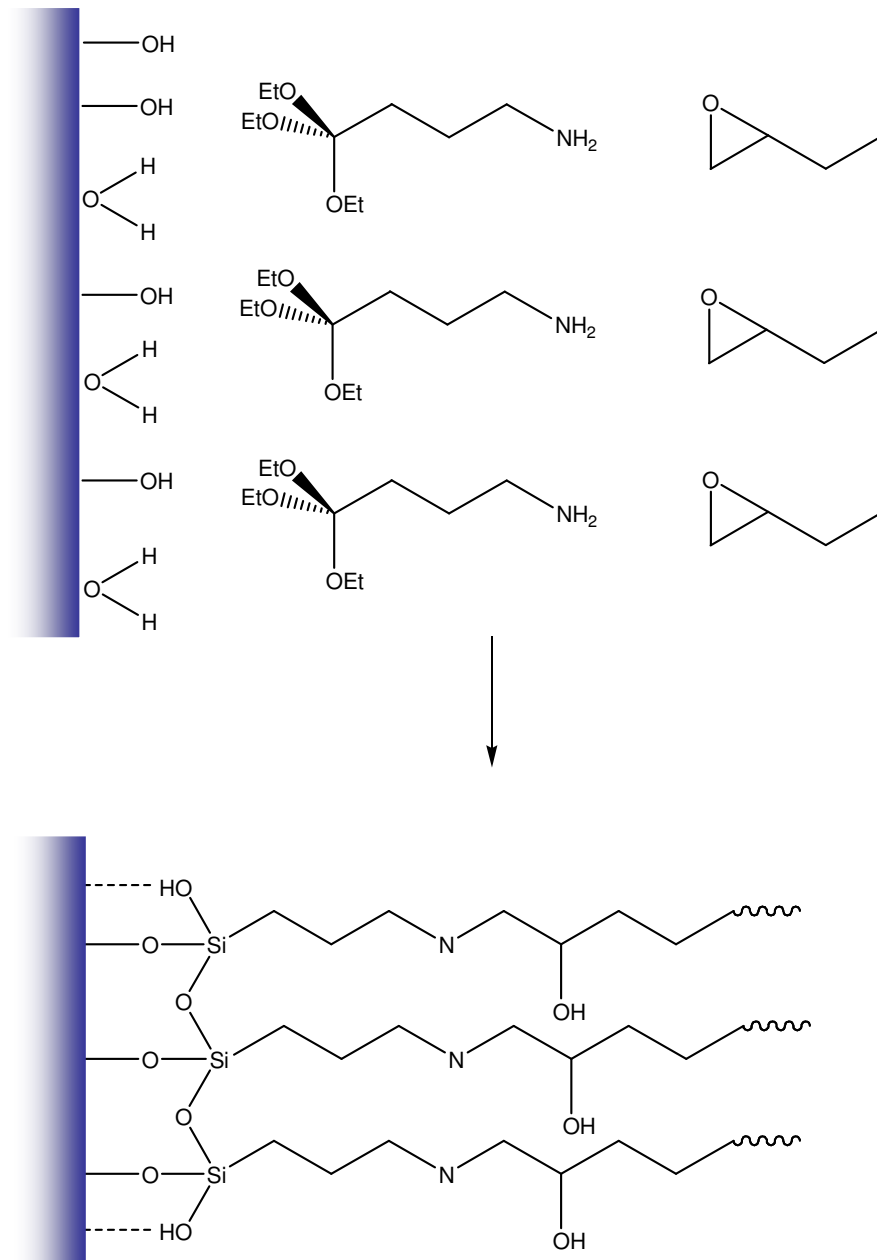


Abb. EPO 5.2: Wirkweise silan-basierter Haftvermittler [2]

### *Mikromorphologie der Oberfläche*

Jüngere Untersuchungen zeigen auf, dass eine Mikro- und insbesondere Nanostrukturierung der Substratoberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Polymermorphologie in Grenzschichtnähe ausübt [92]. So sind kleine Moleküle in der Lage, weitaus schneller in Kavitäten vorzudringen als größere Vertreter. Auf diese Weise kommt es an dieser Stelle zur Anreicherung der niedermolekularen Bestandteile und somit zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten. Dieser manifestiert sich nach Abschluss der Vernetzungsreaktion in Form von Inhomogenitäten der polymeren Matrix im Grenzbereich zur Fügeiteiloberfläche. Diese wirken sich wiederum in gravierender Weise beispielsweise auf das Adhäsions- und Alterungsverhalten der Klebschicht aus.

Eine weitere Störung der oberflächennahen Polymerstruktur erwächst aus der Tatsache, dass die an der Substratoberfläche haftenden Polymermoleküle nicht länger zu einer Teilnahme an der Härtungsreaktion befähigt sind. Dieser Effekt der *weak boundary layer* trägt wiederum zu einer Festigkeitsabnahme der Klebschicht bei.

### *Elektrochemisches Potential*

Untersuchungen von BAUER und BISCHOF [93] deuten auf eine Einflussnahme des elektrochemischen Potentials der metallischen Fügeiteiloberfläche auf die Adhäsionsfestigkeit von Metallklebungen hin. Dieser Effekt zeigt im Fall carboxylathaltiger Klebstoffe eine besonders starke Ausprägung und wird als Folge von mikroelektrolytischen Prozessen interpretiert.

### *Elektrochemische Doppelschicht*

An Phasengrenzflächen kommt es in Gegenwart von Ladungsträgern wie Ionen oder Dipolen infolge von Ladungsverschiebungen zur Ausbildung von elektrochemischen Doppelschichten. BISCHOF und POSSART [94] messen diesen elektrisch geladenen Zonen ein gewisses Potential hinsichtlich der Ausbildung adhäsiver Wechselwirkungen bei.

## 5.2 Kohäsion

Während der Terminus der Adhäsion die zwischen verschiedenartigen Stoffen wirkenden Kräfte beschreibt, bezeichnet der Begriff der Kohäsion den Zusammenhalt von Atomen bzw. Molekülen innerhalb eines Stoffs. Die Kohäsionsfestigkeit einer Klebschicht hängt in erhebli-

chem Maße von den intramolekularen und intermolekularen Wechselwirkungen der enthaltenen Polymere ab. Ein zweiter bedeutender Einflussfaktor auf diese Größe ist der Grad der mechanischen Verklammerung bzw. Verknäulung der Makromoleküle. In Abwesenheit starker intermolekularer Wechselwirkungen, beispielsweise im Fall der Thermoplaste, handelt es sich dabei sogar um den vorherrschenden Mechanismus [2].

Die Kohäsionsfestigkeit stellt eine werkstoff- und temperaturabhängige Größe dar und ist im Fall von Klebschichten insbesondere für deren Kriech- und Fließverhalten verantwortlich.

Mit zunehmender Temperatur wird eine Abnahme der Kohäsionsfestigkeit registriert. Diese Beobachtung ist auf eine Abschwächung der intermolekularen Wechselwirkungen infolge der steigenden Molekülbeweglichkeit zurückzuführen.

Weiterhin ist die Kohäsionsfestigkeit stark an den Ordnungsgrad des polymeren Strukturgefüges gekoppelt. Inhomogenitäten, welche beispielsweise durch Lösungsmittelrückstände oder nicht optimale Härtungstemperaturen hervorgerufen werden, implementieren Eigenspannungen und bilden unter Belastung Ausgangspunkte für strukturelles Versagen.

Eine besondere Relevanz für die innere Festigkeit einer Klebschicht besitzt die molare Masse des eingesetzten Polymers. Messbare Festigkeitseigenschaften setzen erst oberhalb eines kritischen Polymerisationsgrades ein. Dieser ist für den überwiegenden Teil der Polymere im Bereich zwischen  $500$  und  $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  angesiedelt.

Abschließend ist festzuhalten, dass nur eine ausgewogene Abstimmung adhäsiver und kohäsiver Kräfte die Entwicklung optimaler Festigkeitseigenschaften gewährleistet und eine Übertragung hoher Kräfte durch die Klebung ermöglicht. Im Regelfall kann durch entsprechende Oberflächenbehandlungsverfahren eine hinreichende Adhäsionsfestigkeit sichergestellt werden, so dass die Kohäsionsfestigkeit als limitierender Faktor für die mechanischen Eigenschaften einer Klebung gilt.

### 5.3 Bruchverhalten von Klebungen

Die Beurteilung des Bruchverhaltens von Klebungen wird auf Grundlage der DIN EN ISO 10365 vorgenommen (Abb EPO 5.3). Tritt eine Kombination von zwei Versagensarten auf, erfolgt eine prozentuale Einstufung des Anteils jeder Versagensart.

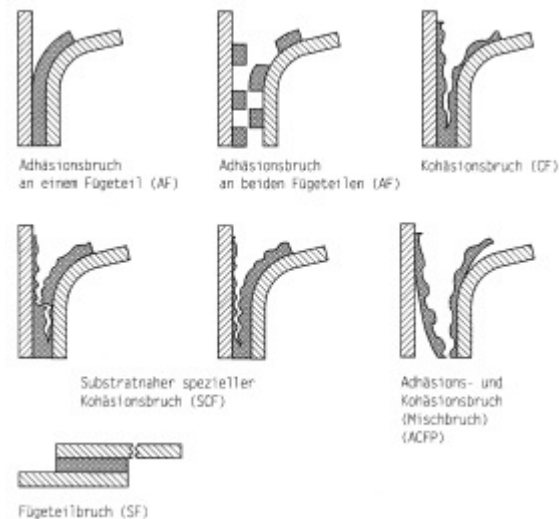


Abb. EPO 5.3: Versagensarten von Klebungen gemäß DIN EN ISO 10365 nach [2]

### 5.3.1 Adhäsionsbruch

Im strengen Sinne bedingt das Vorliegen eines Adhäsionsbruches eine von Klebstoffbestandteilen freie Fügeteiloberfläche bzw. im Umkehrschluss eine von Fügeteilresten freie Klebschicht. Dieses idealisierte Modell korreliert allerdings nicht mit realen Beobachtungen. BIKERMANN [95] führt in seinen Arbeiten aus, dass das Auftreten eines reinen Adhäsionsbruches extrem unwahrscheinlich ist und nach dem Bruch stets eine extrem dünne Polymerschicht auf der Fügeteiloberfläche verbleibt. Sein Konzept basiert auf der Annahme, dass die schwächste Stelle einer Klebung nicht durch die Grenzfläche zwischen Klebschicht und Fügeteiloberfläche repräsentiert wird, sondern vielmehr in der oberflächennahen Klebstoffschicht selbst lokalisiert ist. In diesem Zusammenhang wird der Vorstellung einer *weak boundary layer* große Bedeutung beigemessen [96, 97].

Die Existenz einer derartigen Schicht wird dabei auf folgende Ursachen zurückgeführt:

- Gaseinschlüsse infolge mangelnder Benetzung der Fügeteiloberfläche
- strukturelle Inhomogenitäten der polymeren Matrix in Grenzschichtnähe
- Immobilisierung von Klebstoffmolekülen auf der Fügeteiloberfläche durch chemisorptive Primärreaktionen, einhergehend mit einer Einschränkung der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade und somit mit verminderter Vernetzbarkeit
- Beeinflussung der Polymerstruktur im Grenzschichtbereich durch chemische Reaktionen mit den Oxid- oder Hydroxidschichten der Metalloberfläche [87]

### 5.3.2 Kohäsionsbruch

Als wesentliche Einflussfaktoren auf das kohäsive Bruchverhalten von Klebschichten sind der mechanische Spannungszustand innerhalb der Schicht und der Vernetzungszustand sowie die Morphologie der polymeren Matrix anzuführen. Diese Parameter bestimmen die Ausprägung von spröden oder zähen Brucheigenschaften.

Klebschichten auf Basis reiner, hochvernetzter Polymere sind nicht in der Lage, Spannungen infolge mechanischer Beanspruchungen durch Verformungsarbeit abzubauen. Derartige Materialien erliegen einem quasi verformungslosen Bruch, welcher sich durch hohe Ausbreitungsgeschwindigkeiten auszeichnet. Die Sprödigkeit einer Klebschicht steigt mit zunehmendem Elastizitätsmodul und zeigt eine inverse Abhängigkeit von Temperatur und Verformungsfähigkeit.

Klebschichten, welche sich infolge eines Einsatzes von Weichmachern oder als Resultat einer Zähelastifizierung durch eine gewisse Flexibilität auszeichnen, weisen ein zähes Bruchverhalten auf, welches mit einer Deformation der Polymerstruktur einhergeht.

Sprödigkeit und Zähigkeit hängen in erheblicher Weise von den Beanspruchungsbedingungen, wie Temperatur, Belastungsgeschwindigkeit und Spannungszustand der Klebschicht ab.

Allgemein akzeptierte Theorien der Bruchmechanik sind auf Inhomogenitäten der Polymermatrix, wie Kerben oder Mikrorisse, als Ursprung der Bruchinitiation fokussiert.

SCHLIMMER [98] formulierte eine mathematische Modellierung dieser Zusammenhänge unter besonderer Berücksichtigung der Klebschichtschädigung vor und während des Belastungsprozesses. Demnach kann als Maß für die mittlere Bruchfestigkeit keinesfalls die mittlere Beanspruchung im Klebfugenbereich herangezogen werden, sondern vielmehr lokale Spannungszustände, wie sie vor allem an den Überlappungsenden auftreten.

Neben Matrixinhomogenitäten stellen Klebschichtänderungen infolge von Alterungsprozessen einen zweiten bedeutenden Faktor für das Auftreten kohäsiven Versagens dar.

#### *Bruchmechanik*

Festigkeitsbetrachtungen basieren im einfachsten Fall auf einem Vergleich der Festigkeitskennwerte des eingesetzten Werkstoffes mit den in höchstbeanspruchten Zonen der Klebschicht auftretenden Spannungen. Zu diesem Zweck erfolgt die Definition eines Sicherheitsbeiwertes gegen Versagen  $S$  als Quotient aus dem entsprechenden Werkstoffkennwert  $K$  und der höchsten im Bauteil auftretenden Spannung  $\sigma$  zu:

$$S = \frac{K}{\sigma} \quad (\text{EPO 5.1})$$

Eine zusätzliche Berücksichtigung der Sicherheit, welche durch eine plastische Verformung des Werkstoffes implementiert wird, gestattet die Einbeziehung der im Rahmen der Festigkeitsbe-

rechnung nicht erfassten lokalen Spannungsspitzen. Weiterhin gilt es, der im Fall von Klebschichten unter Belastung auftretenden besonderen Art der Verformung sowie möglichen Inhomogenitäten der Polymermatrix zu genügen.

Der sogenannten bruchmechanischen Betrachtungsweise liegt die Annahme zugrunde, dass grundsätzlich Fehlstellen, insbesondere in Form von Mikrorissen, im Werkstoff vorliegen. Nach diesem Modell ist das Auftreten eines Risses an das Überschreiten eines materialabhängigen kritischen Wertes durch einen Term, welcher Nennspannung und Rissausdehnung beinhaltet, gekoppelt. Dabei fungiert der Spannungsintensitätsfaktor  $K$  als Maß für die Ausprägung des Spannungszustandes im Bereich einer Risspitze.

In Abhängigkeit von der Art der Rissfortpflanzung werden gemäß Abb. EPO 5.3 folgende drei Modi unterschieden:

- Modus I: Rissöffnung senkrecht zur Rissfläche
- Modus II: Abgleiten der Rissflächen aufeinander in Richtung des Rissfortschrittes
- Modus III: Abgleiten der Rissflächen senkrecht zur Rissfortpflanzungsrichtung

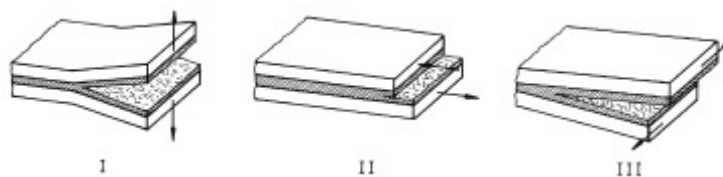


Abb. EPO 5.3 Modi der Rissfortpflanzung nach [2]

Für Modus I ergibt sich der Spannungsintensitätsfaktor unter einachsiger Belastung durch eine Spannung  $\sigma$  im Fall einer Risslänge  $a$  zu:

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi \frac{a}{2}} \quad N \cdot mm^{\frac{3}{2}} \quad (\text{EPO 5.2})$$

Ein strukturelles Versagen tritt ein, wenn der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$  erreicht wird. Diese Größe entspricht bei definierter Geometrie der Probe einem Werkstoffkennwert und wird als *Bruchzähigkeit* bezeichnet. Die Kenntnis der Bruchzähigkeit gestattet die Berechnung der Bruchlast bei bekannter Risslänge bzw. erlaubt bei gegebener Beanspruchung die Ermittlung der kritischen Risslänge, welche zum Bruch führt. Die Anwendbarkeit dieses Modells ist allerdings an das Auftreten von ausschließlich kohäsivem Versagen gebunden.

# 6 Prüfverfahren

## 6.1 Zerstörende Prüfverfahren

Die Ermittlung der Festigkeitswerte einer Klebung erfolgt auf Basis zerstörender Prüfverfahren. Dabei kann eine Klassifizierung in statische, dynamische sowie hochdynamische Varianten vorgenommen werden, welche sich hinsichtlich ihrer Beanspruchungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Im Fall dynamischer Prüfungen nehmen diese Werte von  $< 5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  an, während hochdynamische Tests Geschwindigkeiten von bis zu  $16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  erfordern. Letztere besitzen eine große Bedeutung bei der Entwicklung crash-fester Klebstoffe [2, 99].

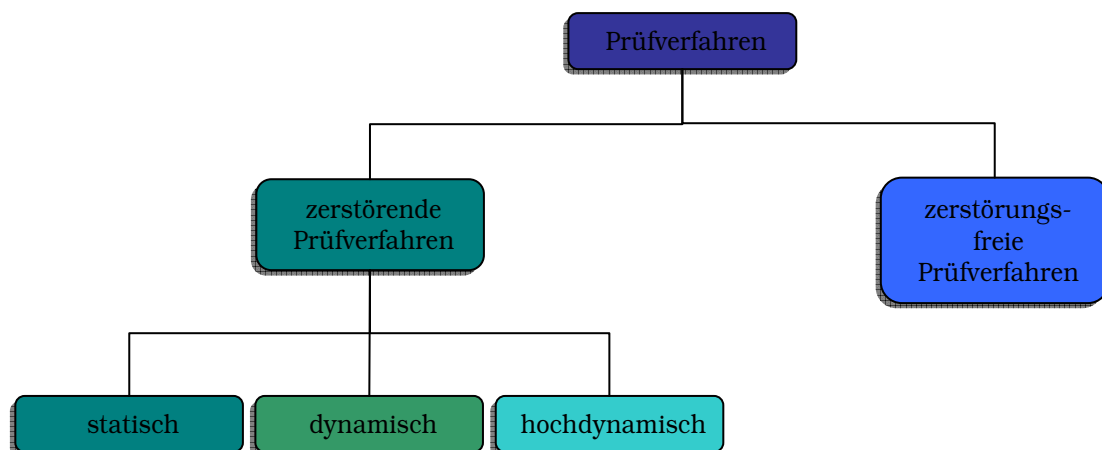


Abb. EPO 6.1: Einteilung der Prüfverfahren für Klebungen



## 6.2 Spannungen in Metallklebungen

Verschiedene Arten der Spannung können Einfluss auf die Festigkeit einer Metallklebung nehmen:

- Zugspannungen senkrecht zur Klebfläche (Normalspannungen)
- Schub- bzw. Scherspannungen parallel zur Klebfläche
- Schäl- bzw. Biegespannungen als Überlagerungen von Zug- und Schubspannung

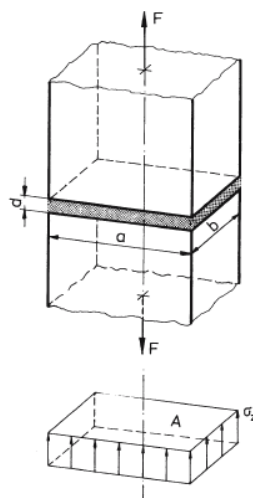
### 6.2.1 Zugfestigkeit

Eine reine Zugspannung resultiert aus dem senkrechten Angreifen einer zentrisch positionierten Last und entspricht dem Quotient aus einwirkender Kraft  $F$  und Klebfläche  $A$ :

$$\sigma_z = \frac{F}{A} \quad (\text{EPO 6.1})$$

Mit zunehmender Belastung tritt bei Erreichen der Bruchspannung  $\sigma_B$  strukturelles Versagen ein. Für die Bruchlast  $F_B$  einer auf Zug beanspruchten Klebung gilt demnach:

$$F_B = \sigma_B A \quad (\text{EPO 6.2})$$



Ab. EPO 6.1: Zugspannung bei zentrischer Krafteinwirkung nach [2]

### 6.2.2 Schubfestigkeit

Tangential zu einer Fläche  $A$  angreifende Kräfte  $F$  tragen die Bezeichnung Schubspannung  $\tau$ .

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (\text{EPO 6.3})$$

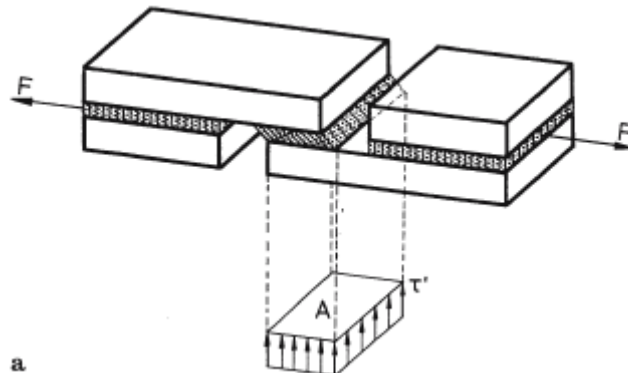
Als Schubfestigkeit  $\tau_B$  gilt die bei gegebener Fläche erreichte Maximalkraft  $F_{\max}$  bei Auslösen des Bruches:

$$\tau_B = \frac{F_{\max}}{A} \quad (\text{EPO 6.4})$$

Folglich berechnet sich die übertragbare Bruchlast  $F_B$  zu:

$$F_B = \tau_B A \quad (\text{EPO 6.5})$$

Die konstruktive Auslegung einer Klebung auf Schubbeanspruchung gestattet eine gleichmäßige Verteilung auftretender Kräfte auf die gesamte Klebfläche (Abb. EPO 6.2).



Ab. EPO 6.2: Schubspannung in einer überlappten Klebung bei starren Fügeteilen und zentrischer Kräfteinwirkung nach [2]

### 6.2.3 Schälwiderstand

Schälspannungen resultieren aus senkrecht zur Belastungsrichtung angreifenden Zugspannungen. Die Beanspruchung einer Klebschichtschicht durch Schälspannungen erfolgt entlang

einer Linie senkrecht zur Zugachse bzw. parallel zur Probenbreite. Infolge der extrem geringen Ausdehnung der beanspruchten Fläche treten Spannungen auf, welche ein Vielfaches der Klebschichtfestigkeit betragen können. Im Gegensatz zur Zugscherbeanspruchung ist nicht die gesamte Klebfläche in den Vorgang der Lastübertragung involviert [2, 99].

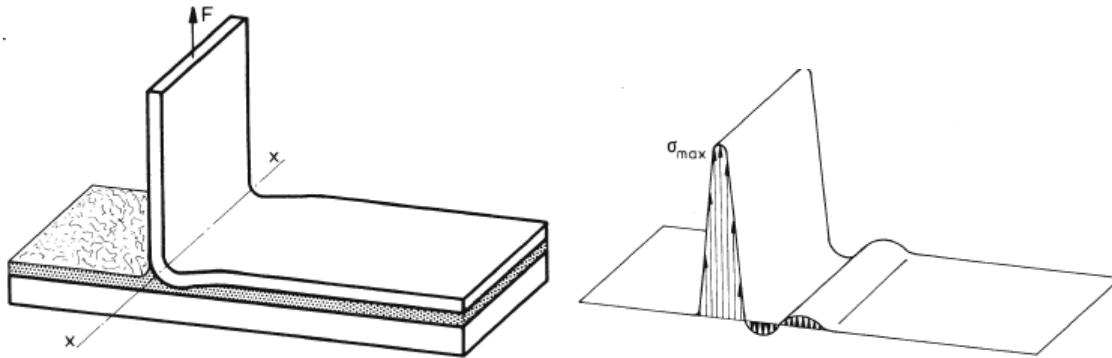


Abb. EPO 6.3: Spannungsverteilung unter Schälbelastung nach [2]

Infolge der lokal begrenzten und gleichmäßig fortschreitenden Belastung reagiert der Winkelschälversuch (DIN 53283) sehr sensitiv auf Fehlklebungen, Inhomogenitäten und Schwankungen in den Haftungseigenschaften einer Klebung und besitzt vor diesem Hintergrund eine hohe Aussagekraft bezüglich verfahrenstechnischer Fragestellungen.

Aufgrund der geringen übertragbaren Last ist die Beanspruchung einer Klebung auf Schälspannung mittels konstruktiver Maßnahmen auszuschließen.

#### 6.2.4 Festigkeit bei schlagartiger Belastung

Die Verformbarkeit von Klebschichten bedingt den Ablauf molekularer Umlagerungsvorgänge in Form von Relaxationsprozessen. Ist das Zeitintervall der Lasteinwirkung kürzer bemessen als die Relaxationszeiten der polymeren Matrix, so ist die Klebschicht nicht länger befähigt, Belastungsspitzen durch plastische Verformung zu kompensieren. Unter schlagartigen Beanspruchungen neigen Klebschichten somit zu sprödem Verhalten.

Die Prüfung einer Klebung unter schlagartiger Beanspruchung gestattet Rückschlüsse auf deren Zähigkeit. Der Erhalt zäher Eigenschaften bei tiefen Temperaturen ist von großer anwendungstechnischer Relevanz.

In Analogie zu den zuvor diskutierten statischen Kurzzeitbeanspruchungen existieren drei Möglichkeiten an schlagartigen Belastungen:

- Schlagscherbeanspruchung
- Schlagzugbeanspruchung
- Schlagzugscherbeanspruchung

## 6.3 Angewandte Prüfverfahren

### 6.3.1 Zugscherfestigkeit

Dieser Prüfung liegt die DIN EN 1465 (DIN 53283) zugrunde. Die Beanspruchung der Füge­teile erfolgt dabei gemäß Abb. EPO 6.4 durch Zugscherkräfte parallel zur Orientierung der Klebfläche. Diese Prüfung gestattet die Ermittlung der Kleb­festigkeit  $\tau_B$  als Quotient aus der maximalen Kraft  $F_{\max}$  und der Klebfläche  $A$  der Klebung.

Die auf diese Weise ermittelten Kleb­festigkeiten sind als Berechnungsgrundlage für die konstruktive Auslegung von Klebungen nur sehr eingeschränkt geeignet und werden im Regelfall lediglich unter dem Aspekt der Qualitätssicherung betrachtet.

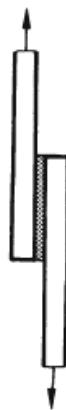


Abb. EPO 6.4: Zugscherversuch gemäß DIN EN 1465 nach [2]

### 6.3.2 Winkelschälversuch

Adhäsionsspezifische Parameter entziehen sich aufgrund der Komplexität der in den unterschiedlichen Bereichen der Grenzschicht dominierenden Kräfte oftmals einer direkten analytischen Erfassung.

Im Gegensatz zu Prüfverfahren, welche eine flächige Belastung des Prüfkörpers hervorrufen und somit komplexe Spannungsbelastungen durch Schub- und Normalspannungen induzieren, provozieren Schäl- und Spaltbelastungen vorwiegend Normalspannungen. Letztere forcieren ein bevorzugtes Versagen im Bereich adhäsiver Bindungen und fungieren somit als indirekte Indikatoren für die Vorgänge an der Grenze zur Fügeiteiloberfläche.

Der Winkelschälversuch gemäß DIN EN 28510 dient der Ermittlung des Widerstandes von Metallklebungen gegen abschälende, senkrecht zur Klebfuge angreifender Kräfte. Diese Prüfanordnung besitzt eine hohe Sensitivität gegenüber Unterschiede im Adhäsions- und Kohäsionsverhalten von Klebschichten.

Abb. EPO 6.5 vermittelt einen Eindruck vom Verlauf eines typischen Kraft-Weg-Diagramms im Rahmen des Winkelschälversuchs.

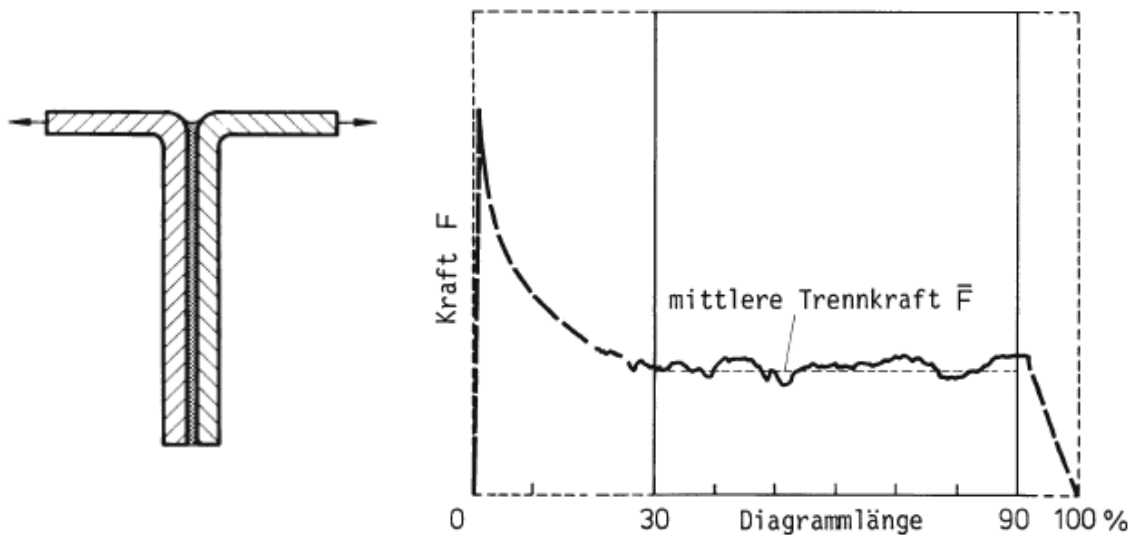


Abb. EPO 6.5: links: Prüfkörper, rechts: Kraft-Weg-Diagramm eines Winkelschälversuchs nach [2]

Die hohe Anrisskraft  $F_A$  bei Messbeginn ist eine Folge der zu leistenden Arbeit für die Fügeiteilverformung. Diese bildet wiederum die Grundlage zur Berechnung des *absoluten Schälwiderstandes*  $p_A$ , welcher als Quotient aus Anrisskraft und Fügeiteilbreite  $b$  definiert ist:

$$p_A = \frac{F_A}{b} \quad (\text{EPO 6.7})$$

Der *relative Schälwiderstand* dient der Beschreibung der Fortpflanzung des Abschälvorganges und fungiert als Maß für die Festigkeit und Elastizitätseigenschaften einer Klebschicht. Infolge der Inhomogenitäten innerhalb der Klebschicht und im Bereich der Grenzschicht unterliegt die Schälkraft gewissen Schwankungen. Aus diesem Grund erfolgt die Definition des relativen

Schälwiderstandes gemäß Abb. EPO 6.5 als Quotient aus mittlerer Trennkraft  $\bar{F}$  und Füge-  
teilbreite  $b$ :

$$p_s = \frac{\bar{F}}{b} \quad (\text{EPO 6.8})$$

Elastische Klebschichten weisen größere Schälwiderstände auf als Varianten mit spröden Ei-  
genschaften.

### 6.3.3 Schlagschälfestigkeit

Diese Testmethode beinhaltet eine hochdynamische Keil-Schlagbeanspruchung eines Prüfkör-  
pers gemäß Abb. EPO 6.6. Die Schlagschälfestigkeit insbesondere bei tiefen Temperaturen stellt  
im Fall crash-relevanter Applikationen ein bedeutendes Leistungskriterium dar.

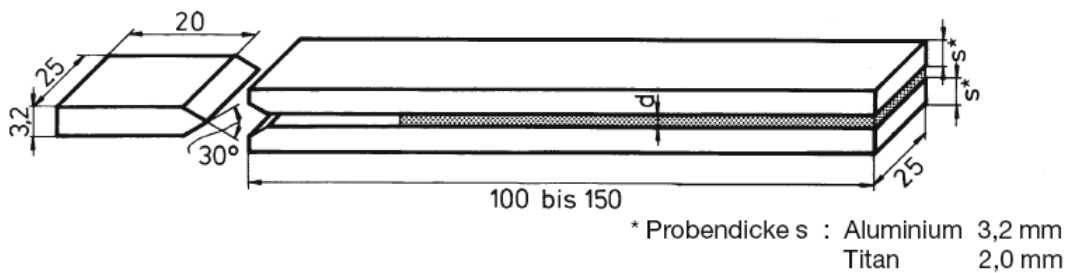


Abb. EPO 6.6: Wedge Test gemäß DIN 65448 nach [2]

Das Eintreiben eines Keils in die Klebfuge führt zu einer Verformung der Füge-  
teile. Die dabei eingebrachte Energie wird in Form der sog. linearelastischen Formänderungsenergie gespei-  
chert und bei Auftreten eines Bruches wieder freigesetzt. Im Gleichgewichtszustand entspricht  
die im Prüfkörper gespeicherte Energie der zum Bruch der Klebung aufzuwendenden Energie.

# 7 Konzept der Versuchsreihen

## 7.1 Zielstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll die Organofunktionalisierung anorganischer Füllstoffe, welche in Strukturklebstoffen zur Anwendung gelangen bzw. von gewissem Interesse hinsichtlich eines Einsatzes sind, als Strategie zur Optimierung der mechanisch-dynamischen Eigenschaften von zähmodifizierten Strukturklebstoffen auf Epoxidharzbasis geprüft werden.

Zu diesem Zweck erfolgt die kovalente Anbindung von ausgewählten, an die chemischen Eigenschaften der Klebstoffformulierung angepassten, organischen Molekülen bzw. Harzen auf der Partikeloberfläche.

## 7.2 Konzeptionisierung der Versuchsreihen

Kapitel 8 und 9 umfassen eine systematische Studie der Organofunktionalisierung von Titan(IV)-oxid- bzw. Silicapartikeln unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz auf Grundlage eines analytisch gut zugänglichen Modellsystems.

Die im Rahmen dieser Kapitel beschriebenen Experimente sind im Wesentlichen auf drei Ziele ausgerichtet:

1. Entwicklung von geeigneten Strategien zur Erhöhung des Bedeckungsgrades anhand eines analytisch gut zugänglichem Modellsystems
2. Prüfung der Methode der partiellen Hydrolyse hinsichtlich einer Eignung zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Füllstoffpartikel
3. Evaluierung der Leistungsfähigkeit der Gasphasenreaktion mit Silicium(IV)-chlorid vor dem anwendungstechnischen Hintergrund

Basierend auf den in Kapitel 8 und 9 erworbenen Erkenntnissen erfolgt im Rahmen von Kapitel 10 die Untersuchung des Potentials oberflächenmodifizierter Füllstoffpartikel in Strukturklebstoffen. Als Referenzsystem fungiert dabei eine 1K-Epoxid-Modellformulierung.

Die Beurteilung des dynamisch-mechanischen Verhaltens der Klebschichten erfolgt auf Basis der Parameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie des Impact Peel Tests als Maß für Schlagzähigkeit.

Als Füllstoffverbindungen gelangen mikroskalige Titan(IV)-oxid- sowie Calciumcarbonatpartikel zum Einsatz.



# 8 Oberflächenfunktionalisierung von Titan(IV)-oxidpartikeln

## 8.1 Ziel

Im Focus der vorliegenden Versuchssequenz steht die Prüfung der Organofunktionalisierung unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz hinsichtlich einer Eignung zur Modifikation mikroskaliger Titan(IV)-oxidpartikel.

Im Fall von Partikeln auf Titan(IV)-oxid-Basis ist davon auszugehen, dass die ursprünglich auf der Oberfläche vorhandene Dichte an Hydroxygruppen sehr gering ausfällt. Damit einhergehend resultieren ein unbefriedigender Funktionalisierungsgrad und entsprechend schwach ausgeprägte Effekte bei der Prüfung der Materialeigenschaften des Klebstoffsystems. Die Entwicklung neuartiger Methoden, welche eine Immobilisierung von organischen Molekülen in hoher Dichte auf der Partikeloberfläche gestatten, bildet daher einen Schwerpunkt dieser Versuchsreihe.

Von hoher anwendungstechnischer Relevanz ist die Fragestellung, ob die Methode der partiellen Hydrolyse (vgl. Einleitung, Kap. 3.3) nicht nur eine Erhöhung der Dichte an reaktiven Zentren auf der Oberfläche bewirkt, sondern auch eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Füllstoffpartikel selbst hervorruft.

Die zu funktionalisierenden Partikel wurden in früheren Untersuchungen [77, Einleitung] stets mit Silicium(IV)-chlorid im flüssigen Aggregatzustand in Kontakt gebracht. Da Silicium(IV)-chlorid bereits bei Raumtemperatur einen hohen Dampfdruck (~ 250 mbar) aufweist, sollte die Immobilisierung der Chlorsilylgruppen auf der Partikeloberfläche auch im gasförmigen Aggregatzustand des Kupplungsreagenzes zu einer hinreichenden Belegungsdichte führen. Die Durchführung der Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase birgt gegenüber der konventionell betriebenen Umsetzung in der flüssigen Phase verschiedene verfahrenstechnische Vorteile: Dieses Verfahren erfordert einen Bruchteil der Menge an Silicium(IV)-chlorid und zeichnet sich durch eine extrem kurze Reaktionsdauer aus. Da eine Aufarbeitung nicht erforderlich ist, schließt sich die Behandlung mit dem entsprechenden nucleophilen Reagenz unmittelbar an die Umsetzung an und kann direkt in dem der Reaktionszone nachgeschalteten Vorlagekolben erfolgen.

Die systematische Untersuchung der Gasphasenumsetzung mit Silicium(IV)-chlorid bildet einen weiteren Aspekt des vorliegenden Kapitels.

## 8.2 Strategien zur Optimierung des Bedeckungsgrades

Insbesondere im Fall der Titan(IV)-oxid-Partikel ist davon auszugehen, dass die ursprünglich auf der Oberfläche vorhandene Dichte an Hydroxygruppen höchstwahrscheinlich sehr gering ausfällt. Damit einhergehend resultieren ein unbefriedigender Funktionalisierungsgrad und entsprechend schwach ausgeprägte Effekte bei der Prüfung der Materialeigenschaften des Klebstoffsystems.

Vor diesem Hintergrund erscheint es sinnvoll, zunächst anhand geringer Substanzmengen Strategien zur Erhöhung der Dichte an reaktiven Zentren zu entwickeln und nachfolgend, basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen, größere Produktmengen gemäß dem optimierten Verfahrens herzustellen.

Zu diesem Zweck werden die folgenden Versuchssequenzen durchgeführt:

1. Referenz: Funktionalisierung mit n-Octanol
2. Referenzversuch mit konventionellem Silan gleicher Kettenlänge
3. Aktivierung der Füllstoffoberfläche durch Vorbehandlung mit Säuren und Basen
4. Aktivierung durch Ultraschall
5. Reaktionskaskade
6. Partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids
7. Gasphasensynthese I : Variation des Dampfdruckes von Silicium(IV)-chlorid
8. Gasphasensynthese II: Variation der Reaktionstemperatur

### 8.2.1 Modellsystem

Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der gewonnenen Analysendaten wird die Leistungsfähigkeit der jeweiligen Methode anhand eines Modellsystems ermittelt. Dazu wird eine allgemein gültige Arbeitsvorschrift ausgearbeitet, welche die Grundlage für alle durchgeführten Funktionalisierungsreaktionen bildet. Im Rahmen dieser Sequenz erfolgt bei

allen Umsetzungen die Funktionalisierung mit n-Octanol unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz gemäß Abb. EPO 8.1.

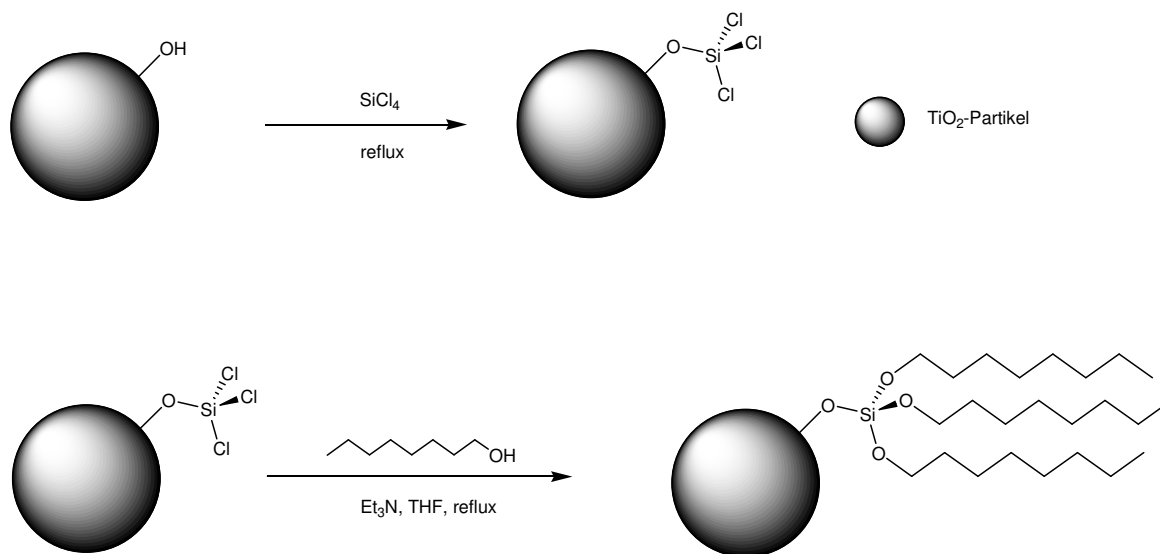


Abb. EPO 8.1: Modellsystem zur reproduzierbaren Ermittlung des Bedeckungsgrades

Ogleich vor dem Hintergrund eines Einsatzes als Füllstoff in Epoxidklebstoffen eine Belegung der Partikeloberfläche mit den unter Kapitel 7 aufgeführten Reagenzien vorgesehen ist, wird im Rahmen dieser Vorversuchssequenz n-Octanol als Funktionalisierungsreagenz der Vorzug eingeräumt. Dieses bietet gegenüber den höhermolekularen Zielverbindungen den Vorteil einer Desorbierbarkeit im physisorbiertem Zustand im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar), so dass bei der nachfolgenden Kohlenstoffanalyse nur chemisorbiertes Material detektiert wird.

Auf diese Weise wird eine selektive Erfassung der tatsächlich kovalent auf der Oberfläche gebundenen Moleküle gewährleistet.

Nachfolgend aufgeführte, mikroskalige Titan(IV)-oxidpartikel bilden die Grundlage für die experimentellen Arbeiten:

- Pigment-Rutil (Tronox R-U2, unmodifiziert)

## 8.3 Konzeptionisierung der Versuchssequenzen

### 8.3.1 Oberflächenfunktionalisierung mit n-Octanol (Referenzversuch)

Dieses Experiment dient der Definition von Basisparametern für die Immobilisierungsreaktion von n-Octanol auf Titan(IV)-oxidpartikeln unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz im Rahmen des in Kap. 8.2.1 dargestellten Modellsystems.

Das aus dem vorliegenden Versuch erhaltene Produkt dient als analytischer Maßstab für die Beurteilung nachfolgend aufgeführten Methoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Erhöhung des Bedeckungsgrades.

Tab. EPO 8.3.1: Funktionalisierung mit n-Octanol

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol

### 8.3.2 Referenzversuch mit konventionellem Silan gleicher Kettenlänge (Triethoxyoctylsilan)

Der vorliegende Versuch dient dem Vergleich der Effizienz der Funktionalisierungsmethode unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz mit dem konventionellen Verfahren unter Einsatz eines funktionalisierten Silans. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit mit Versuch Ti-Ref findet ein Silan mit einer Kohlenwasserstoffkette gleicher Länge (C<sub>8</sub>) Verwendung.

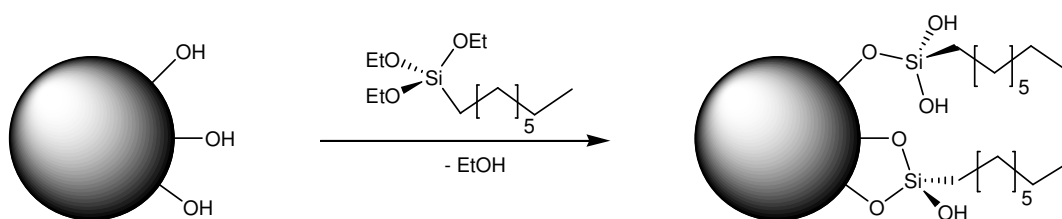


Abb. EPO 8.2: Referenzversuch mit C<sub>8</sub>-Silan

Tab. MRF 8.3.2: Funktionalisierung mit n-Octanol

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-Silan	Tronox	Triethoxyoctylsilan	1	-	-

### 8.3.3 Aktivierung der Partikeloberfläche durch Säuren und Basen

Das Ziel der vorliegenden Versuchsreihe besteht in der Untersuchung von Möglichkeiten, die ursprünglich auf der Partikeloberfläche befindlichen Dichte an Hydroxygruppen durch eine Vorbehandlung der Partikel mit Säuren und Basen zu erhöhen und somit alternative Wege aufzuzeigen, den resultierenden Bedeckungsgrad zu optimieren.

Vor dem Hintergrund dieser Problemstellung werden die Titan(IV)-oxidpartikel in den entsprechenden wässrigen Lösungen der Säuren und Basen suspendiert und nach der Abtrennung und Trocknung gemäß den definierten Bedingungen des Modellsystems in Analogie zu Experiment Ti-Ref umgesetzt.

Tab. EPO 8.3.3: Aktivierung durch Kalilauge und Säuren

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	<a href="#">konz. Schwefelsäure</a>	n-Octanol
Ti-HCl	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	<a href="#">konz. Salzsäure</a>	n-Octanol
Ti-HNO <sub>3</sub>	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	<a href="#">konz. Salpetersäure</a>	n-Octanol
Ti-KOH	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	<a href="#">konz. Kalilauge</a>	n-Octanol

### 8.3.4 Aktivierung durch Ultraschall

Im Rahmen des vorliegenden Versuches erfolgt die Untersuchung des Einflusses von Ultraschall auf den Bedeckungsgrad der Titan(IV)-oxidpartikel.

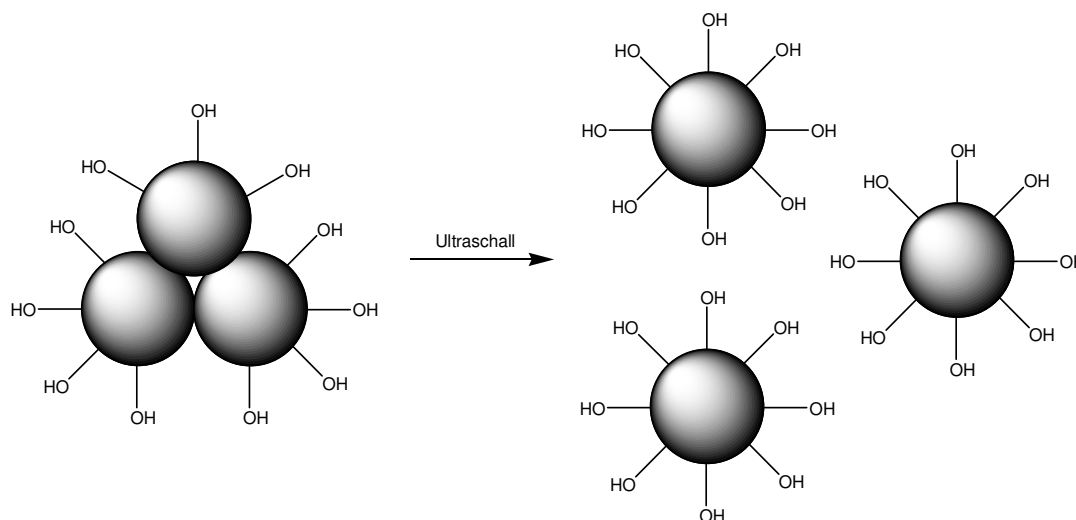


Abb. EPO 8.4: Beeinflussung der zugänglichen Partikeloberfläche durch Ultraschalleinwirkung

Eine die Funktionalisierungsreaktion begleitende Behandlung der Füllstoffpartikel mit Ultraschall führt im Idealfall zu einer temporären Zerstörung von Agglomeraten, so dass zuvor nicht zugängliche Teile der Partikeloberfläche nunmehr für eine Modifikation zur Verfügung stehen.

Tab. EPO 8.4: Aktivierung durch Ultraschall

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-US	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Ultraschall	n-Octanol

### 8.3.5 Reaktionskaskade

Im Rahmen dieser Synthesesequenz wird untersucht, ob die Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse, geeignet ist, den Bedeckungsgrad positiv zu beeinflussen.

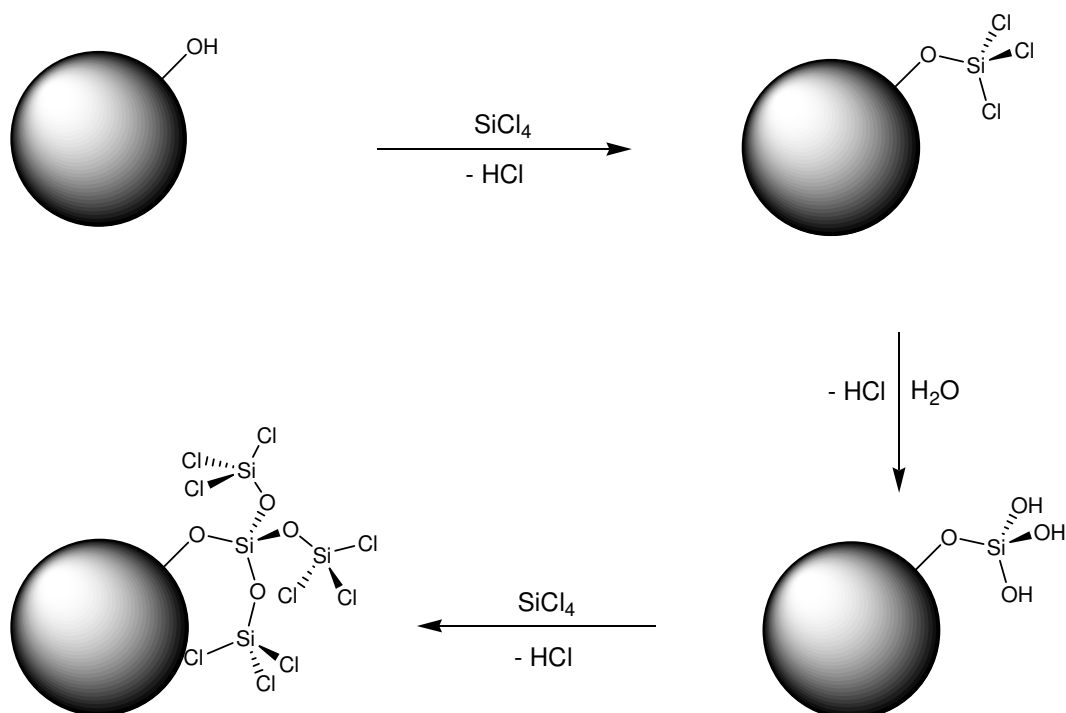


Abb. EPO 8.5: Reaktionskaskade

Die Reaktionssequenz wird viermal wiederholt, um die Ausbildung deutlicher Effekte zu gewährleisten.

Nach Abschluss einer Stufe wird jeweils ein Teil des aktivierten Füllstoffs entnommen, gemäß den definierten Bedingungen des Modellsystems in Analogie zu Experiment Ti-Ref mit n-Octanol funktionalisiert und einer Kohlenstoffanalyse unterzogen.

Tab. EPO 8.3.5: Reaktionskaskade

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-K 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 1	n-Octanol
Ti-K 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 2	n-Octanol
Ti-K 3	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 3	n-Octanol
Ti-K 4	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 4	n-Octanol

### 8.3.6 Partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

Das Ziel dieser Versuchsreihe besteht in der Untersuchung des Einflusses der Anwesenheit geringer, definierter Mengen an Wasser bei der Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid auf den Bedeckungsgrad und die spezifische Oberfläche der Titan(IV)-oxidpartikel. Zu diesem Zweck erfolgt der Zusatz von Wasser in verschiedenen Verhältnissen zur eingesetzten Menge an Silicium(IV)-chlorid.

Diese Maßnahme führt vermutlich zu einer Bildung von höhermolekularen Chlorsiloxanen als Resultat einer partiellen Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids. Die Immobilisierung derartiger Chlorsiloxan-Oligomere auf der Partikeloberfläche ginge einher mit einer Erhöhung der Anzahl an potentiellen Ankerpunkten. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, ob die Erhöhung der Dichte an reaktiven Zentren aus der Entstehung einer molekularen Schicht von Chlorsiloxanen oder aber aus der Bildung einer makroskopischen Kieselsäureschicht um die Titan(IV)-oxidpartikel (Core-Shell-Partikel) resultiert. Im Fall des Vorliegens von Core-Shell-Partikeln wäre die Untersuchung der Frage, ob die Kieselsäurehülle eine Unterdrückung der photokatalytischen Aktivität des Titan(IV)-oxidkerns gestattet, von großem anwendungstechnischem Interesse. Weiterhin stellt die Möglichkeit einer gezielten Erhöhung der spezifischen Oberfläche einer beliebigen Partikelsorte durch die Etablierung einer Kieselsäureschicht einen Aspekt von großem anwendungstechnischem Potential dar.



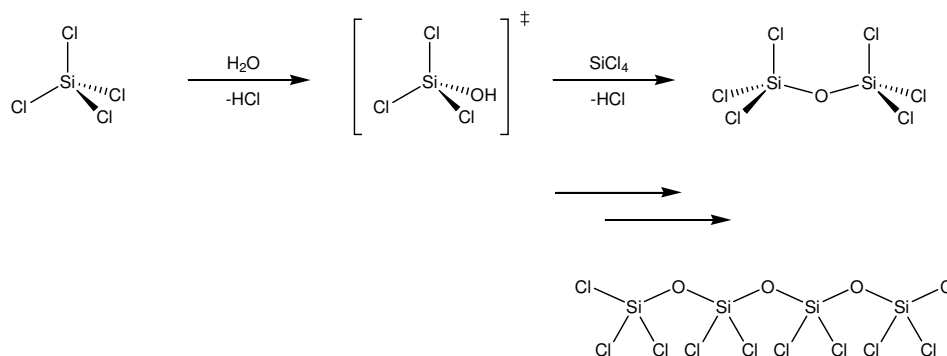


Abb. EPO 8.3.6: Bildung höhermolekularer Chlorsiloxane durch partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

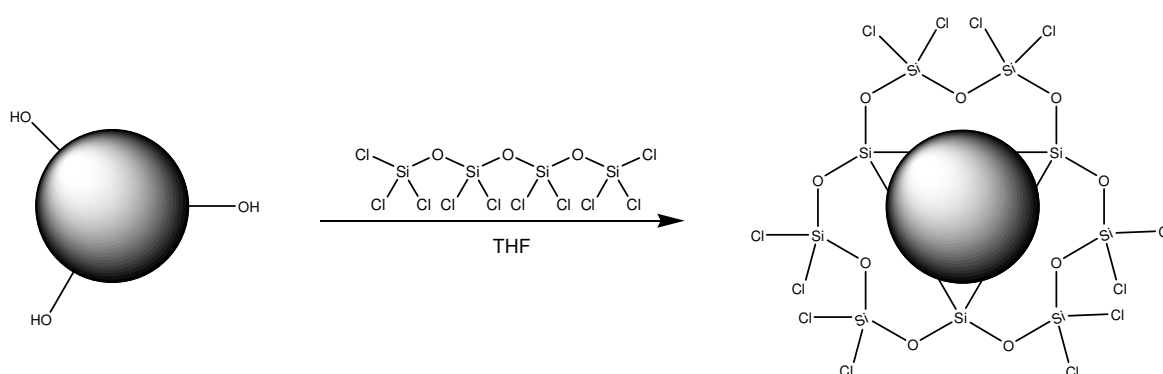


Abb. 8.3.7: Erhöhung der Anzahl an oberflächlichen Ankerpunkten durch partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

Neben der Kohlenstoffanalyse werden die erhaltenen Produkte weiteren Analysen unterzogen, die den Mechanismus beleuchten sollen, welchem die Erhöhung des Bedeckungsgrades zugrunde liegt.

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgt mittels BET-Analyse. Die Durchführung einer EDX-Analyse gestattet eine quantitative Erfassung der enthaltenen Elemente, wobei insbesondere das stoffmengenbezogene Verhältnis der Elemente Titan und Silicium Aussagekraft hinsichtlich vorliegender Fragestellung besitzt. Rasterlektronenmikroskopische Aufnahmen dienen der Untersuchung der Proben auf das Vorliegen einer Morphologieänderung, welche auf die Bildung einer Kieselsäureschicht hinweisen könnte.

Tab. EPO 8.3.6: Partielle Hydrolyse

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil
Ti-PH 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	SiCl <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O 5:1	n-Octanol
Ti-PH 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	SiCl <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O 10:1	n-Octanol

### 8.3.7 Gasphasensynthese I: Variation der Temperatur des Silicium(IV)-chlorids

Diese Synthesesequenz dient der Untersuchung der Leistungsfähigkeit eines alternativen Verfahrens zur Etablierung reaktiver Chlorsilylgruppen auf Partikeloberflächen, welches sich im Gegensatz zum Modellsystem darin auszeichnet, dass das Substrat mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase in Kontakt gebracht wird (vgl. Einleitung, Kap. 3.3). Im Anschluss an die Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid erfolgt eine Alkohololyse durch n-Octanol in Analogie zu Experiment Ti-Ref. Zur Ausschöpfung des vollen Potentials dieser Methode umfasst diese Sequenz drei Versuche unter Variation des Dampfdrucks des Silicium(IV)-chlorids. Die Einstellung des Dampfdrucks erfolgt durch eine gezielte Temperierung des Silicium(IV)-chlorid enthaltenden Vorratsgefäßes. Die Temperatur des Reaktors beträgt in allen Fällen 200 °C.

#### 8.3.7: Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	$p_{\text{SiCl}_4}$ [mbar]	$\vartheta_{\text{SiCl}_4}$ [°C]	Nucleophil
Ti-GPP 1	CS	SiCl <sub>4</sub>	g	281	23	n-OcOH
Ti-GPP 2	CS	SiCl <sub>4</sub>	g	540	40	n-OcOH
Ti-GPP 3	CS	SiCl <sub>4</sub>	g	1100	60	n-OcOH

### 8.3.8 Gasphasensynthese II: Variation der Reaktortemperatur

Während die zuvor erläuterte Sequenz der Untersuchung der Abhängigkeit des Bedeckungsgrades von der Temperatur und somit des Dampfdruckes des Siliciums(IV)-chlorids diente, zielt die vorliegende Versuchsreihe auf die Prüfung des Einflusses der Reaktortemperatur auf diese Größe ab. Zu diesem Zweck werden die zu funktionalisierenden Partikel bei vier verschiedenen Temperaturen mit gasförmigem Silicium(IV)-chlorid in Kontakt gebracht. Dabei wird der Dampfdruck des Kupplungsreagenzes stets konstant gehalten.

#### 8.3.8: Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	$\vartheta_{\text{Reaktor}}$ [°C]	Nucleophil
Ti-GPR 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	58	n-OcOH
Ti-GPR 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	110	n-OcOH
Ti-GPR 3	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	150	n-OcOH
Ti-GPR 4	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	250	n-OcOH

## 8.4 Aspekte der Analytik

### 8.4.1 Kohlenstoffanalyse

Die Ermittlung des Massenanteils an Kohlenstoff  $w_c$  erfolgt durch Verbrennung des Analyten bei 1350 °C im Sauerstoffstrom und nachfolgende quantitative Erfassung des resultierenden Kohlenstoffdioxids mittels Infrarotspektrometrie. Diese Methode gestattet eine selektive Erfassung des auf der Oberfläche in Form von organischem Material gebundenen Kohlenstoffs ohne Berücksichtigung des Bulkmaterials.

Zur Entfernung von physisorbiertem nucleophilen Reagenz sowie von Lösungsmittelresten geht jeder Analyse eine Entgasung der Probe im Feinvakuum ( $10^{-2}$  mbar) für die Dauer von acht Stunden sowie anschließend im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) für die Dauer von vier Stunden voraus. Auf diese Weise wird eine selektive Detektion des chemisorbierten Materials ohne Berücksichtigung von physisorbiertem Reagenz gewährleistet.

Bei allen Daten der Kohlenstoffanalyse handelt es sich um das arithmetische Mittel einer Dreifachbestimmung.

### 8.4.2 Bestimmung der BET-Oberfläche

Die Ermittlung der spezifischen Oberfläche erfolgt gemäß der BET-Methode mittels Stickstoffadsorption [100].

Diese Größe gibt Aufschluss hinsichtlich der Frage, ob die partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids im Verlauf der Funktionalisierungsreaktion (Ti-PH) zu einer Vergrößerung der Füllstoffoberfläche führt. Allerdings bei der Interpretation der Resultate zu beachten, dass eine Wechselwirkung zwischen Analysegas und auf der Oberfläche immobilisierten organischen Molekülen nicht auszuschließen ist.

### 8.4.3 Energiedisperse Röntgenanalyse (EDX)

Die quantitative Erfassung der Elemente Titan, Silicium und Chlor liefert Hinweise bezüglich der Fragestellung, ob aus der partiellen Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids im Rahmen der Versuchsreihe Ti-PH die Entstehung einer molekularen Schicht von Chlorsiloxanen auf der Partikeloberfläche oder aber die Bildung einer makroskopischen Kieselsäureschicht um die Füllstoffpartikel (Core-Shell-Partikel) resultiert.

#### 8.4.4 Rasterelektronenmikroskopie

Der Vergleich rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen der Produkte, die aus der Umsetzung mit reinem Silicium(IV)-chlorid hervorgehen, und der Produkte, die aus der Reaktion mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart definierter Spuren Wasser resultieren, dient der Untersuchung der Proben auf das Vorliegen einer Morphologieänderung, welche auf die Bildung einer Kieselsäureschicht hinweisen könnte.

#### 8.4.5 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Da die eingesetzten oxidischen Materialien in ihrer stabilsten Oxidationsstufe vorliegen, ist das Auftreten von Redoxprozessen im Verlauf der Funktionalisierungsreaktion sehr unwahrscheinlich. Die milden Reaktionsbedingungen verhindern weiterhin, dass die eingesetzten Oxide einem Phasenübergang unterliegen. Folglich ist es nahezu unmöglich, dass das Material infolge der Umsetzung seine für die angestrebte Applikation essentiellen intrinsischen Eigenschaften einbüßt.

Vor diesem Hintergrund wird die röntgenographische Analyse auf die Untersuchung des unbehandelten Füllstoffs und die beispielhafte Untersuchung einer einzelnen funktionalisierten Probe beschränkt.

## 8.5 Resultate

Das vorliegende Kapitel dient der Präsentation der Resultate, die aus den in Abschnitt 8.3 erläuterten Synthesesequenzen hervorgehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgt im Anschluss sogleich eine Diskussion der Ergebnisse, welche im Rahmen einer abgeschlossenen Versuchsreihe erhalten wurden. Eine zusammenfassende Interpretation der Gesamtheit an Resultaten sowie eine Bewertung der unterschiedlichen Strategien hinsichtlich ihrer Effizienz zur Beeinflussung des Bedeckungsgrades werden in Abschnitt 8.6 vorgenommen.

Einzelheiten bezüglich der experimentellen Durchführung sind Kapitel 10 zu entnehmen.

Da die Konzeptionisierung des Modellsystems eine selektive Erfassung des chemisorbierten Kohlenstoffs gestattet, wird der aus der Elementaranalyse hervorgehende Massenanteil an Kohlenstoff als Maß für den Bedeckungsgrad herangezogen. Dabei wird die Differenz  $w_{C, \text{rel}}$  zwischen dem gemessenen Absolutwert des funktionalisierten Produktes  $w_{C, \text{abs}}$  und dem Kohlenstoffgehalt der unbehandelten Titan(IV)-oxidpartikel angegeben. Bei allen Daten der Kohlenstoffanalyse handelt es sich um das arithmetische Mittel einer Dreifachbestimmung.

## 8.5.1 Oberflächenfunktionalisierung mit n-Octanol (Referenzversuch)

Tab. EPO 8.5.1 präsentiert die Resultate der Kohlenstoffanalyse der unbehandelten Titan(IV)-oxidpartikel sowie des Produktes aus der Funktionalisierungsreaktion mit n-Octanol unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz.

Tab. EPO 8.5.1: Resultate Funktionalisierung mit n-Octanol

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-		0,15	0
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63

Unbehandelte Titan(IV)-oxidpartikel weisen einen Kohlenstoffgehalt von 0,15 % auf. Die Immobilisierung von n-Octanol ohne Einsatz spezieller Maßnahmen zur Aktivierung der Oberfläche führt zu einer Erhöhung dieser Größe auf 0,78 %. Die Differenz entspricht der Masse an Kohlenstoff, welche infolge der Funktionalisierungsreaktion auf der Partikeloberfläche verankert wurde.

Da im Rahmen der Kohlenstoffanalyse ausschließlich Material erfasst wird, welches nach Durchführung des in Abschnitt 8.3 erläuterten Trocknungsvorgangs im Hochvakuum auf der Partikeloberfläche verblieben ist, erscheint die Annahme zulässig, dass es sich dabei im Wesentlichen um kovalent an die Oberfläche gebundenes Reagenz handelt.

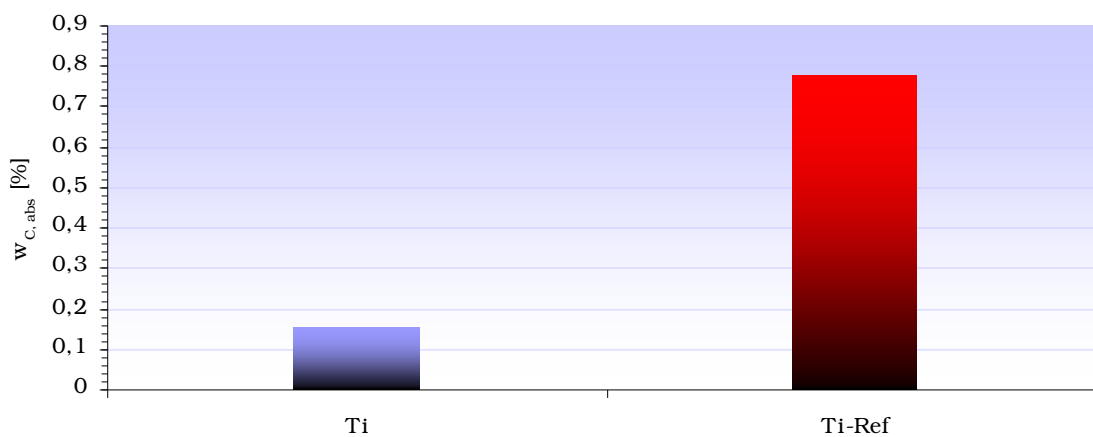


Abb. EPO 8.5.1: Massenanteil an Kohlenstoff ohne Vorbehandlung sowie nach Immobilisierung von n-Octanol

### 8.5.2 Referenzversuch mit konventionellem Silan gleicher Kettenlänge

In Tab. EPO 8.5.2 ist der Kohlenstoffgehalt des Produktes, welches aus der Oberflächenreaktion der Titan(IV)-oxidpartikel mit Triethoxyoctylsilan hervorgeht, dargestellt.

Tab. EPO 8.5.2: Resultate Funktionalisierung mit Triethoxyoctylsilan

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-Silan	Tronox	Triethoxyoctylsilan	1	-	-	0,57	0,42

Das Produkt der Oberflächenfunktionalisierung unter Einsatz eines konventionellen, octyl-substituierten Silans (Triethoxyoctylsilan) zeigt in Relation zum Referenz-Produkt Ti-Ref (0,63 %) einen um 30 % verminderten Massenanteil an Kohlenstoff (0,42 %).

Die Interpretation dieser Resultate ist unter dem Vorbehalt vorzunehmen, dass im Fall des silanisierten Produktes (Ti-Silan) eine Unterscheidung zwischen physisorbiertem und chemisorbiertem Reagenz mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht möglich ist.

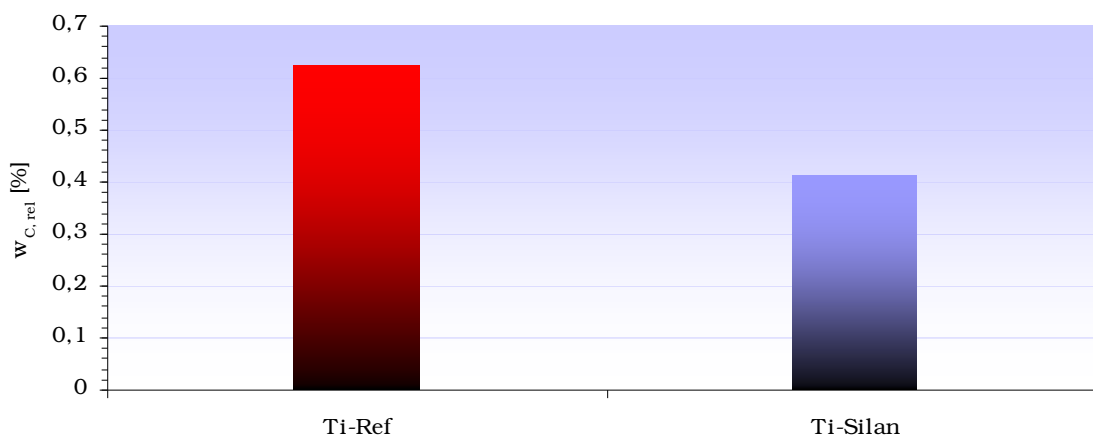


Abb. EPO 8.5.2: Immobilisierung eines C8-Kohlenwasserstoffrestes unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz und unter Einsatz eines konventionellen Silans

Die Oberfläche der Titan(IV)-oxidpartikel wird offenbar mit höherer Effizienz durch n-Octanol unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz belegt als durch das Triethoxysilan gleicher Kettenlänge. Diese Beobachtung ist möglicherweise auf sterische Effekte zurückzuführen, da einer Oberflächenadsorption von Alkoxysilanen stets eine Kondensation zu

höhermolekularen Oligomeren vorausgeht, welche sich in einem zunehmenden räumlichen Anspruch äußert.

Weiterhin ist in Betracht zu ziehen, dass ein Austausch des Ethoxysilans durch eine reaktivere methoxy-substituierte Variante unter Umständen zu höheren Bedeckungsgrade führen könnte.

### 8.5.3 Resultate Aktivierung durch Säuren und Basen

In Tab. EPO 8.5.3 werden die Resultate der Kohlenstoffanalyse der modifizierten Partikel dargestellt, welche einem der Funktionalisierungsreaktion vorgeschaltetem Aktivierungsprozess durch Säuren und Basen unterzogen wurden.

Tab. EPO 8.5.3: Resultate Aktivierung durch Säuren und Basen

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n-Octanol	0,44	0,29
Ti-HCl	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	konz. HCl	n-Octanol	0,63	0,48
Ti-HNO <sub>3</sub>	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	konz. HNO <sub>3</sub>	n-Octanol	0,53	0,38
Ti-KOH	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	konz. KOH	n-Octanol	0,72	0,57

Aus Aktivierung der Titan(IV)-oxidpartikel mit verschiedenen Säuren und Basen gingen ausnahmslos Produkte hervor, welche sich durch einen in Relation zum Referenzsystem verminderten bzw. im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbaren Kohlenstoffgehalt auszeichnen. Diese Art der Oberflächenvorbehandlung stellt offenbar keine geeignete Methode zur Optimierung des Bedeckungsgrades von Titan(IV)-oxidpartikeln dar.

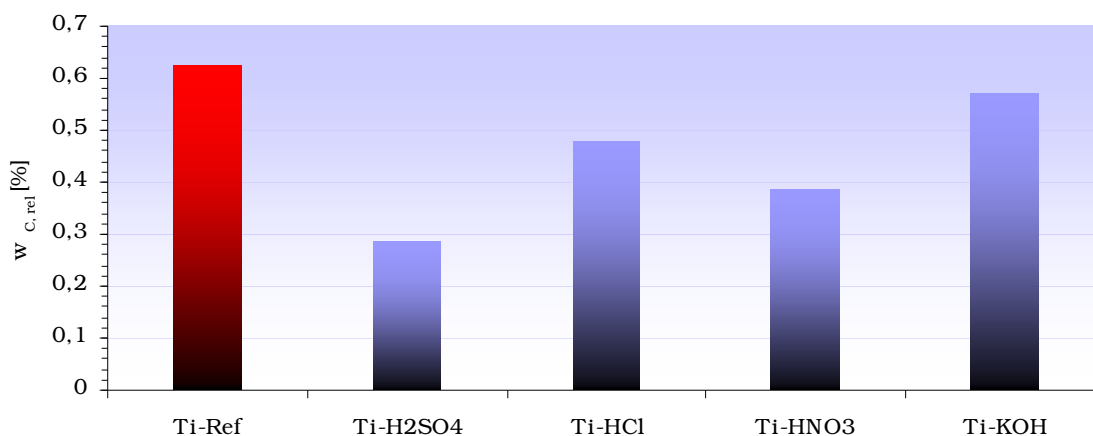


Abb. EPO 8.5.3: Resultate der Kohlenstoffanalyse der Produkte, welche aus der Vorbehandlung mit Säuren und Basen hervorgingen



### 8.5.4 Resultate Aktivierung durch Ultraschall

In Tab. EPO 8.5.4 wird der Kohlenstoffgehalt des Produktes, welches im Verlauf der Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid sowie während der Immobilisierung von n-Octanol Ultraschallwellen ausgesetzt wurde, dem Referenzsystem ohne Ultraschallbehandlung gegenübergestellt.

Tab. EPO 8.5.4: Resultate Aktivierung durch Ultraschall

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-US	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,77	0,62

Die Behandlung der Titan(IV)-oxidpartikel mit Ultraschall übt offenbar keinen Einfluss auf den erzielbaren Bedeckungsgrad aus. Diese Beobachtung ist vermutlich eine Folge der Tatsache, dass die betrachteten Partikel aufgrund ihrer Größe und geringen Hydroxygruppendichte ohnehin keiner ausgeprägten Agglomeration unterliegen, welche durch Ultraschalleinwirkung reduziert werden könnte.

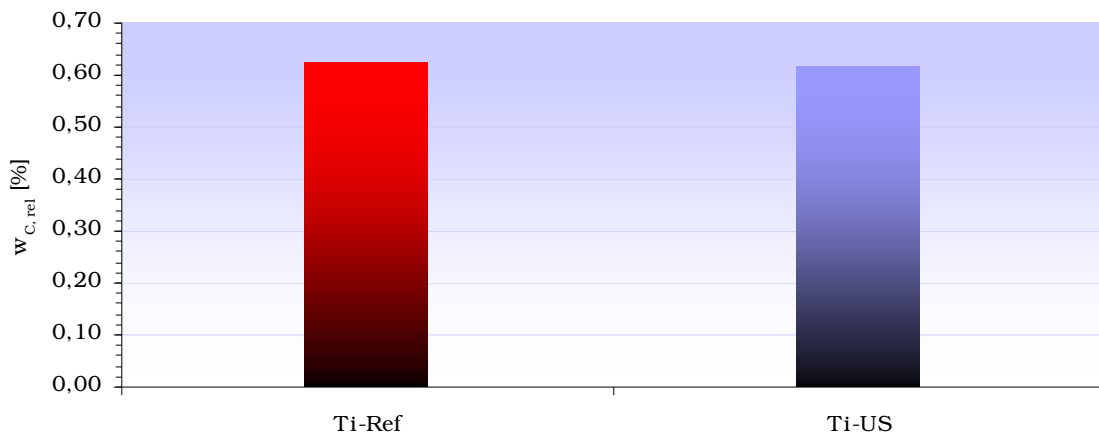


Abb. EPO 8.5.4: Aktivierung durch Ultraschall

### 8.5.5 Reaktionskaskade

In Tab. EPO 8.5.5 sind die Ergebnisse der quantitativen Kohlenstoffanalyse der Produkte zusammengestellt, welche aus der mehrfachen Wiederholung der Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse und nachfolgender Alkoholyse durch n-Octanol, erhalten wurden, wobei bis zu vier Zyklen durchlaufen wurden.

Tab. EPO 8.5.5: Resultate Reaktionskaskade

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-K 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 2	n-Octanol	0,88	0,73
Ti-K 3	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 3	n-Octanol	0,45	0,30
Ti-K 4	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	Kaskade 4	n-Octanol	0,27	0,12

Die Reaktionskaskade hat sich im Fall von Korund-Schleifpartikeln als leistungsfähige Methode zur Optimierung des Bedeckungsgrades erwiesen [101].

Im Fall der vorliegenden Versuchssequenz durchläuft der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Produkte bereits nach zwei Zyklen ein Maximum und nimmt nach vier Reaktionszyklen lediglich noch 20 % des Ausgangswertes (Ti-Ref) bzw. 16 % des Maximalwertes (Ti-K 2) an.

Diese Entwicklung des Kohlenstoffgehaltes in Abhängigkeit von der Anzahl an Reaktionszyklen wurde bislang nur bei eisenhaltigen Systemen beobachtet und auf eine mangelnde Haftung der Kieselsäureschicht am Kernmaterial zurückgeführt. Allerdings liefert diese Argumentation im vorliegenden Fall keine hinreichende Erklärung.

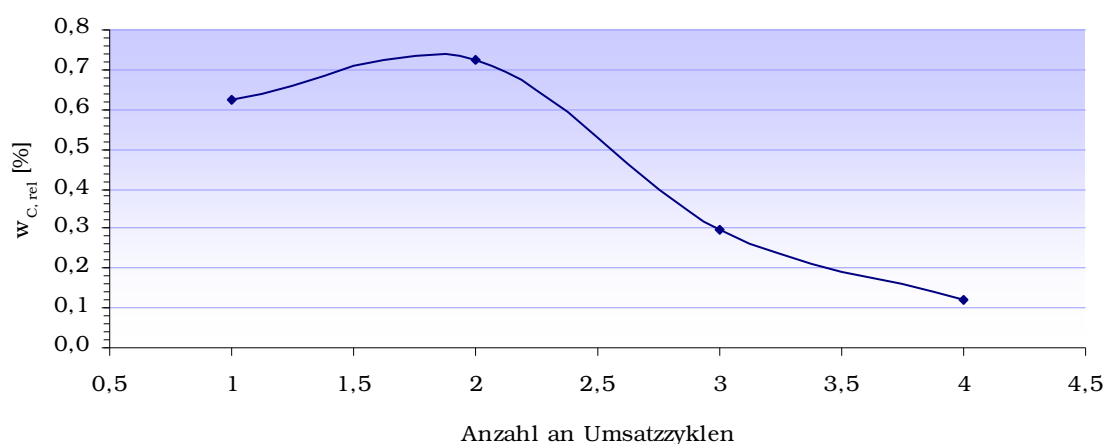


Abb. EPO 8.5.5: Reaktionkaskade

### 8.5.6 Partielle Hydrolyse

In Tab. EPO 8.5.6 sind die Ergebnisse der quantitativen Kohlenstoffanalyse der Produkte dargestellt, welche aus der Oberflächenreaktion der Titan(IV)-oxidpartikel mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart definierter Mengen an Wasser und nachfolgender Alkoholyse durch Octanol resultierten.

Tab. EPO 8.5.6: Resultate Partielle Hydrolyse

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Aktivierung	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-PH 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	SiCl <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O 5:1	n-Octanol	1,19	1,04
Ti-PH 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	1	SiCl <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O 10:1	n-Octanol	8,28	8,13

Beträgt das Verhältnis zwischen Silicium(IV)-chlorid und Wasser 5:1, folgt ein Anstieg des Kohlenstoffgehaltes um 65 % in Relation zu einem auf die gleiche Weise funktionalisierten Produkt in Abwesenheit von Wasser (Ti-Ref). Die Verschiebung des Silicium(IV)-chlorid-Wasser-Verhältnisses zu kleineren Wasseranteilen im Fall von Experiment Ti-PH2 führt zu einer weiteren Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um über 1000 % in Bezug auf das Referenzsystem. Der erzielte Massenanteil an Kohlenstoff von 8,1 % stellt im Hinblick auf die bekannte Literatur einen außerordentlich hohen Wert dar.

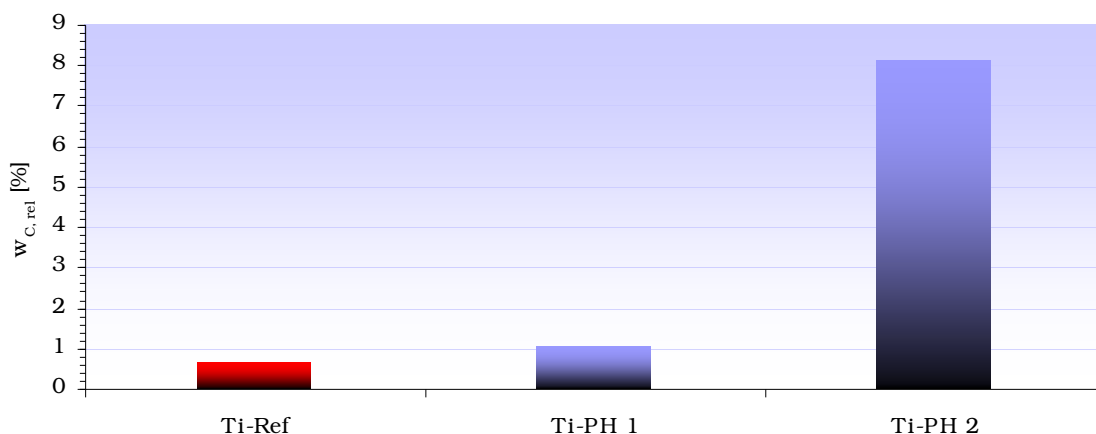


Abb. EPO 8.5.6: Partielle Hydrolyse

Vor dem Hintergrund einer derartig außergewöhnlichen Erhöhung des Bedeckungsgrades wurden zusätzliche Analysen vorgenommen, welche die Frage beleuchten sollten, ob der stark erhöhte Anteil an offenbar kovalent gebundenem nucleophilen Reagenz auf eine Vervielfachung der zur Verfügung stehenden substituierbaren Anker auf molekularer Ebene, oder aber auf eine

makroskopische Vergrößerung der spezifischen Oberfläche als Resultat der Ausbildung einer Kieselsäureschicht zurückzuführen ist.

In Tab. EPO 8.5.6a erfolgt ein Vergleich von Produkt Ti-PH 2 mit dem Referenzprodukt Ti-Ref hinsichtlich des Parameters BET-Oberfläche sowie der Stoffmengenanteile der Elemente Titan, Silicium und Chlor, welche mittels EDX erhalten wurden.

Tab. EPO 8.5.6a: Resultate BET-Analyse, EDX-Analyse

Bez.	Aktivierung	$w_{C, rel}$ [%]	BET [ $m^2 \cdot g^{-1}$ ]	Av. Pore Diameter [Å]	$x$ (Ti) [%]	$x$ (Si) [%]	$x$ (Cl) [%]
Ti-Ref	-	0,63	6,2	$1,5 \cdot 10^3$	98,1	1,6	0,3
Ti-PH 2	$SiCl_4:H_2O$ 1:0,1	8,13	102,1	$4,9 \cdot 10^2$	91,9	2,2	5,9

Der Zusatz einer definierten, geringen Menge an Wasser bei der Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid geht offenbar nicht nur mit einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes, sondern auch mit einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche um ca. 1500 % einher. Dieser Befund korreliert gut mit der Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um ca. 1200 %.

Gemäß der energiedispersiven Röntgenanalyse resultiert aus der Maßnahme der partiellen Hydrolyse weiterhin eine erhebliche Zunahme des Stoffmengenanteils an Chlor, während der Stoffmengenanteil an Silicium lediglich um ca. 40 % ansteigt. Abb. EPO 8.5.6a enthält eine Zusammenstellung der relativen Änderungen der Größen Stoffmengenanteil an Kohlenstoff, Silicium, Chlor sowie der BET-Oberfläche als Folge der partiellen Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids im Verlauf der Aktivierungsreaktion.

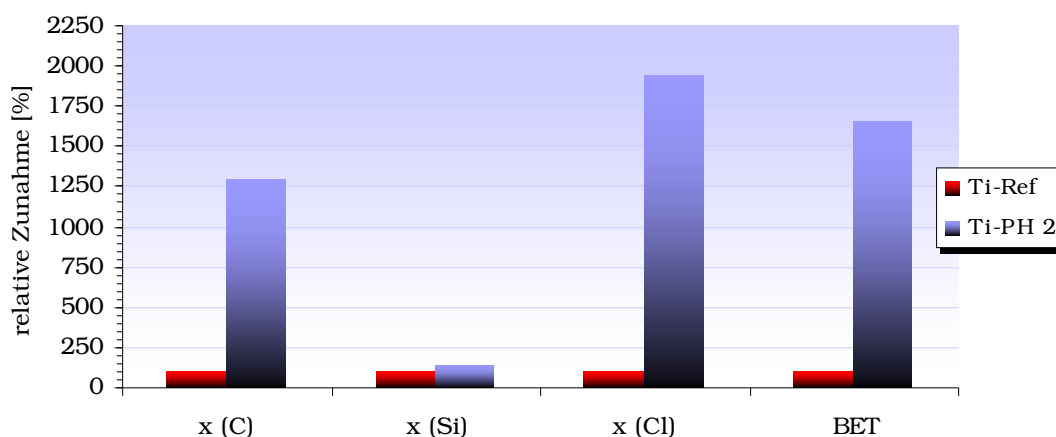


Abb. EPO 8.5.6a: Relative Änderung der Parameter Stoffmengenanteil an Kohlenstoff, Silicium und Chlor sowie der spezifischen Oberfläche infolge der Maßnahme der partiellen Hydrolyse

Während die Wachstumsfaktoren der Parameter BET-Oberfläche und Kohlenstoff- sowie Chlorgehalt in einer vergleichbaren Größenordnung rangieren, bleibt die Änderung des Stoffmengenanteils an Silicium weit unter dem erwarteten Wert zurück.

Diese Diskrepanz resultiert offenbar zum Teil daraus, dass die Bildung des Chlorsiloxanmantels von einer überproportionalen Vergrößerung der spezifischen Oberfläche begleitet wird.

Allerdings legt insbesondere der Vergleich der relativen Stoffmengenänderungen von Silicium und Chlor das Auftreten eines weiteren Effektes nahe: Für eine Vielzahl oxidischer Oberflächen wurde beschrieben, dass die Anknüpfung eines Chlorsilans in steter Konkurrenz mit einer direkten Chlorierung der Silanolgruppen steht [102]. Diese Nebenreaktion kann in einem beträchtlichen Umfang stattfinden und liefert im vorliegenden Fall eine mögliche Erklärung für das von der erwarteten Stöchiometrie abweichende Silicium-Chlor-Verhältnis.

Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass die diskutierten Ergebnisse zum Teil auf physisorbiertes Triethylammoniumchlorid, welches als Base bei der Alkohololyse zum Einsatz kommt, zurückzuführen sind.

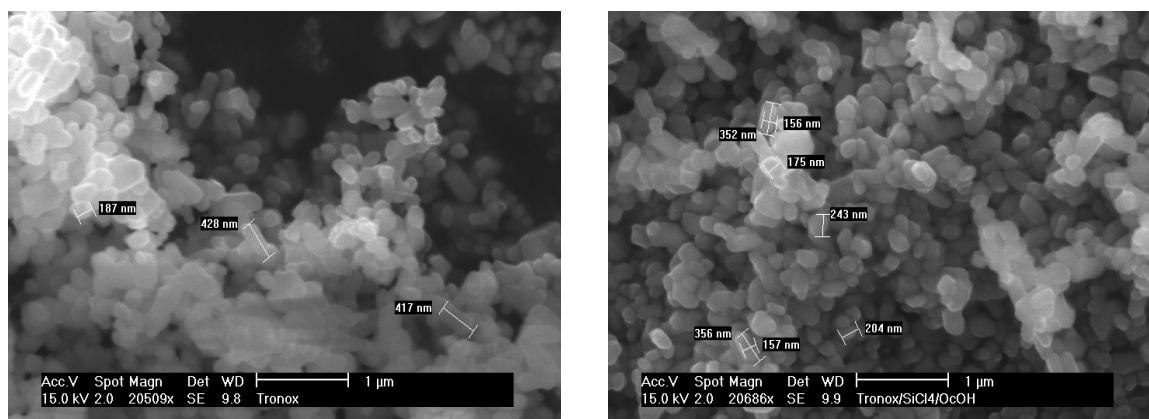


Abb. 8.5.6b: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Produkt Ti-Ref (links) und Ti-PH 2 (rechts)

Gemäß der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen manifestiert sich der postulierte Aufbau eines Chlorsiloxan-Mantels nicht in einer Änderung der Partikelmorphologie. Bei der Analyse des hochfunktionalisierten Produktes ist ein Auftreten statischer Aufladungserscheinungen infolge verminderter Leitfähigkeit zu verzeichnen.

Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden lassen keine eindeutige Aufklärung des Mechanismus, welcher den Effekten der partiellen Hydrolyse zugrunde liegt, zu.

Dessen ungeachtet weisen die vorliegenden Resultate darauf hin, dass diese Methode im Gegensatz zu der vorab diskutierten Reaktionskaskade eine effiziente Strategie zur Optimierung des Bedeckungsgrades darstellt und höchstwahrscheinlich geeignet ist, die spezifische Oberfläche oxidischer Verbindung um ein Vielfaches zu erhöhen.

### 8.5.7 Gasphasensynthese I: Variation der Temperatur des Silicium(IV)-chlorids

Tab. EPO 8.5.7 präsentiert die Resultate der quantitativen Kohlenstoffanalyse der Produkte, welche aus der Synthesesequenz zur Untersuchung Gasphasenreaktion mit Silicium(IV)-chlorid in Abhängigkeit von der Temperatur des Kupplungsreagenzes hervorgehen.

Tab. EPO 8.5.7: Resultate Gasphasensynthese I: Variation der Temperatur des Silicium(IV)-chlorids

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	$p_{\text{SiCl}_4}$ [mbar]	Nucleophil	$w_{\text{C, abs}}$ [%]	$w_{\text{C, rel}}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	l	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-GPP 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	281	n-Octanol	0,43	0,28
Ti-GPP 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	540	n-Octanol	0,38	0,23
Ti-GPP 3	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	1100	n-Octanol	6,59	6,44

Gemäß Abb. EPO 8.5.7 besteht offenbar eine ausgeprägte Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Dampfdruck des Silicium(IV)-chlorids.

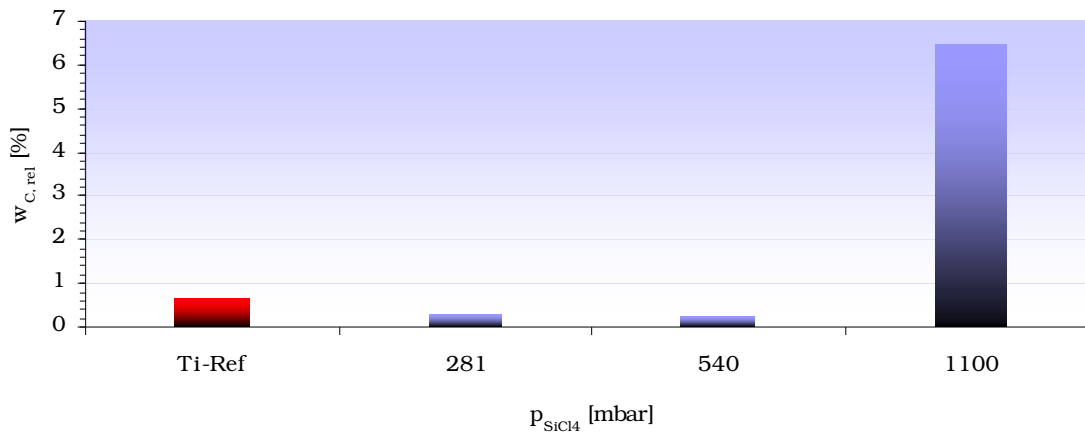


Abb. EPO 8.5.7: Abhängigkeit des Kohlenstoffgehaltes von n-Octanol als Funktion des Partialdrucks von Silicium(IV)-chlorid  $p_{\text{SiCl}_4}$  bei der Aktivierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase

Das Produkt, welches aus der Reaktion mit Silicium(IV)-chlorid bei einem Dampfdruck von 281 mbar und nachfolgender Alkoholyse durch n-Octanol hervorgeht, weist einen Massenanteil an n-Octanol von 0,23 % auf. Eine Erhöhung des Dampfdruckes etwa um den Faktor zwei auf 540 mbar hat lediglich einen unwesentlichen Anstieg des Kohlenstoffgehaltes um 20 % auf 0,28 % zur Folge. Diese Differenz ist innerhalb des Fehlerbereichs der Messmethode angesiedelt. Aus

einer weiteren Erhöhung des Dampfdruckes auf 1100 hPa, entsprechend wiederum etwa einer Verdoppelung dieses Wertes, resultiert ein Anwachsen des Kohlenstoffgehaltes um über 2000 % auf 6,44 %. Der sprunghafte Anstieg des Bedeckungsgrades in diesem Temperaturintervall ist offenbar eine Folge der Überschreitung des Siedepunktes des Silicium(IV)-chlorids, einhergehend mit einer starken Zunahme der Moleküldichte in der Gasphase und somit der Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens der Reaktionspartner.

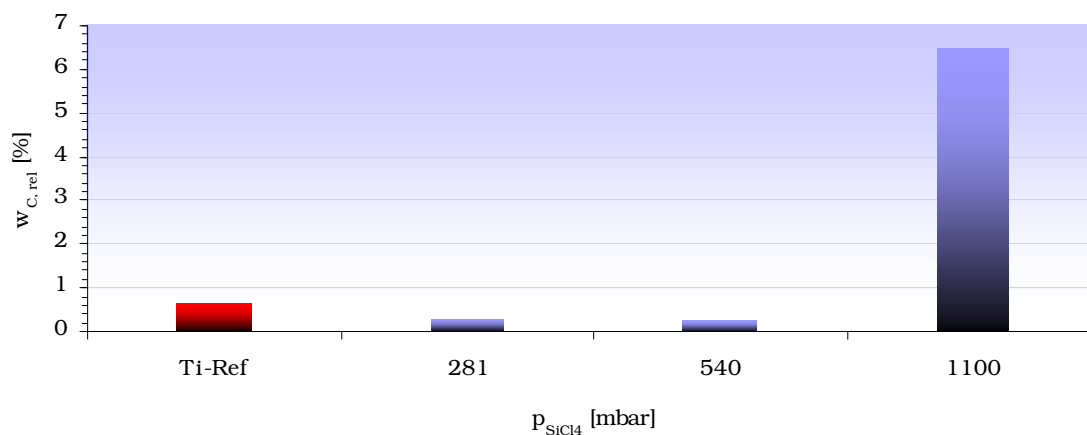


Abb. EPO 8.5.7: Gasphasensynthese vs. Umsetzung in der flüssigen Phase

Ein Vergleich mit Experiment Ti-Ref zeigt auf, dass bei der Umsetzung in der Gasphase ein um Faktor zehn höherer Bedeckungsgrad erzielt wird als bei der Reaktionsführung in der flüssigen Phase. Offenbar führt die Gasphasenreaktion in Analogie zur Methode der partiellen Hydrolyse zu einer erheblichen Effizienzsteigerung bei der Funktionalisierungsreaktion. Unter Berücksichtigung der weitaus höheren Moleküldichte in der flüssigen Phase geht diese Beobachtung mit den Erwartungen nicht konform.

Eine mögliche Erklärung dieses Effektes liefern die stets auf oxidischen Oberflächen vorhandenen Wasserspuren. Diese könnten die Ursache für die Generierung von höhermolekularen Chlorsiloxan-Molekülen bzw. die Ausbildung einer Kieselsäureschicht in Analogie zu der in Kapitel 3 der Einleitung erläuterten Reaktionskaskade darstellen.

Dabei wäre ein Ablauf folgender Prozesse im Reaktor vorstellbar: Die dem Reaktor zugeführten Füllstoffpartikel weisen einen gewissen Gehalt an oberflächlich gebundenem Wasser auf, welches bei Passieren des Reaktors unter fortschreitender Hydrolyse des im Gegenstrom zugeführten Silicium(IV)-chlorids abreagiert. Folglich existiert in dem vertikal ausgerichteten Reaktionsrohr ein Gradient hinsichtlich des Wassergehaltes der Füllstoffpartikel und des Hydrolysegrades des Silicium(IV)-chlorids, wobei sich die Partikel mit dem höchsten Wassergehalt und die Chlorsiloxan-Moleküle mit dem höchsten Hydrolysegrad im oberen Teil des Reaktors befinden.

Bei Eintritt in den Reaktor werden die Füllstoffpartikel mit Chlorsiloxan-Molekülen im fortgeschrittenen Hydrolysestadium in Kontakt gebracht. Dementsprechend werden zunächst Oligomere auf der Partikeloberfläche immobilisiert, welche einen hohen Gehalt an Hydroxygruppen

aufweisen. Diese dienen im weiteren Reaktionsverlauf als Ankerpunkte für die Reaktion mit Silicium(IV)-chlorid- bzw. weiteren Chlorsiloxan-Molekülen. Auf diese Weise kommt es zu einer Vervielfachung der Anzahl an reaktiven Gruppen auf der Partikeloberfläche. Bei fortlaufendem Passieren des Reaktors treffen die Partikel auf Chlorsiloxan-Moleküle, welche einen zunehmend geringeren Hydrolysegrad und damit einhergehend einen wachsenden Gehalt an Chloratomen aufweisen. Dieser Gradient ermöglicht den kontinuierlichen Aufbau einer Chlorsiloxanhülle, welche von innen nach außen an Sauerstoff verarmt.

Findet die Umsetzung hingegen in der flüssigen Phase statt, verursacht der große Überschuss an Silicium(IV)-chlorid vermutlich eine Verlagerung des Stoffmengenverhältnisses zwischen oberflächlich gebundenem Wasser und Silicium(IV)-chlorid gegenüber der Gasphasenreaktion, so dass eine Ausbildung von höhermolekularen Chlorsiloxanen unterbunden wird.

Als zusätzliche mögliche Ursache für den hohen Bedeckungsgrad im Fall der Gasphasenreaktion ist die effizientere Abführung des Nebenproduktes Chlorwasserstoff aus dem Reaktionsgemisch durch das Gegenstromprinzip und eine daraus resultierende Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes auf die Seite der Produkte in Erwägung zu ziehen.

### 8.5.8 Gasphasensynthese II: Variation der Reaktortemperatur

In Tab. EPO 8.5.8 sind die Resultate der qualitativen Kohlenstoffanalyse der Produkte aus der Gasphasenreaktion mit Silicium(IV)-chlorid unter Variation der Reaktortemperatur dargestellt.

Tab. EPO 8.5.8: Resultate Gasphasensynthese II: Variation der Reaktortemperatur

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	$\vartheta_{Reaktor}$ [°C]	Nucleophil	$w_{C, abs}$ [%]	$w_{C, rel}$ [%]
Ti-Ref	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	l	-	n-Octanol	0,78	0,63
Ti-GPR 1	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	58	n-Octanol	0,38	0,23
Ti-GPR 2	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	110	n-Octanol	1,66	1,51
Ti-GPR 3	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	150	n-Octanol	0,58	0,43
Ti-GPR 4	Tronox	SiCl <sub>4</sub>	g	250	n-Octanol	0,39	0,24

Für den Ablauf der Gasphasenreaktion existiert offenbar ein optimaler Bereich bei Temperaturen um 120 °C. Diese Beobachtung ist möglicherweise eine Folge zweier gegenläufiger Effekte: Die vermehrte Zuführung thermischer Energie bewirkt einerseits einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, da nunmehr ein größerer Anteil der Moleküle zur Überwindung des Aktivierungspotentials befähigt ist. Andererseits führt die Volumenausdehnung des Gasgemisches infolge der Temperaturerhöhung zu einer Zunahme der Lineargeschwindigkeit und somit einer Verminderung der Verweilzeit im Reaktor. So resultiert im betrachteten Temperaturintervall zwi-



schen 58 °C und 250 °C bei gegebener Geometrie des Reaktors (vgl. Kapitel 10) eine Abnahme der Verweilzeit von  $50 \text{ s}^{-1}$  auf  $31 \text{ s}^{-1}$ . Weiterhin kommt es im gleichen Temperaturintervall zu einer Verringerung der Teilchendichte in der Gasphase um den Faktor 1,6.

Diese Effekte scheinen die mit einer Temperaturzunahme verbundenen kinetischen Vorteile bei Temperaturen um 120 °C zu kompensieren.

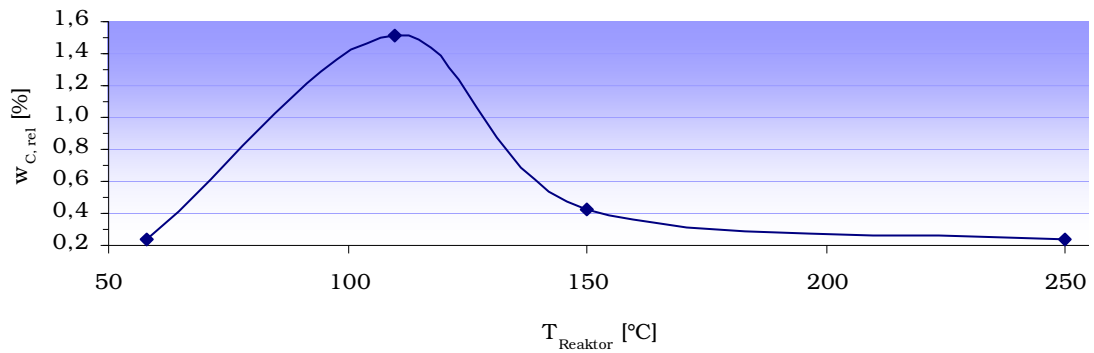


Abb. 8.5.8: Gasphasensynthese II: Variation der Reaktortemperatur

## 8.6 Zusammenfassung der Resultate

Im folgenden Abschnitt wird eine Bewertung der verschiedenartigen geprüften Strategien hinsichtlich einer Eignung zur gezielten Einstellung des Bedeckungsgrades vorgenommen.

Dabei erfolgt eine Diskussion der Leistungsfähigkeit von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz für den Einsatz in der Oberflächenfunktionalisierung anorganischer Partikel, insbesondere als Alternative zum konventionellen Verfahren unter Verwendung von substituierten Alkoxysiloxanen.

In Abb. EPO 8.6 erfolgt eine zusammenfassende Darstellung der Resultate aus den Versuchssequenzen.

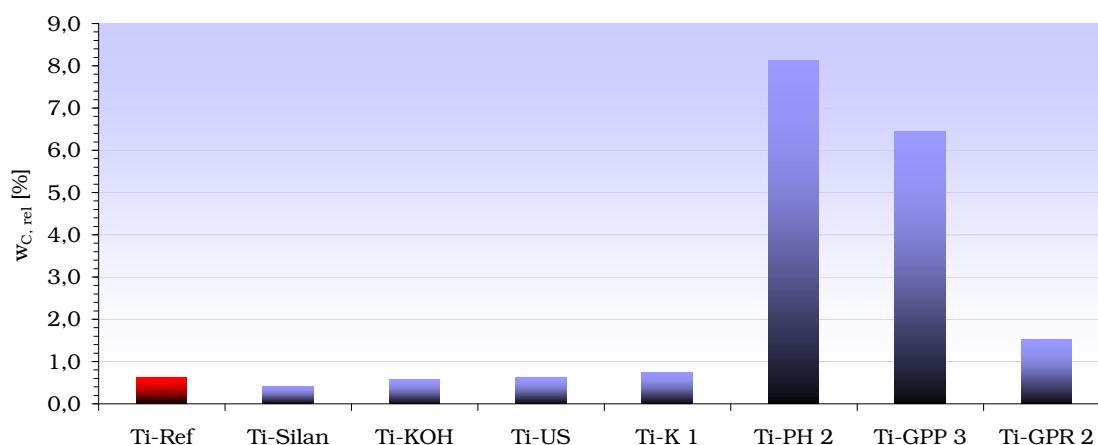


Abb. EPO 8.6: Zusammenfassende Darstellung der verschiedenen Strategien zur Erhöhung des Bedeckungsgrades

Aus der Immobilisierung einer C<sub>8</sub>-Kohlenwasserstoffkette unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz geht ein Produkt mit einem Massenanteil an Kohlenstoff von 0,63 % hervor. Dieser Wert dient als Standardwert bei der Diskussion der Effizienz verschiedener Strategien zur Optimierung des Bedeckungsgrades.

Das Produkt der Oberflächenfunktionalisierung unter Einsatz eines konventionellen, kommerziell erhältlichen Silans gleicher Kettenlänge (Triethoxyoctylsilan) zeigt in Relation zum Standardsystem (0,63 %) einen um 30 % verminderten Massenanteil an Kohlenstoff (0,42 %).

Es wird deutlich, dass im Fall des betrachteten Füllstoffs das auf Silicium(IV)-chlorid basierende Verfahren zur Oberflächenmodifikation dem konventionellen Verfahren überlegen ist.

Der Einfluss einer der Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid vorangehenden Aktivierung der Füllstoffoberfläche durch Säuren und Basen auf den Bedeckungsgrad wurde anhand von konzent-

rierter Schwefelsäure, konzentrierter Salzsäure, konzentrierter Salpetersäure sowie konzentrierter Kalilauge untersucht.

Aus den durchgeführten Umsetzungen gingen ausnahmslos Produkte hervor, welche einen geringeren Massenanteil an Kohlenstoff aufweisen als das Standardsystem. Dementsprechend ist diese Methode ungeeignet im Sinne der Zielstellung

Eine die Funktionalisierungsreaktion mit Silicium(IV)-chlorid begleitende Behandlung mit Ultraschallwellen übt keinerlei Einfluss auf den Bedeckungsgrad des resultierenden Produktes aus.

Die mehrfache Wiederholung der Reaktionsfolge Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid, gefolgt von Hydrolyse, hat sich beispielsweise im Fall von Korund-Schleifpartikeln als leistungsfähige Methode zur Optimierung des Bedeckungsgrades erwiesen. Im Fall der vorliegenden Versuchssequenz durchläuft der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Produkte allerdings bereits nach zwei Zyklen ein Maximum und nimmt nach vier Reaktionszyklen lediglich noch 35 % des Ausgangswertes an.

Da diese Methode zudem mit verfahrenstechnischen Nachteilen, wie hohem materiellen und zeitlichen Aufwand, behaftet ist, wird ihr keinerlei anwendungsspezifisches Potential beigemessen.

Die Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart einer geringen, definierten Menge an Wasser führt insbesondere bei einem Silicium(IV)-chlorid:Wasser-Verhältnis von 10:1 zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um eine Zehnerpotenz (0,63 % auf 8,13 %). Der erzielte Kohlenstoffgehalt bei der Verankerung einer C8-Kohlenwasserstoffverbindung stellt im Hinblick auf die bekannte Literatur einen außerordentlich hohen Wert dar. Darüber hinaus wurde durch diese Maßnahme eine Erhöhung der BET-Oberfläche der Partikel von  $6,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $102,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  hervorgerufen. Dieser Befund ist allerdings unter Berücksichtigung der Tatsache zu diskutieren, dass die zweite Messung anhand des organofunktionalisierten Produktes vorgenommen wurde. Eine Wechselwirkung des Adsorptivs mit dem Funktionalisierungsreagenz ist nicht auszuschließen.

Diese Methode bietet somit im Gegensatz zu der vorab diskutierten Reaktionskaskade eine effiziente Strategie zur Optimierung des Bedeckungsgrades und ist vermutlich weiterhin geeignet, die spezifische Oberfläche wahrscheinlich beliebiger oxidischer Verbindung unter geringem materiellen und zeitlichen Aufwand um ein Vielfaches zu erhöhen.

Darüber hinaus eröffneten sich weitere anwendungstechnische Perspektiven, wenn die Etablierung einer derartigen Chlorsiloxanhülle um die Titan(IV)-oxidpartikel eine Unterdrückung der UV-katalytische Aktivität dieses Materials zuließe. Eine Überprüfung dieser Hypothese steht noch aus.

Die Reaktion der Füllstoffpartikel mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase gestattet eine sehr einfache Regulierung des Bedeckungsgrades durch die Einstellung des Dampfdruckes von Sili-

---

cium(IV)-chlorid. Weiterhin sind durch dieses Verfahren im Vergleich zur Umsetzung in der flüssigen Phase weitaus höhere Bedeckungsgrade zugänglich. Die Gasphasenreaktion bei einem Dampfdruck des Kupplungsreagenzes von 1100 mbar führte zu einem Produkt, welches sich in Relation zur Reaktionsführung in der flüssigen Phase durch einen um Faktor zehn erhöhten Bedeckungsgrad auszeichnet.

Die Versuchsequenz unter Variation der Reaktortemperatur zeigte auf, dass die Funktionalisierungsreaktion bei Temperaturen um 120 °C mit maximaler Effizienz abläuft.

Eine Kombination der optimalen Bedingungen hinsichtlich Temperatur von Kupplungsreagenz und Reaktor birgt weiteres Potential zur Erhöhung des Bedeckungsgrades.

Als verfahrenstechnische Vorzüge dieser Methode sind der geringe Verbrauch an Kupplungsreagenz sowie die extrem kurze Reaktionsdauer anzuführen. Zudem wird eine Aufarbeitung der Produkte überflüssig.

# 9 Synthese funktionalisierter Partikel für den Einsatz in Klebungen

## 9.1 Konzept

### 9.1.1 Modifizierung der Füllstoffpartikel

In Kapitel 8 wurde aufgezeigt, dass der Einsatz von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz eine geeignete Methode zur Organofunktionalisierung von Titan(IV)-oxidpartikeln darstellt.

Gegenstand des vorliegenden Kapitels ist eine Untersuchung der modifizierten Titan(IV)-oxidpartikel hinsichtlich ihres anwendungstechnischen Potentials in hochfesten Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis.

Zu diesem Zweck erfolgt die kovalente Anbindung von ausgewählten, an die chemischen Eigenschaften der Klebstoffformulierung angepassten, organischen Molekülen bzw. Harzen auf der Partikeloberfläche. Diese sind aufgrund der Gegenwart bestimmter Funktionalitäten befähigt, unter Polarisationsbedingungen wiederum eine kovalente Anbindung an die Duomerphase bzw. die Kautschukphase der Klebstoffmatrix zu etablieren.

Folgende Funktionalitäten sind vor dem Hintergrund dieser Aufgabe von Relevanz:

- Thiolgruppe
- Aminogruppe
- Epoxygruppe

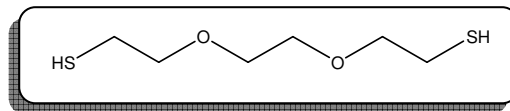
Der Immobilisierung einer Epoxidfunktionalität kommt eine besondere Bedeutung zu, da diese nicht nur eine kovalente Anbindung an die Epoxidharzphase, sondern gleichzeitig an die Kautschukphase zulässt. Auf diese Weise kann eine durch die Beimengung des Füllstoffes ausgelöste Unterbrechung der für die Zähelastifizierung essentiellen Anbindung der Kautschukpartikel an Duomermatrix möglicherweise kompensiert werden. Die Amino- bzw. Mercaptofunkionali-

sierung sollte in diesem Zusammenhang zumindest mit einer Kompatibilitätssteigerung zwischen Partikeloberfläche und Kautschukphase einhergehen.

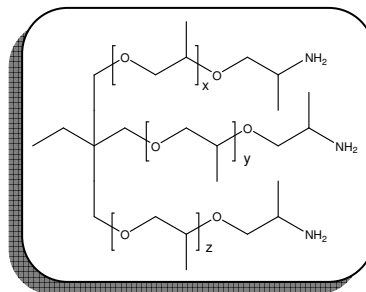
Dabei sollte aus der kovalenten Einbindung der Füllstoffpartikel in die Epoxidphase einer mechanische Verstärkung der Duromermatrix und somit insbesondere eine erhöhte Zugscherfestigkeit resultieren, während die Kompatibilitätssteigerung mit der Kautschukphase einen positiven Einfluss auf das Verhalten unter dynamischer Beanspruchung, welches beispielsweise durch die Schlagzähigkeit charakterisiert wird, ausüben sollte.

Die Einführung der genannten Funktionalitäten erfolgt in Form folgender Verbindungen:

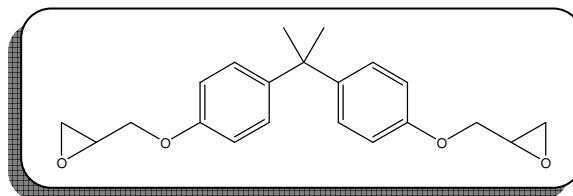
- Mercapto: 3,6-Dioxa-1,8-octadithiol



- Amino: Jeffamine T-403 (Huntsman)



- Epoxy: Epoxidharz DER 331 (DOW)



Zur Immobilisierung dieser Verbindungen erfolgt in einem ersten Schritt zunächst die Etablierung reaktiver Chlorsilylgruppen auf der Partikeloberfläche durch Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid.

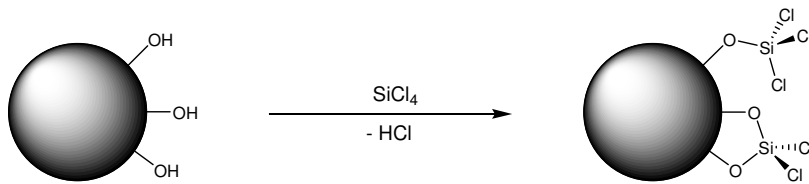


Abb. EPO 9.1: Etablierung reaktiver Chlorsilylgruppen

Die Anbindung an die Partikeloberfläche wird im Fall des Dithiols und des Triamins durch eine nucleophile Substitution der Chloratome unter Ausbildung von Silicium-Schwefel- bzw. Silicium-Stickstoff-Bindungen realisiert.

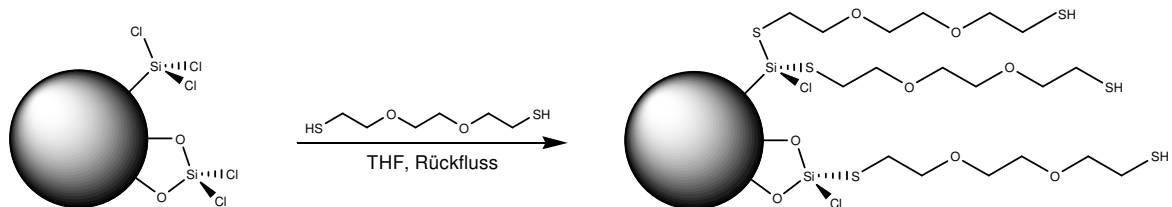


Abb. EPO 9.2: Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Die Verankerung des Amins wirft folgendes spezielles Problem auf: Durch Abfangen des im Reaktionsverlauf gebildeten Chlorwasserstoffs wird ein Teil der Aminofunktionen in Ammoniumgruppen überführt. Der Einsatz eines trifunktionellen Amins soll in diesem Zusammenhang gewährleisten, dass eine hinreichend große Anzahl freier Aminogruppen für die Matrixanbindung zur Verfügung steht.

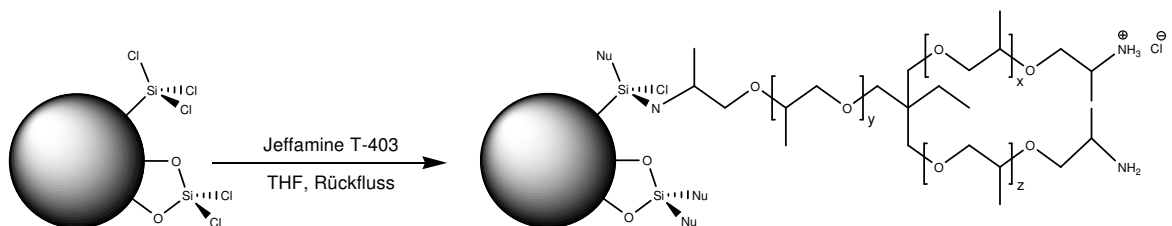


Abb. EPO 9.3: Immobilisierung von Jeffamine T-403

Ein Einsatz des Nucleophils im Überschuss gewährleistet dabei eine überwiegend monofunktionelle Reaktionsweise.

Die an der Füllstoffanbindung unbeteiligte funktionelle Gruppe steht nunmehr für eine Ausbildung einer kovalenten Bindung an die polymere Matrix zur Verfügung.

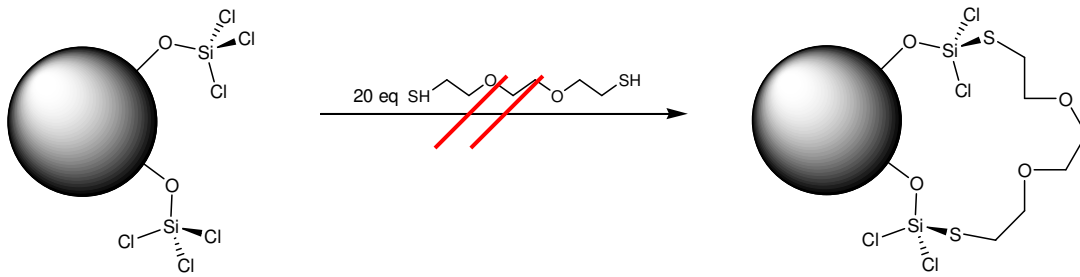


Abb. EPO 9.4: unerwünschte bifunktionellen Reaktionsweise

Epoxidharz ist in Ermangelung nucleophiler Struktureinheiten nicht zu einer direkten Anbindung an die mittels Silicium(IV)-chlorid aktivierte Oberfläche befähigt. Aus diesem Grund erfolgt die Immobilisierung des Epoxidharzes auf modifizierten Partikeln, deren Oberfläche in einem vorgeschalteten Schritt bereits mit nucleophilen Funktionalitäten durch Umsetzung 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol ausgestattet wurde.

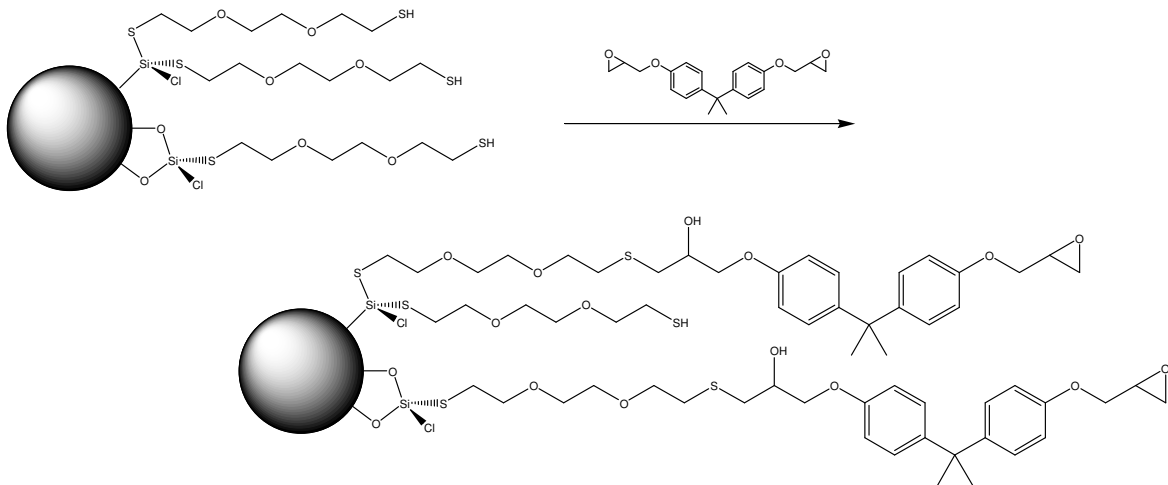


Abb. EPO 9.10: Immobilisierung des Epoxidharzes DER 331

Folgende anorganische Verbindungen sollen hinsichtlich einer Eignung als modifizierte Füllstoffe in Strukturklebstoffen auf Epoxidharzbasis geprüft werden:

- Titan(IV)-oxid (Kronos 3025)
- Calciumcarbonat (Socal U 1)



Aus der Kombination dieser Füllstoffe mit den zuvor eingeführten drei Funktionalitäten resultiert folgende Versuchsmatrix:

Tab. EPO 9.1: Versuchsmatrix

	Mercapto	Amino	Epoxy
Kronos 3025	Ti-SH	Ti-NH	Ti-Epo
Socal U 1	Ca-SH	Ca-NH	Ca-Epo

Die Darstellung der modifizierten Titan(IV)-oxid- und Kreidepartikel erfolgt im 30 g-Maßstab, um ausreichend Material für die geplanten Testreihen bereitzustellen.

Einzelheiten hinsichtlich der Reaktionsführung sind Kapitel 11 zu entnehmen.

## 9.2 Charakterisierung funktionalisierter Füllstoffpartikel für den Einsatz in Klebungen

### 9.2.1 Titan(IV)-oxid (Kronos 3025)

Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht der funktionalisierten Füllstoffe auf Basis von Titan(IV)-oxid für den Einsatz in Materialprüfungen.

Tab. EPO 9.2.1: Übersicht Kronos 3025

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Nucleophil 1	Nucleophil 2
-	Kronos 3025	-	-	-	-
Ti-SH	Kronos 3025	SiCl <sub>4</sub>	1	3,6-Dioxa-1,8-octandithiol	-
Ti-NH	Kronos 3025	SiCl <sub>4</sub>	1	Jeffamine T-403	-
Ti-EPO	Kronos 3025	SiCl <sub>4</sub>	1	3,6-Dioxa-1,8-octandithiol	DER 331

#### Infrarotspektroskopie

Im Folgenden werden die infrarotspektroskopischen Daten des unbehandelten Titan(IV)-oxids sowie exemplarisch des Produktes, welches aus der Funktionalisierung mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol hervorgegangen ist, dargestellt.

#### Kronos 3025

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 3435 (OH in H-Brücken), 1638 (Obertöne oder Kombinationen der Schwingungen des TiO<sub>2</sub>), 609 (TiO<sub>2</sub>), 535 (TiO<sub>2</sub>)

#### Ti-SH

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):** 3436 (OH in H-Brücken), 2919 (v<sub>as</sub> CH<sub>2</sub>), 2859 (v<sub>s</sub> CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-S), 2550 (v SH), 1630 (Obertöne oder Kombinationen der Schwingungen des TiO<sub>2</sub>), 1465 (δ CH<sub>2</sub>), 1414 (δ CH<sub>2</sub>-S), 1352 (CH<sub>2</sub>), 1293 (CH<sub>2</sub>), 1246 (CH<sub>2</sub>), 1203, 1110 (v<sub>as</sub> C-O-C), 609 (TiO<sub>2</sub>), 535 (TiO<sub>2</sub>)

*Ti-NH*

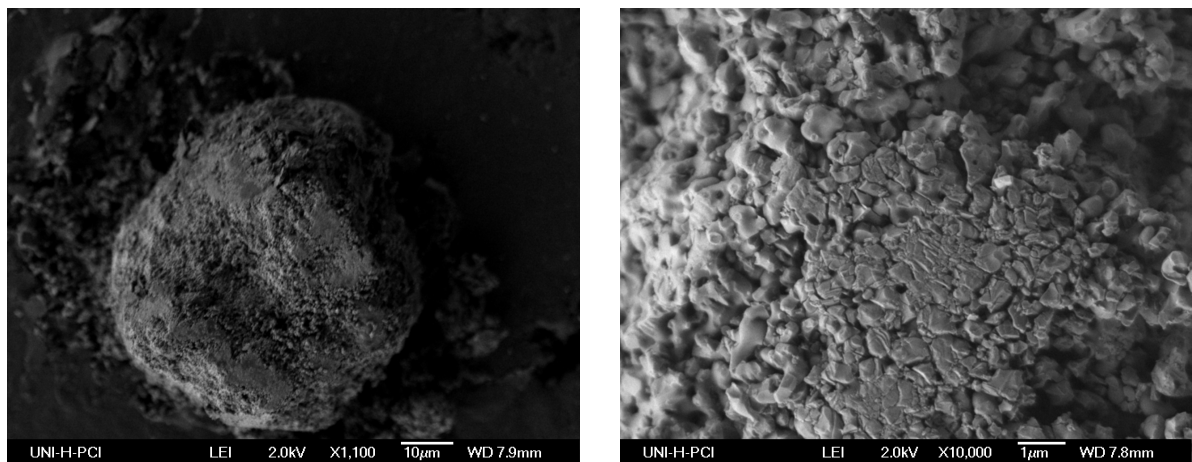
**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 3728 (OH in schwachen H-Brücken), 3477 (OH in H-Brücken), 2919 ( $\nu_{\text{as}}$  CH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub> Ammoniumsalz), 2634 (-NH<sub>3</sub> Ammoniumsalz), 2357, 2100, 2045 (-NH<sub>3</sub> Ammoniumsalz), 1984, 1738, 1246 (CH<sub>2</sub>), 1161 ( $\nu_{\text{as}}$  C-O-C), 609 (TiO<sub>2</sub>), 535 (TiO<sub>2</sub>)

*Ti-EPO*

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 3783 (OH in schwachen H-Brücken), 3654 (OH in schwachen H-Brücken), 3490 (OH in H-Brücken), 2978 ( $\nu_{\text{as}}$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2898 ( $\nu_{\text{s}}$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 2636, 2356, 2176, 2105, 2034, 1986 (Ober- oder Kombinationsschwingungen Aromat), 1919 (Ober- oder Kombinationsschwingungen Aromat), 1506 ( $\nu$  C=C, Aromat), 1401 ( $\nu$  C=C, Aromat,  $\delta$  OH), 1243 ( $\nu$  CO in Arylethern, C-O Epoxid), 1151 ( $\nu_{\text{as}}$  C-O-C), 1051 ( $\nu$  C-O in C-OH), 609 (TiO<sub>2</sub>), 535 (TiO<sub>2</sub>)

*Rasterelektronenmikroskopie*

Auf Grundlage rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen erfolgte eine Beurteilung der Morphologie der Füllstoffpartikel vor und nach Abschluss der Funktionalisierungsreaktion.



*Abb. EPO: 9.11: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme un behandelter Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025)*

Gemäß Abb. EPO 9.11 liegen die unbehandelten Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025) in Form mikroskaliger Partikel vor. Aufnahmen bei höheren Vergrößerungsfaktoren offenbaren, dass diese wiederum aus Kristalliten unregelmäßiger Geometrie im Mikrometer- und Nanometermaßstab bestehen.

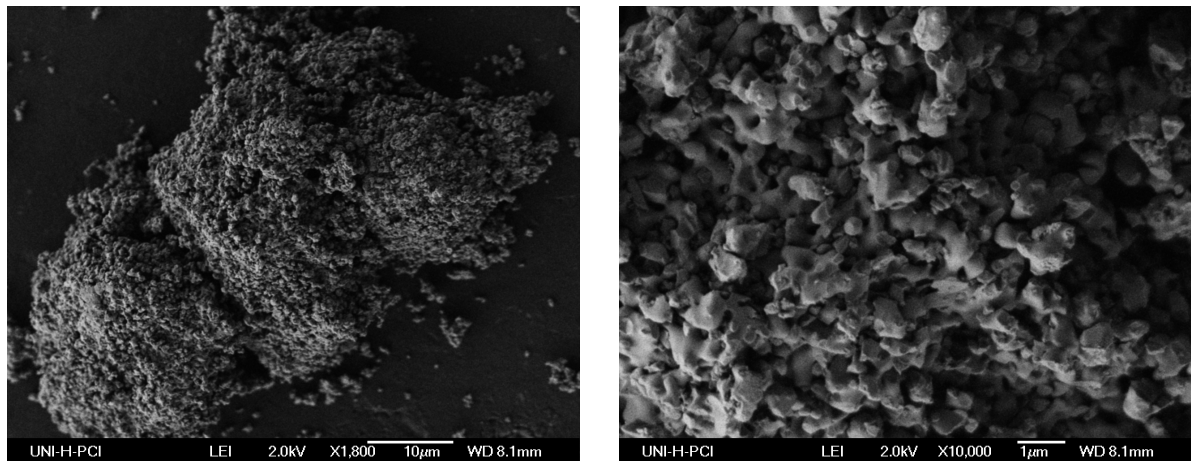


Abb. EPO 9.12: Funktionalisierte Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025), Jeffamine T-403

Die Funktionalisierungsreaktion übt offenbar einen gewissen Einfluss auf die strukturelle Integrität der Titan(IV)-oxidpartikel aus (Abb. EPO 9.12). So unterliegen die mikroskaligen Agglomerate einem deutlichen Zerfall. Auch die interpartikulären Wechselwirkungen zwischen den mikro- und nanoskaligen Kristalliten scheinen eine Abschwächung infolge der Funktionalisierungsreaktion zu erfahren. Allerdings gestattet die Auswertung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen keine Aussage hinsichtlich möglicher Ursachen für diese Beobachtung. Einerseits könnte sich die Immobilisierung organischer Verbindungen das Oberflächenpotential und somit die Ausprägung attraktiver bzw. repulsiver Kräfte zwischen den Kristalliten auswirken. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass die Partikeloberfläche im Verlauf chemischer Reaktionen mit Silicium(IV)-chlorid oder Chlorwasserstoff partiell zersetzt wurde.

### 9.2.2 Calciumcarbonat (Socal U 1)

Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht der funktionalisierten Füllstoffe auf Basis von Calciumcarbonat für den Einsatz in Materialprüfungen.

Tab. EPO 9.2.2: Übersicht Kronos Socal U 1

Bez.	Füllstoff	Kupplungsreagenz	Phase	Nucleophil 1	Nucleophil 2
-	Socal U1	-	-	-	-
Ca-SH	Socal U1	SiCl <sub>4</sub>	1	3,6-Dioxa-1,8-octandithiol	-
Ca-NH	Socal U1	SiCl <sub>4</sub>	1	Jeffamine T-403	-

*Socal U1*

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 3363 (OH in H-Brücken), 2513, 1793, 1402 ( $\nu$  CO, Carbonat), 1104 ( $\nu$  CO, Carbonat), 873 ( $\delta$  CO, Carbonat), 710 ( $\delta$  CO, Carbonat)

*Ca-SH*

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 3363 (OH in H-Brücken), 2970 ( $\nu_{\text{as}}$  CH<sub>2</sub>), 2874 ( $\nu_{\text{s}}$  CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-S), 2513 ( $\nu$  SH), 1793, 1406 ( $\nu$  CO, Carbonat), 1293 (CH<sub>2</sub>), 1242 (CH<sub>2</sub>), 1108 ( $\nu$  CO, Carbonat), 873 ( $\delta$  CO, Carbonat), 711 ( $\delta$  CO, Carbonat)

*Ca-NH*

**IR-spektroskopische Daten, ATR ( $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):** 3616 (OH in schwachen H-Brücken), 3499 ( $\nu_{\text{as}}$  -NH<sub>2</sub>), 3421 ( $\nu_{\text{s}}$  -NH<sub>2</sub>), 2906 ( $\nu_{\text{as}}$  CH<sub>2</sub>, -NH<sub>3</sub> Ammoniumsalz), 2512 (Ammoniumsalz), 2076, 2017 (-NH<sub>3</sub> Ammoniumsalz), 1927, 1790, 1405 ( $\nu$  CO, Carbonat), 1076 ( $\nu$  CO, Carbonat), 873 ( $\delta$  CO, Carbonat), 710 ( $\delta$  CO, Carbonat)

*Rasterelektronenmikroskopie*

Auf Grundlage rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen erfolgte eine Beurteilung der Morphologie der Füllstoffpartikel vor und nach Abschluss der Funktionalisierungsreaktion.

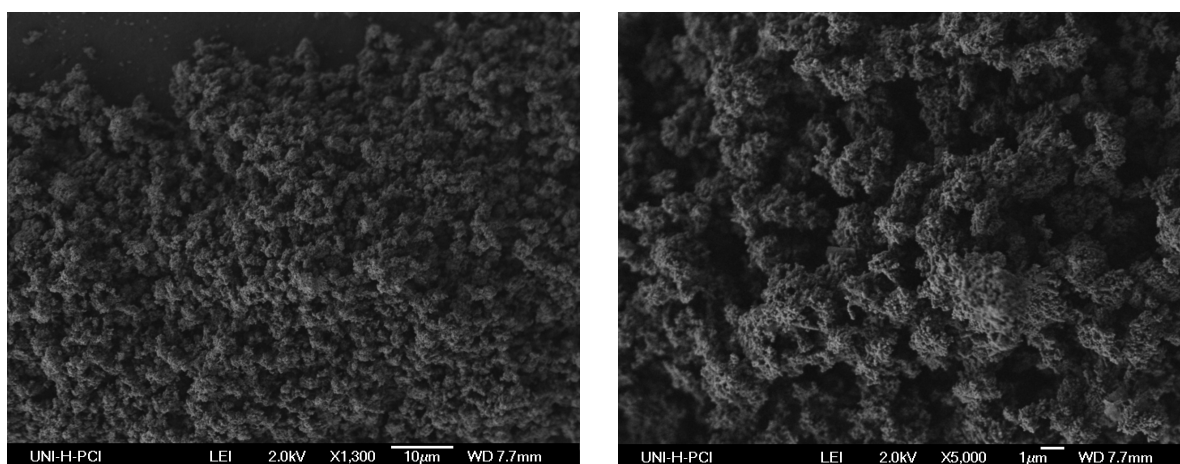
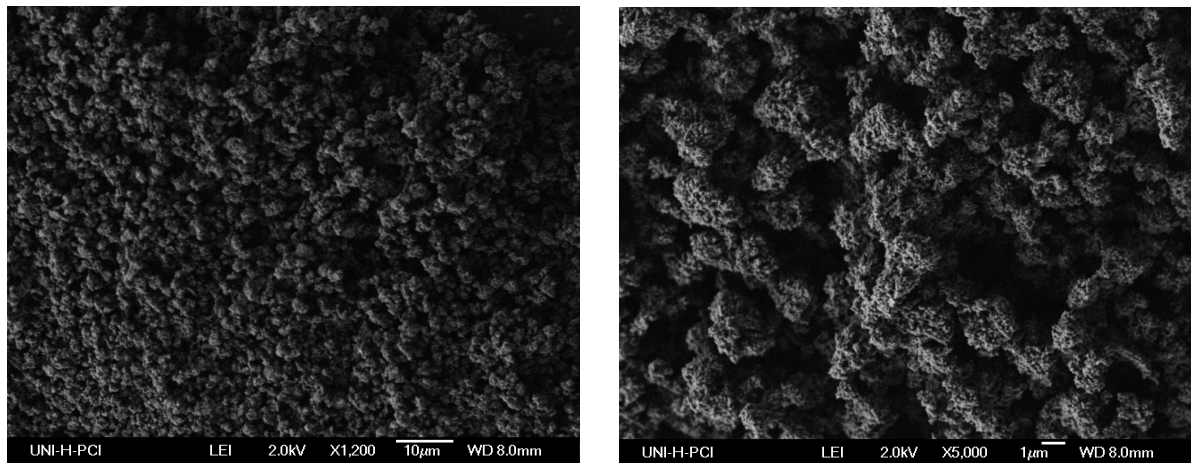


Abb. EPO: 9.13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme unbehandelter Kreidepartikel (Socal U

1))

Die Kreidepartikel bestehen offenbar aus Agglomeraten von Partikeln, welche sich ihrerseits durch Primärpartikeldurchmesser von ca. 1 bis 5  $\mu\text{m}$  auszeichnen und über eine stark zerklüftete Oberfläche verfügen.



*Abb. EPO 9.13: Funktionalisierte Kreidepartikel (Socal U 1), Jeffamine T-403*

Die Gegenüberstellung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen un behandelter und amin-funktionalisierter Kreidepartikel liefert keinerlei Hinweis auf einen Einfluss der Funktionalisierungsreaktion auf die Partikelmorphologie.

# 10 Eigenschaften von Klebungen auf Basis funktionalisierter Partikel

## 10.1 Modellformulierung

Die den im Folgenden beschriebenen Testreihen zu Grunde liegende 2 K-Modellformulierung basiert auf einem Epoxidharz der mittleren molaren Masse von ca.  $800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Die Schlagzähigkeitsmodifizierung erfolgt durch einen aminofunktionalisierten Butadien-Nitrilkautschuk (vgl. Kap. 3.2.7), welcher sich durch eine mittlere molare Masse von  $3750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  auszeichnet.

Als Härter gelangt ein Polyaminoamidoxid (vgl. Kap. 3.2.1) zur Anwendung.

Die Formulierung wird auf drei verschiedenen Füllstofflevels hinsichtlich ihrer mechanisch-dynamischen Eigenschaften geprüft. Die Angaben des Füllstoffgehaltes entsprechen einem Massenanteil.

Als Referenzsystem fungiert folgende 2 K-Epoxid-Modellformulierung:

Tab. EPO 9.2: 2 K-Epoxidharz-Formulierung

Komponente A	Bestandteil	Anteil
Epoxidharz	DER 331	1/2

Komponente B	Bestandteil	Anteil
Flexibilizer	Hycar ATBN 1300X16	1/3
Härter	Polylox P 502	1/6
Füllstoff	Kronos 3025/ Socal U1	0 %, 5 %, 10 %, 20 %

Härtungsbedingungen: 1h bei 120 °C

## 10.2 Prüfparameter

Die Beurteilung des dynamisch-mechanischen Verhaltens der Klebschichten erfolgt auf Basis nachstehend aufgeführter Parameter:

- Zugscherfestigkeit nach DIN EN 1465

Material des Prüfkörpers:	Stahlblech
Länge der Verklebung:	10 mm
Breite des Prüfkörpers:	25 mm
Prüfgeschwindigkeit:	15 mm/min

- Winkelschälfestigkeit nach DIN EN 28510

Material des Prüfkörpers:	Stahlblech
Breite des Prüfkörpers:	25 mm
Messweg:	200 mm
Prüfgeschwindigkeit:	100 mm/min

- Schlagschälfestigkeit nach DIN EN ISO 11343

Material des Prüfkörpers:	Stahlblech
Breite des Prüfkörpers:	25 mm
Messweg:	115 mm



## 10.3 Eigenschaften von Klebschichten auf Basis funktionalisierter Füllstoffpartikel

Im vorliegenden Kapitel erfolgt eine zusammenfassende Darstellung der Resultate der mechanischen Prüfungen der Klebschichten. Dabei wird das Ziel verfolgt, den Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Leistungseigenschaften der Klebungen herauszuarbeiten. Als Referenzformulierung fungiert dabei die Modellformulierung gemäß 10.1 auf Basis der unfunktionalisierten Partikel. Diese findet in Form eines grauen Balkens am linken Rand Eingang in die entsprechenden Graphiken.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird für jeden Prüfparameter jeweils eine direkte Gegenüberstellung der Klebungen auf Basis unbehandelter (blaue Balken) und funktionalisierter Partikel (rote Balken) bei unterschiedlichen Füllgraden in graphischer Form vorgenommen.

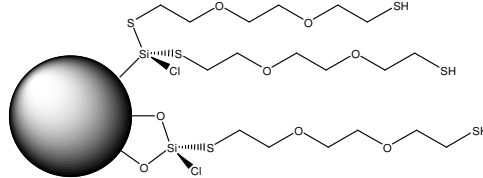
In den Darstellungen findet weiterhin der Mechanismus des Versagens der Klebung Berücksichtigung (dreieckige Datenpunkte, zweite Ordinate rechts). Dazu wird der Anteil der auf der Prüfkörperoberfläche verbliebenden Klebsschicht in Relation zur gesamten Klebfläche durch optische Begutachtung festgestellt und prozentual gewichtet.

Bei den Angaben zu den Resultaten des Zugscherversuches handelt es sich um das arithmetische Mittel einer Dreifachbestimmung, im Fall der Prüfparameter Winkelschälfestigkeit und Schlagschälfestigkeit um das arithmetrische Mittel einer Doppelbestimmung.

Einzelresultate sind dem Anhang zu entnehmen.

## 10.4 Titan(IV)-oxid (Kronos 3025): Zugscherfestigkeit

### 10.4.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol



Die Zugscherfestigkeit stellt ein Maß für die Festigkeitseigenschaften einer Klebung dar. Der Verformungswiderstand steigt mit zunehmender Vernetzungsdichte. Klebschichten auf Epoxidharzbasis zeichnen sich durch hohe Vernetzungsgrade aus und zeigen somit keine Fließeigenschaften.

Die Zugscherfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung gemäß Abschnitt 10.1 ohne Füllstoffzusatz beträgt  $24 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  (grauer Balken, links). Im Zugscherversuch wird ein adhäsives Versagen der Klebung beobachtet (dreieckige Datenpunkte, Ordinate rechts).

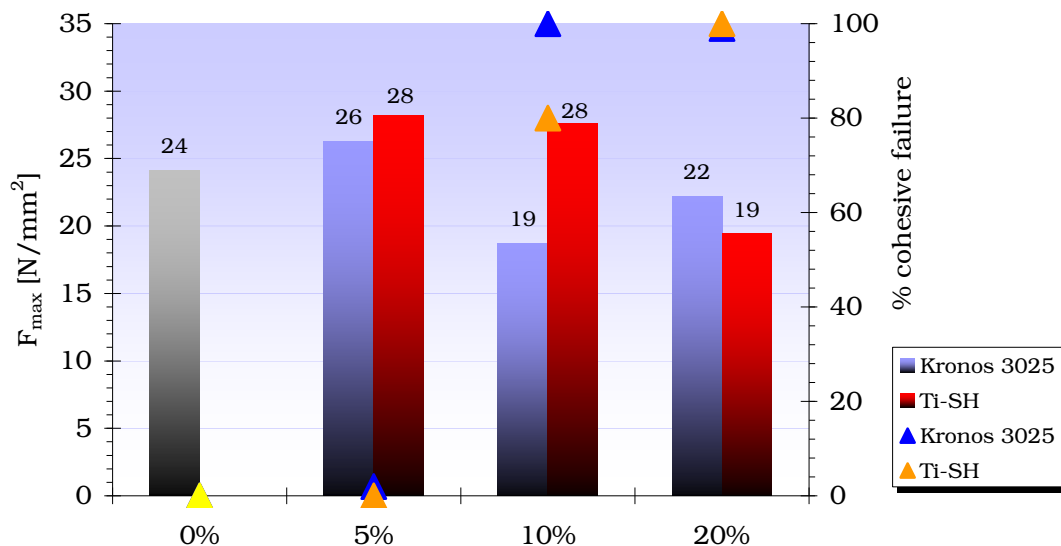


Abb. Epo 10.1: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

Die Beimengung von unmodifiziertem Füllstoff auf Titan(IV)-oxidbasis führt bei einem Füllgrad von 5 % zunächst zu einer leichten Erhöhung der Zugscherfestigkeit, welche mit zunehmendem Füllgrad einer Degression unterliegt (blaue Balken). Das Resultat bei einem Füllgrad von 10 %

widerspricht der erwarteten Reihung und tritt vermutlich als Folge nicht exakt reproduzierter Mischungs- bzw. Härtingsbedingungen auf. Als realitätsnaher Wert wäre eine Zugscherfestigkeit um  $24 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  anzunehmen. Weiterhin geht eine Erhöhung des Füllgrades von 5 % auf 10 % mit einem Übergang von adhäsivem zu kohäsivem Versagen der Klebung einher (dreieckige Datenpunkte).

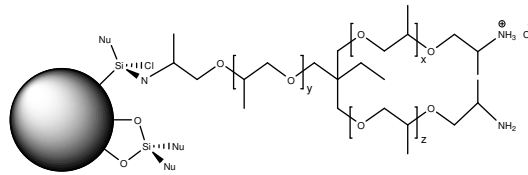
Dieses Verhalten von Klebschichten in Gegenwart unmodifizierter Partikel ist vermutlich auf zwei gegenläufige Effekte zurückzuführen: Oxidische Füllstoffpartikel zeichnen sich gegenüber der Duromermatrix durch weitaus höhere Elastizitätsmoduln aus und implementieren somit höhere Festigkeiten in die Klebschicht. Mit steigendem Füllstoffgehalt wird dieser Effekt dennoch durch die abnehmende Flexibilität der Klebung überkompensiert. Darüber hinaus resultiert eine größere Ausdehnung der Phasengrenzfläche zwischen Füllstoff und polymerer Matrix in Relation zum Klebschichtvolumen, welche somit einen zunehmenden Einfluss auf das Verhalten der Klebung ausübt. Da die Wechselwirkungen zwischen anorganischer und organischer Phase im Fall der unmodifizierten Partikel lediglich schwach ausgeprägt sind, löst nunmehr die Phasengrenze zwischen Füllstoff und polymerer Matrix die fügeteilnahe Polymerschicht als Schwachstelle des Netzwerkes ab.

Der Austausch der unbehandelten Titan(IV)-oxidpartikel durch die mercaptofunktionalisierte Variante geht zumindest im Fall kleiner und mittlerer Füllgrade mit erhöhten Zugscherfestigkeiten einher (rote Balken). Dieser Effekt wird auf eine Verstärkung der polymeren Matrix durch eine kovalente Einbindung der Füllstoffpartikel zurückgeführt. Weitere Hinweise auf das Vorliegen einer Reaktivanbindung liefert die Beobachtung, dass der Übergang von adhäsivem zu kohäsivem Bruchverhalten in Relation zu Klebungen auf Basis unbehandelter Füllstoffe bei höheren Füllgraden vollzogen wird.

Offenbar kommt die mechanische Schwachstelle in Form der Phasengrenze zwischen anorganischen Partikeln und organischer Matrix infolge der Matrixanbindung erst bei höheren Füllstoffgehalten zum Tragen.

Bei der Interpretation dieser Daten ist allerdings stets zu beachten, dass überschüssiges, physisorbiertes Funktionalisierungsreagenz eine Erhöhung der Vernetzungsdichte der Duromermatrix hervorrufen kann und somit befähigt ist, die Grundfestigkeit der Klebung zu beeinflussen.

## 10.4.2 Funktionalisierung: Jeffamine T-403



Die Zugscherfestigkeiten von Klebungen auf Basis aminofunktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel bestätigen die im Fall der mercaptomodifizierten Variante getätigten Beobachtungen. Die Etablierung einer Reaktivanbindung führt zu einer Erhöhung der Zugscherfestigkeiten bei kleinen und mittleren Füllgraden. In Analogie zu den Effekten der Mercaptofunktionalisierung erfolgt der Übergang von adhäsivem zu kohäsivem Versagen im Vergleich zu Klebungen auf Basis unmodifizierter Partikel bei höheren Füllgraden (dreieckige Datenpunkte).

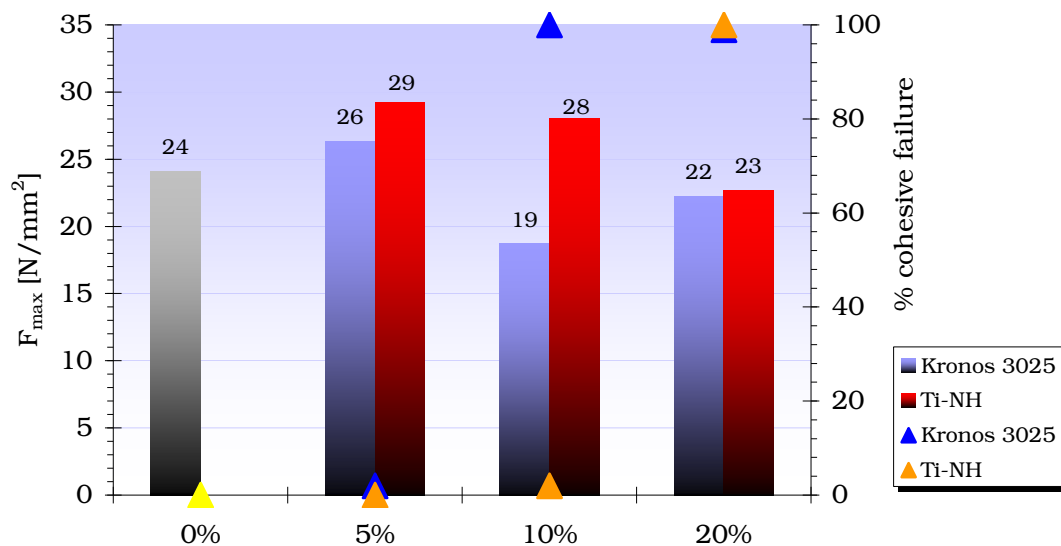
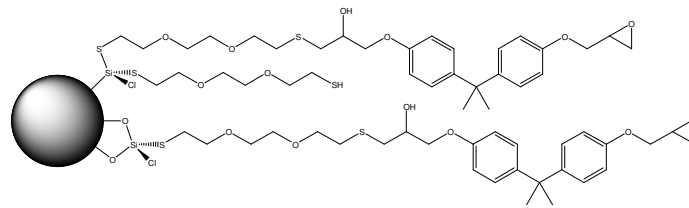


Abb. Epo 10.2: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465: Vergleich unmodifizierter und aminofunktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

## 10.4.3 Funktionalisierung: Epoxidharz DER 331



Die Etablierung einer Epoxyfunktionalisierung auf der Oberfläche der Füllstoffpartikel geht mit einer Zunahme der Zugscherfestigkeit in Relation zu Klebungen auf Basis un behandelter Partikel einher. Ein Vergleich zu den Beobachtungen im Fall einer Mercapto- bzw. Aminofunktionalisierung zeigt allerdings eine geringere Ausprägung dieses Effektes bei mittleren Füllgraden auf. Im Gegensatz zur Mercapto- sowie Aminofunktionalisierung übt die Epoxy-modifikation keinerlei Einfluss auf die Art des Versagens einer Klebung aus.

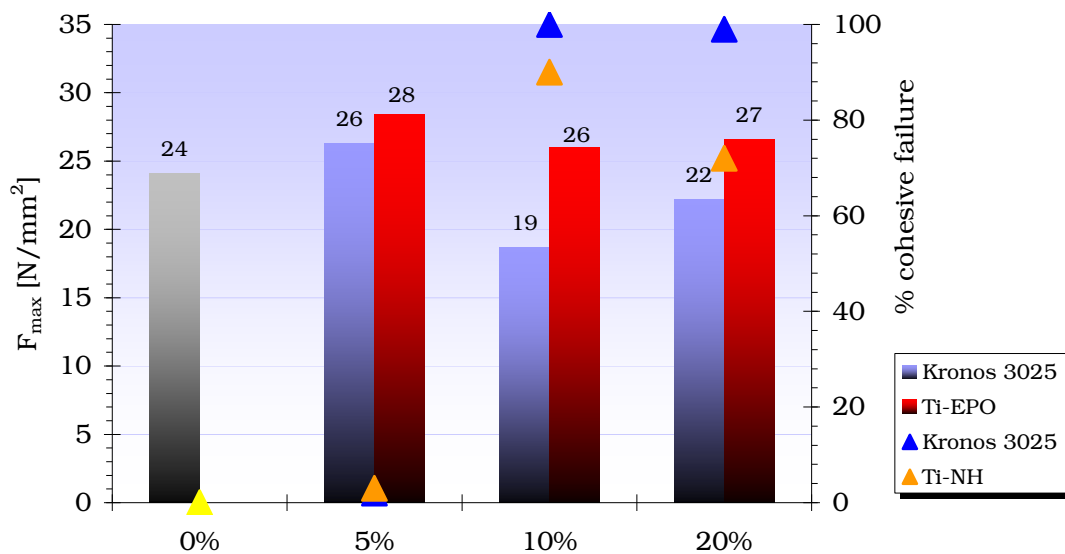


Abb. Epo 10.3: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465: Vergleich unmodifizierter und epoxyfunktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

## 10.5 Titan(IV)-oxid (Kronos 3025): Winkelschälfestigkeit

### 10.5.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Der Winkelschälversuch gemäß DIN EN 28510 dient der Ermittlung des Widerstandes von Metallklebungen gegen abschälende, senkrecht zur Klebfuge angreifender Kräfte. Diese Prüfanordnung besitzt eine hohe Sensitivität gegenüber Unterschieden im Adhäsions- und Kohäsionsverhalten von Klebschichten. Im Gegensatz zu Prüfverfahren, welche eine flächige Belastung des Prüfkörpers hervorrufen und somit komplexe Spannungsbelastungen durch Schub- und Normalspannungen induzieren, provozieren Schäl- und Spaltbelastungen vorwiegend Normalspannungen. Der relative Schälwiderstand wird als Maß für die Festigkeit und Elastizitätseigenschaften einer Klebung herangezogen und fungiert als Indikator für das Vermögen zum Abbau von Spannungsspitzen.

Im Regelfall weisen elastische Klebschichten größere Schälwiderstände auf als Varianten mit spröden Eigenschaften.

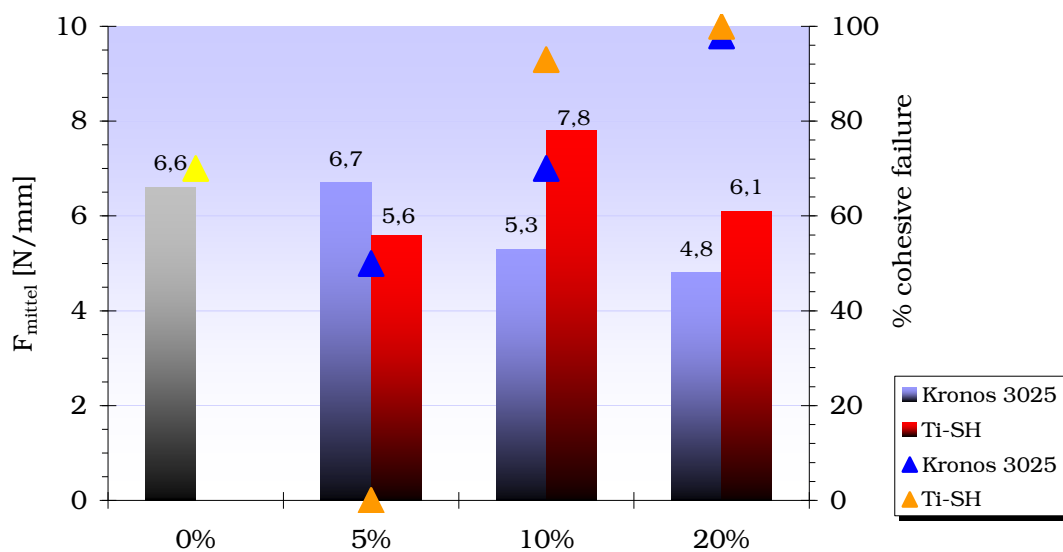


Abb. EPO 10.4: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

Die Winkelschälfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung gemäß Abschnitt 10.1 ohne Füllstoffzusatz beträgt  $6,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Nach Abschluss des Winkelschälversuches verbleibt eine Klebschicht auf etwa 70 % der Prüfkörperoberfläche.

Die Beimengung unbehandelter Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidbasis übt bei kleinen Füllgraden (5 %) keinen signifikanten Einfluss auf die Winkelschälfestigkeit aus, führt dennoch zu einer verstärkten Ausprägung des kohäsiven Bruchverhaltens. Eine weitere Erhöhung des Füll-

grades wird von einer Degression der Winkelschälfestigkeit begleitet, welche wiederum mit einer Zunahme des kohäsiven Charakters des Bruchverhaltens einhergeht.

Infolge des ideal-elastischen Verhaltens der oxidischen Füllstoffpartikel ist ein steigender Füllstoffgrad an eine Reduktion der Dämpfungseigenschaften einer Klebschicht gekoppelt. Die zunehmende Einschränkung der Fähigkeit zur Energiedissipation manifestiert sich in einer abnehmenden Beständigkeit gegenüber Rissfortpflanzung. Dieser Effekt erfährt durch die in Relation zum Klebschichtvolumen wachsende Phasengrenzfläche zwischen Füllstoff und polymerer Matrix, welche im Fall unmodifizierter Partikel durch schwache Wechselwirkungen geprägt ist, weitere Verstärkung.

Klebungen auf Basis mercaptofunktionalisierter Füllstoffpartikel zeigen im Vergleich zur unmodifizierten Variante eine vollkommen abweichende Abhängigkeit der Winkelschälfestigkeit vom Füllgrad. Der relative Schälwiderstand durchläuft ein Maximum bei mittleren Füllgraden. Der Austausch unbehandelter Füllstoffpartikel gegen die mercaptofunktionalisierte Variante geht bei einem Füllstoffanteil von 10 % mit einer Erhöhung der Winkelschälfestigkeit um ca. 50 % einher. Eine mögliche Ursache für diese Beobachtung liegt einer verstärkten Wechselwirkung der Füllstoffpartikel und Kautschukdomänen. Obgleich diese infolge ihrer chemischen Natur nicht zu einer direkten gegenseitigen Anbindung befähigt sind, gestattet die Verbrückung durch das Bisphenolharz bzw. die Duromermatrix eine Intensivierung der Interaktion zwischen diesen Bestandteilen.

Diese erlaubt eine Ausnutzung des Festigkeitsvorteils des Füllstoffs auch unter hoher mechanischer Belastung. Weiterhin resultiert möglicherweise eine verbesserte Weiterleitung und somit gleichmäßigere Verteilung von Belastungsspitzen innerhalb der Klebschicht.

Dieser Effekt tritt bei geringen Füllgraden nicht in Erscheinung und wird im Fall hoher Füllgrade durch die abnehmende Flexibilität des Systems kompensiert.

### 10.5.2 Funktionalisierung: Jeffamine T-403

Die Winkelschälfestigkeit von Klebungen auf Basis aminofunktionalisierter Füllstoffpartikel durchläuft in Analogie zu den Befunden im Fall der Mercaptofunktionalisierung bei mittleren Füllgraden ein Maximum. Allerdings zeigen die Effekte in ihrer Gesamtheit eine geringere Ausprägung. Die relative Winkelschälfestigkeit rangiert bei einem Füllgrad von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung.

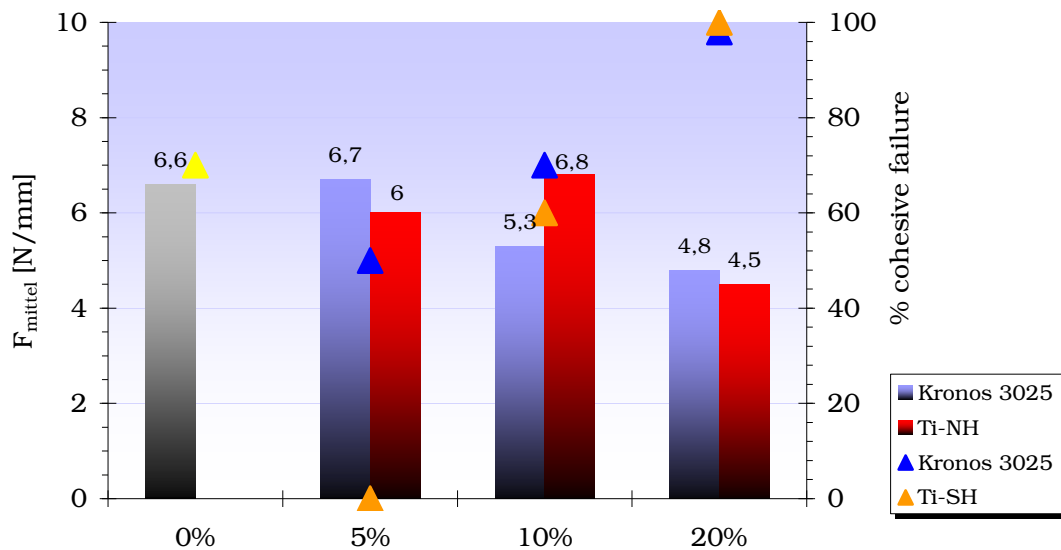


Abb. EPO 10.5: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510: Vergleich unmodifizierter und aminofunktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel



### 10.5.3 Funktionalisierung: Epoxidharz DER 331

Die Immobilisierung eines Epoxidharzes auf Bisphenolbasis auf der Füllstoffoberfläche übt im Vergleich zur unbehandelten Variante keinerlei Einfluss auf die Winkelschälfestigkeit einer Klebung aus.

Die Entwicklung des Bruchverhaltens in Abhängigkeit vom Füllgrad geht mit den Beobachtungen im Fall der Mercapto- bzw. Aminofunktionalisierung konform.

Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden gestatten keinen direkten Nachweis einer tatsächlichen kovalenten Anbindung des Epoxidharzes an die Füllstoffoberfläche, deren Existenz somit an dieser Stelle in Frage zu stellen ist.

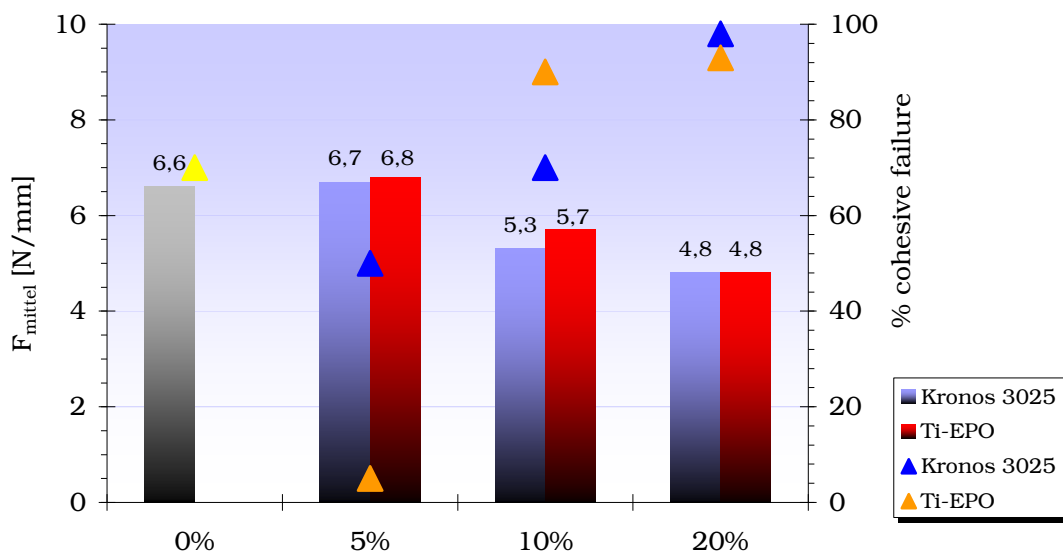


Abb. EPO 10.6: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510: Vergleich unmodifizierter und epoxy-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

## 10.6 Titan(IV)-oxid (Kronos 3025): Schlagschälfestigkeit

### 10.6.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Im Gegensatz zu Prüfverfahren, welche eine flächige Belastung des Prüfkörpers und somit komplexe Spannungsbelastungen durch Schub- und Normalspannungen hervorrufen, induzieren Schäl- und Spaltbelastungen vorwiegend Normalspannungen. Letztere forcieren ein bevorzugtes Versagen im Bereich adhäsiver Bindungen und fungieren somit als indirekte Indikatoren für die Vorgänge an der Grenze zur Fügeiteiloberfläche.

Unter schlagartigen Beanspruchungen neigen Klebschichten zu sprödem Verhalten. Ist das Zeitintervall der Lasteinwirkung kürzer bemessen als die Relaxationszeiten der polymeren Matrix, so ist die Klebschicht nicht länger befähigt, Belastungsspitzen durch plastische Verformung zu kompensieren. Die Prüfung einer Klebung unter schlagartiger Beanspruchung gestattet somit Rückschlüsse auf deren Zähigkeit. Der Erhalt zäher Eigenschaften bei tiefen Temperaturen ist von großer anwendungstechnischer Bedeutung in crash-relevanter Applikationen.

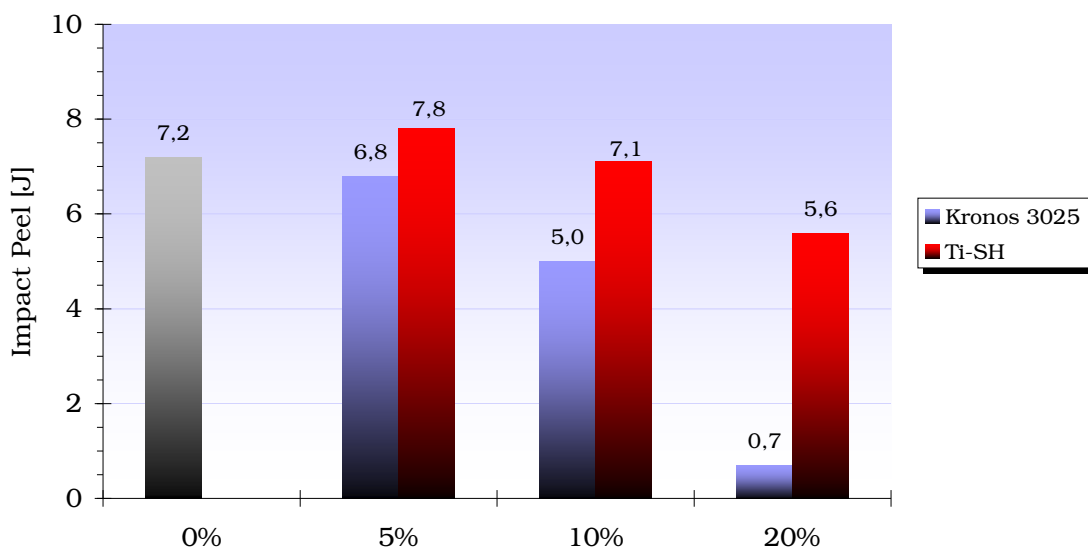


Abb. EPO 10.7: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

Die Schlagschälfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung gemäß Abschnitt 10.1 ohne Füllstoffzusatz beträgt 7,2 J.

Als Folge eines Zusatzes unmodifizierter Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidbasis ist eine Degression des Schlagschälwiderstandes mit steigendem Füllgrad zu verzeichnen.

Der Parameter der Schlagschälfestigkeit ist an die Fähigkeit der polymeren Matrix zur Energiedissipation gekoppelt. Die Gegenwart oxidischer Füllstoffpartikel, welche sich durch hohe E-Moduln auszeichnen, führt zu einer Verminderung der Dämpfungseigenschaften des Systems.

Darüber hinaus führt das Unvermögen der unbehandelten Füllstoffpartikel zur Matrixanbindung zu Störstellen in der Vernetzungscharakteristik, welche wiederum die Möglichkeit einer gleichmäßigen Verteilung von Belastungsspitzen über gesamte Matrix beeinträchtigen.

Insbesondere im Fall hoher Füllgrade wird ein deutlicher Einbruch der Schlagschälfestigkeit verzeichnet.

Ein Austausch des unbehandelten Füllstoffes durch mercaptomodifizierte Füllstoffpartikel geht mit einer Erhöhung des allgemeinen Niveaus der Schlagschälfestigkeit einher. In Analogie zu den Beobachtungen im Fall der unmodifizierten Partikel unterliegt dieser Parameter einer zunehmenden Degression mit steigendem Füllstoffgehalt. Allerdings zeigt die Abnahme beim Übergang zu hohen Füllgraden eine weitaus geringere Ausprägung.

Die kovalente Einbindung der Füllstoffpartikel führt offenbar zu einer gleichmäßigeren Verteilung von Belastungsspitzen in der polymeren Matrix. Diese Maßnahme gestattet den Erhalt zähelastischer Eigenschaften auch bei hohen Füllgraden.

### 10.6.2 Funktionalisierung: Jeffamine T-403

Die Aminofunktionalisierung der Titan(IV)-oxidpartikel führt bei einem Füllgrad von 5 % zu einer Erhöhung des Schlagschälwiderstandes um etwa 30 % bezüglich einer ungefüllten Klebung und etwa 40 % in Relation einer Klebung auf Basis der unmodifizierten Partikel.

Bei hohen Füllgraden (20 %) rangiert dieser Parameter auf dem Niveau der ungefüllten Klebung. Gegenüber einer Formulierung auf Basis un behandelter Füllstoffpartikel entspricht dieser Wert einer Zunahme der Schlagschälfestigkeit um 1000 %.

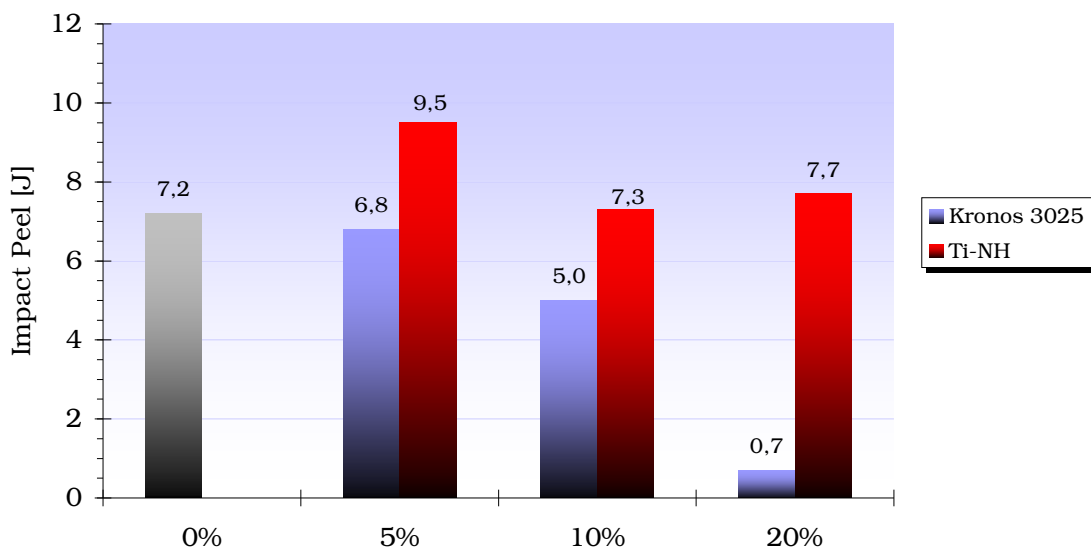


Abb. EPO 10.8: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und amino-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

Die Implementierung aminofunktionalisierter Füllstoffpartikel führt demnach zu einer Zunahme der Schlagzähigkeit bei niedrigen Füllgraden bzw. zu einem Erhalt dieses Parameters im Fall hoher Füllgrade in Relation zum ungefüllten System.

### 10.6.3 Nucleophil: Epoxidharz DER 331

Aus der Immobilisierung eines epoxy-terminierten Harzes auf der Füllstoffoberfläche resultiert im Fall einer 5 %igen Formulierung eine Erhöhung des Schlagschälwiderstandes um etwa 25 % bezüglich einer ungefüllten Klebung und etwa 30 % in Relation einer Klebung auf Basis der unmodifizierten Partikel. In Analogie zu den Befunden der Mercapto- und Aminofunktionalisierung geht ein steigender Füllstoffgehalt mit einer Abnahme der Schlagschälfestigkeit einher. Auch in diesem Fall ist die Degression bei Einsatz funktionalisierter Partikel weitaus geringer ausgeprägt als bei Formulierungen auf Grundlage der unbehandelten Partikel.

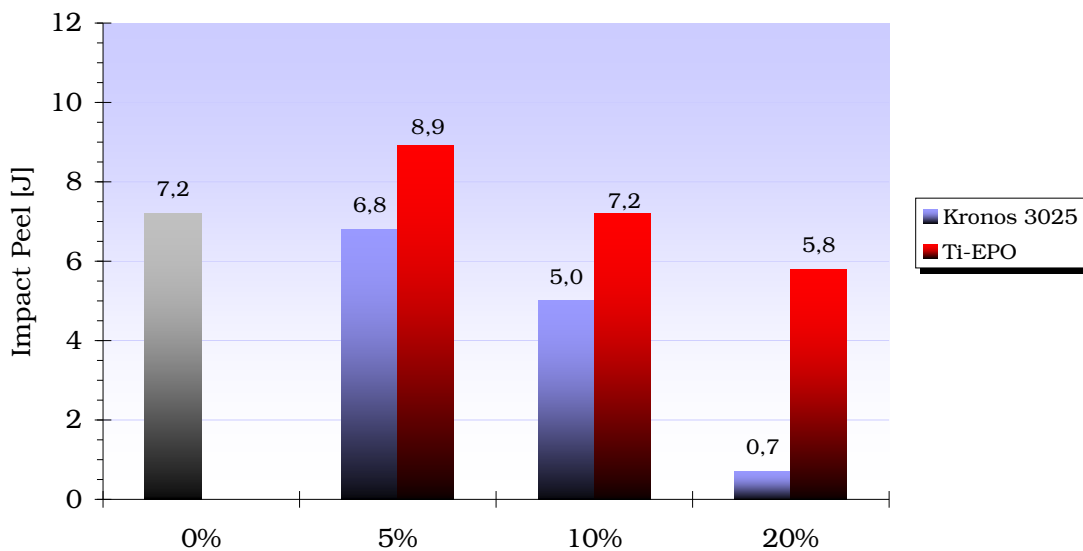


Abb. EPO 10.9: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und epoxy-funktionalisierter Titan(IV)-oxidpartikel

## 10.7 Calciumcarbonat (Socal U1): Zugscherfestigkeit

### 10.7.1 Nucleophil: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Die Zugscherfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung gemäß 10.1 ohne Füllstoffzusatz beträgt  $24 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ . Dabei wird adhäsives Versagen beobachtet.

Die Beimengung unbehandelter Füllstoffpartikeln auf Grundlage von Calciumcarbonat übt offenbar nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit der Klebschicht aus. Diese Beobachtung entspricht keinesfalls den Erwartungen, da zumindest im Fall hoher Füllgrade stärker ausgeprägte Effekte in Erscheinung treten sollten.

Die Mercaptofunktionalisierung der Füllstoffpartikel geht mit einer Abnahme der Zugscherfestigkeit mit steigendem Füllgrad einher.

Diese Beobachtung steht in deutlichem Widerspruch zu der Hypothese, dass eine Oberflächenmodifikation der Füllstoffpartikel zu einer Optimierung der Festigkeitseigenschaften einer Klebschicht beiträgt.

In Analogie zu den Beobachtungen im Fall der modifizierten Titan(IV)-oxidpartikel wird der Übergang von adhäsivem zu kohäsivem Bruchverhalten bei funktionalisierten Füllstoffen bei höheren Füllgraden vollzogen.

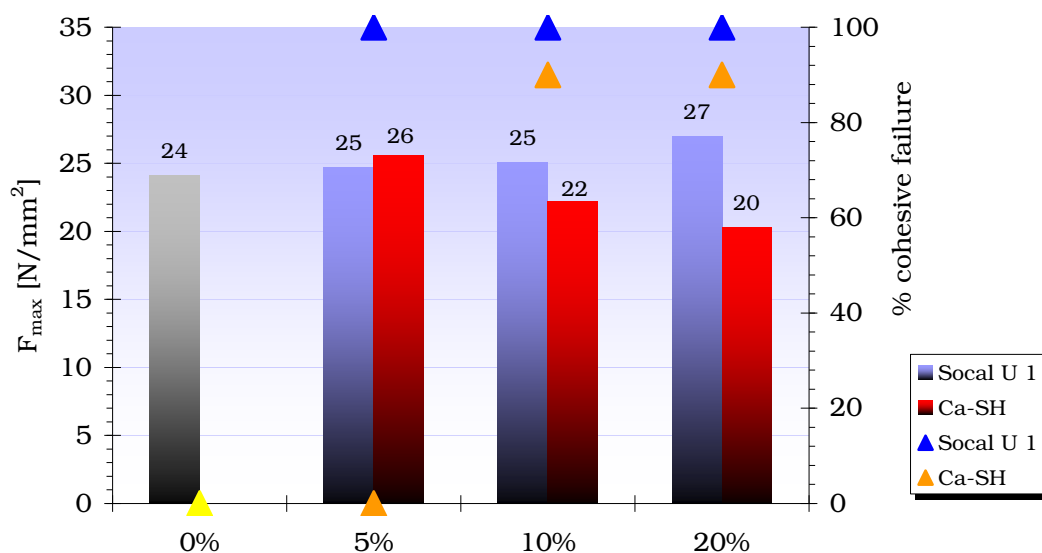


Abb. Epo 10.10: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Calciumcarbonatpartikel

## 10.7.2 Nucleophil: Jeffamine T-403

Die Aminofunktionalisierung der Kreidepartikel geht unabhängig vom Füllgrad der Formulierung mit einer Erhöhung der Zugscherfestigkeit um etwa 10 % einher.

Der Übergang von adhäsivem zu kohäsivem Versagen wird durch die Funktionalisierung zu höheren Füllgraden verschoben.

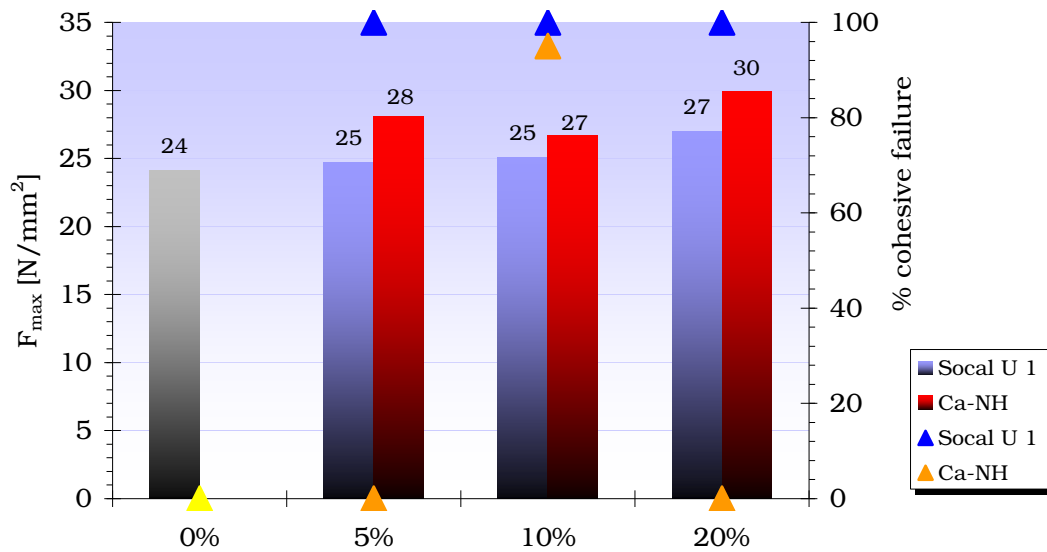


Abb. Epo 10.11: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465: Vergleich unmodifizierter und aminofunktionalisierter Calciumcarbonatpartikel

## 10.8 Calciumcarbonat (Socal U1): Winkelschälfestigkeit

### 10.8.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Die Winkelschälfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung gemäß Abschnitt 10.1 ohne Füllstoffzusatz beträgt  $6,6 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Nach Abschluss des Winkelschälversuches verbleibt eine Klebschicht auf etwa 70 % der Prüfkörperoberfläche.

Die Beimengung unmodifizierter Füllstoffpartikel auf Calciumcarbonatbasis geht mit einer stetigen Abnahme der Winkelschälfestigkeit bis auf 60 % des Ursprungswertes im Fall einer 20 %-igen Formulierung einher.

Durch die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol kann die Winkelschälfestigkeit bis hin zu Füllgraden von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung gehalten werden. Allerdings gestattet die Mercaptofunktionalisierung in diesem System keine Verbesserung der Winkelschälfestigkeit in Relation zur ungefüllten Formulierung.

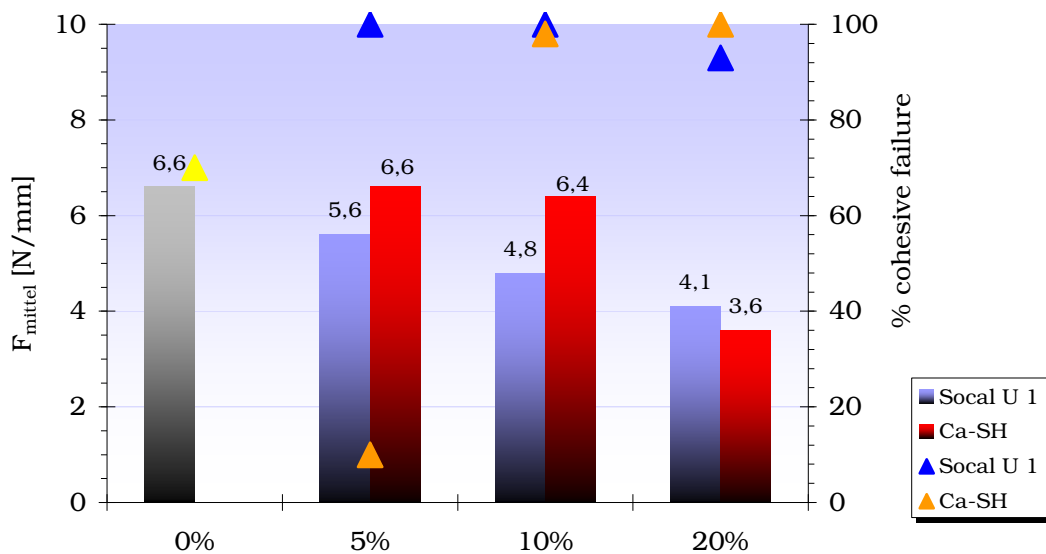


Abb. EPO 10.12: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Calciumcarbonatpartikel

### 10.8.2 Funktionalisierung: Jeffamine T-403

Der Austausch un behandelter Kreidepartikel gegen die aminomodifizierte Variante führt zu einer deutlichen Zunahme der Winkelschälfestigkeit insbesondere bei mittleren und hohen Füllgraden. Bei einem Füllgrad von 20 % konnte eine Erhöhung dieses Prüfparameters um 20 % bezüglich des ungefüllten Systems bzw. um 90 % in Relation zum un behandelten Füllstoff erzielt werden.

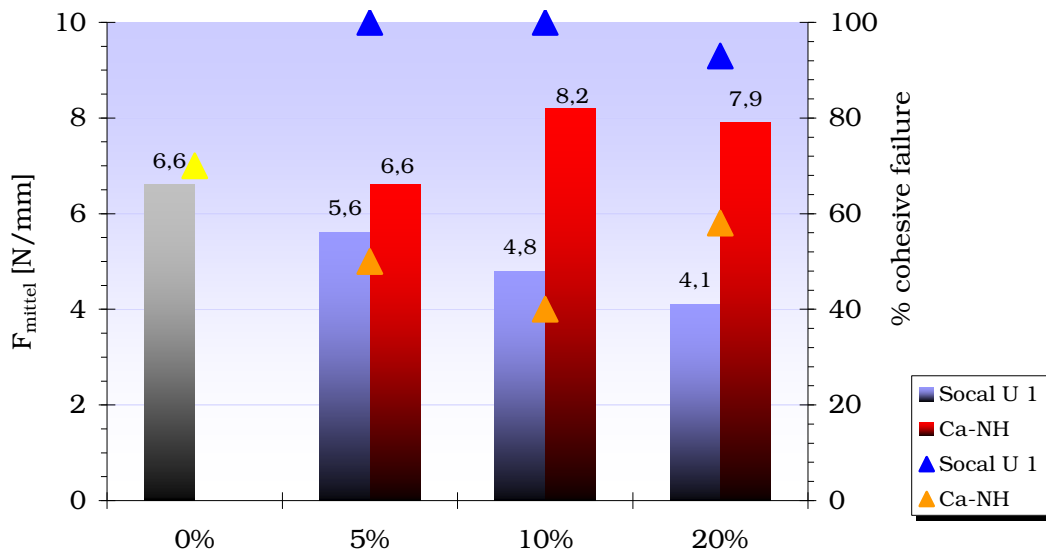


Abb. EPO 10.13: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510: Vergleich unmodifizierter und amino-funktionalisierter Calciumcarbonatpartikel



## 10.9 Calciumcarbonat (Socal U1): Schlagschälfestigkeit

### 10.9.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Die Schlagschälfestigkeit einer Klebung auf Basis der Modellformulierung ohne Füllstoffzusatz gemäß Abschnitt 10.1 beträgt 7,2 J.

Der Zusatz unbehandelter Füllstoffpartikel auf Kreidebasis führt unabhängig vom Füllgrad zu einer extremen Abnahme der Schlagschälfestigkeit um etwa den Faktor sieben.

Die Substitution der unbehandelten Partikel durch mercaptofunktionalisierte Partikel geht mit einer leichten Zunahme der Schlagschälfestigkeit im Fall geringer Füllgrade und einer Degression dieses Prüfparameters bei weiter anwachsendem Füllgrad einher.

Aufgrund der Beobachtung, dass sich Klebstoffformulierungen auf Basis des Produktes Ca-SH durch extrem kurze Topfzeiten auszeichnen, wurde dieses einer erneuten sorgfältigen Trocknung im Hochvakuum unterzogen, um den Gehalt an physisorbiertem Funktionalisierungsreagenz möglichst einzuschränken. Im Rahmen einer zweiten Versuchssequenz auf Grundlage der im Hochvakuum getrockneten Partikel konnten die vorliegenden Resultate reproduziert werden.

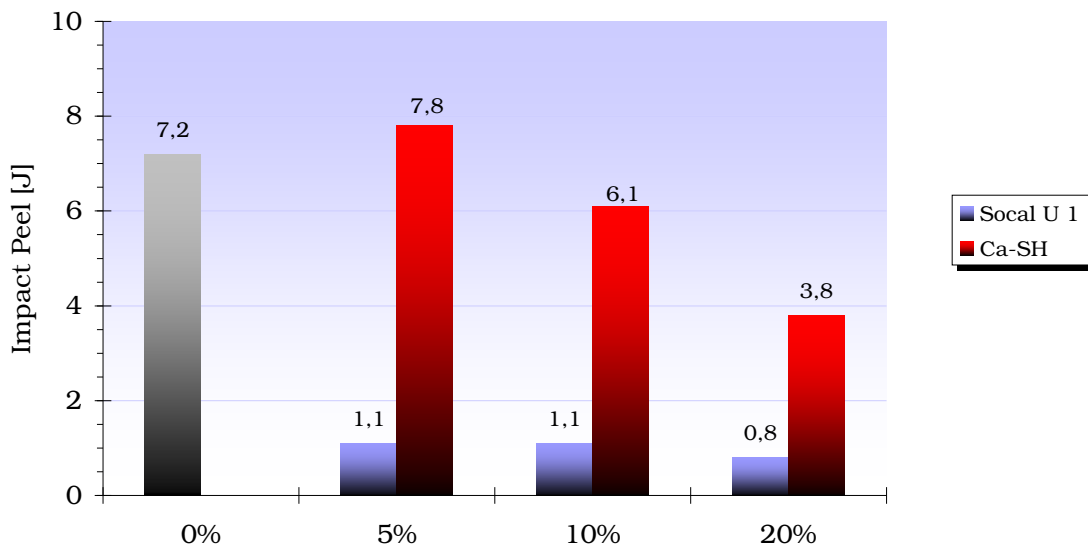


Abb. EPO 10.14: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Calciumcarbonatpartikel

### 10.9.2 Funktionalisierung: Jeffamine T-403

Im Gegensatz zu den Befunden im Fall der Mercaptomodifikation übt die Oberflächenmodifikation der Füllstoffpartikel durch Jeffamine T-403 keinerlei Einfluss auf die Schlagschälfestigkeit aus.

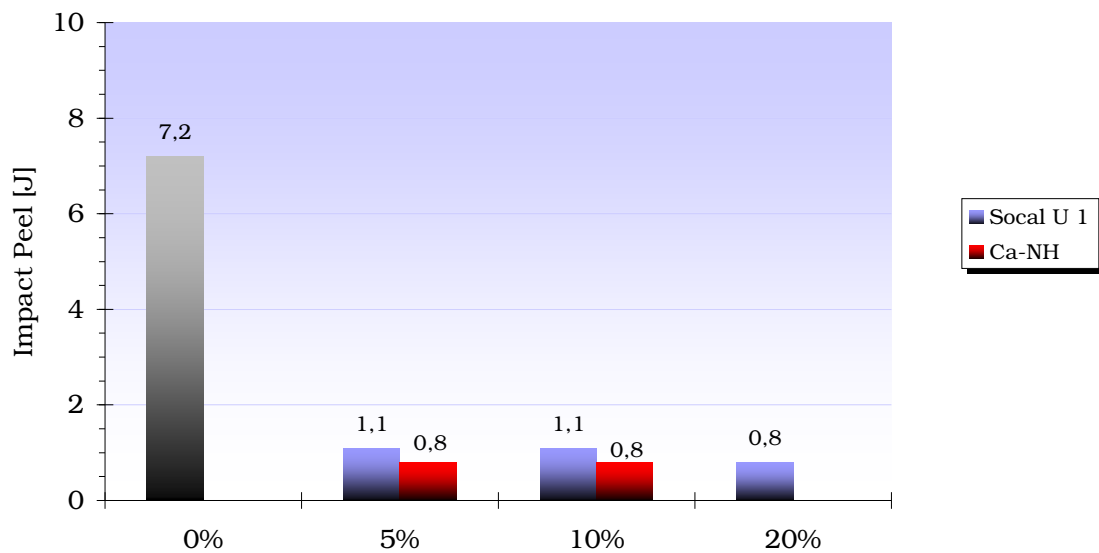


Abb. EPO 10.15: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und amino-funktionalisierter Calciumcarbonatpartikel

## 10.10 Calciumcarbonat (Socal U1): Temperaturabhängigkeit der Schlagschälfestigkeit

### 10.10.1 Funktionalisierung: 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol

Die Schlagschälfestigkeit bei tiefen Temperaturen fungiert als Indikator für die Zähigkeit und Tieftemperaturflexibilität eines Klebstoffs und ist für eine Vielzahl crash-relevanter Applikationen, wie beispielsweise dem Flugzeugbau, von großer Bedeutung.

Die vorliegende Versuchsequenz basiert auf einem funktionalisierten Produkt, welches einer intensiven Trocknungsprozedur im Hochvakuum unterzogen wurde, um den Einfluss von physisorbiertem Funktionalisierungsreagenz auf die Vernetzungscharakteristik zu minimieren.

Abb. EPO 10.16 zeigt die Schlagschälfestigkeit in Abhängigkeit vom Füllgrad bei einer Raumtemperatur. In Analogie zu den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Beobachtungen führt die Oberflächenmodifikation zu einer deutlichen Verbesserung des Schlagschälwiderstandes in Relation zu einer ungefüllten Klebung sowie insbesondere zu Klebungen auf Grundlage unbehandelte Füllstoffe.

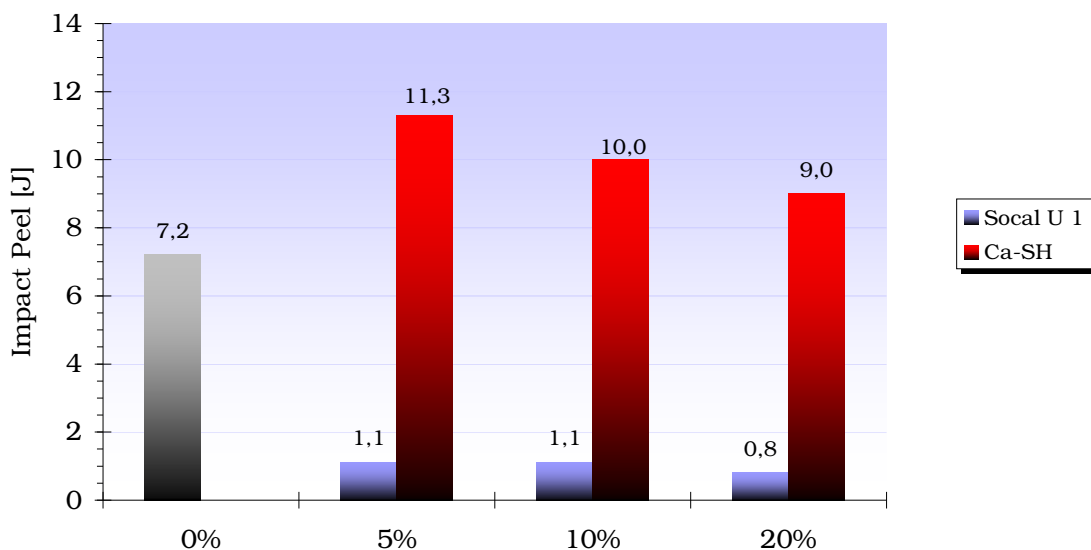


Abb. EPO 10.16: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Kreidepartikel bei Raumtemperatur

In Abb. EPO 10.17 erfolgt eine Darstellung des Schlagschälwiderstandes in Abhängigkeit vom Füllgrad bei einer Temperatur von -20 °C. Auch in diesem Fall führt die Mercaptofunktionalisierung zu einer erheblichen Verbesserung des Prüfparameters gegenüber einer ungefüllten Formulierung und insbesondere gegenüber Klebungen auf Basis unbehandelte Füllstoffe.

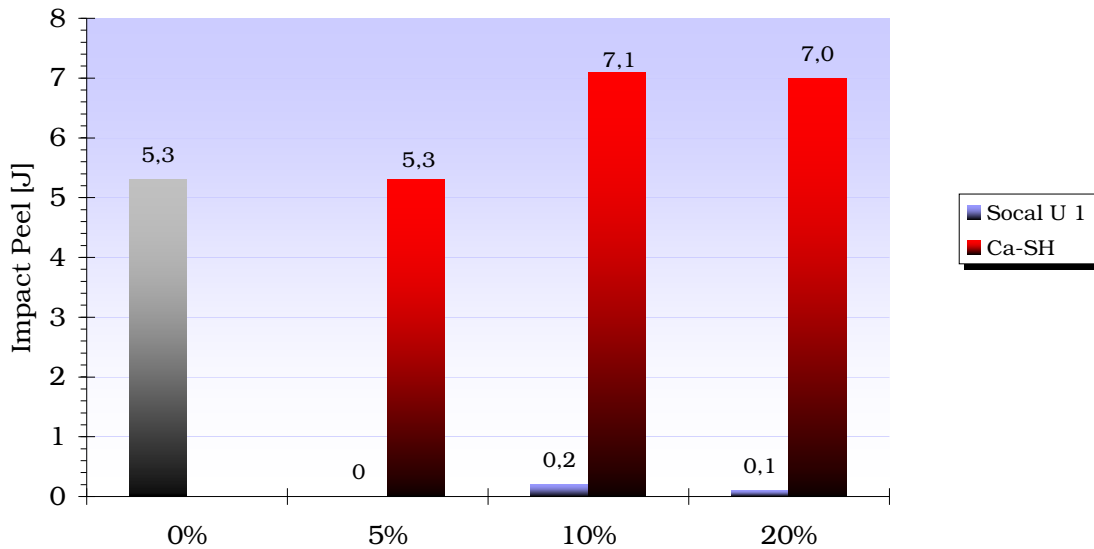


Abb. EPO 10.17: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343: Vergleich unmodifizierter und mercapto-funktionalisierter Kreidepartikel bei einer Temperatur von -20 °C

Abb. EPO 10.18 liefert einen Überblick über die Schlagschälfestigkeit von Klebungen auf Basis mercaptofunktionalisierter Kreidepartikel in Abhängigkeit von Temperatur und Füllgrad.

Während ein steigender Füllgrad bei Raumtemperatur mit einer Degression des Prüfparameters einhergeht, führt ein solcher bei Temperaturen von -20 °C und -40 °C zu einer Zunahme der Schlagschälfestigkeit.

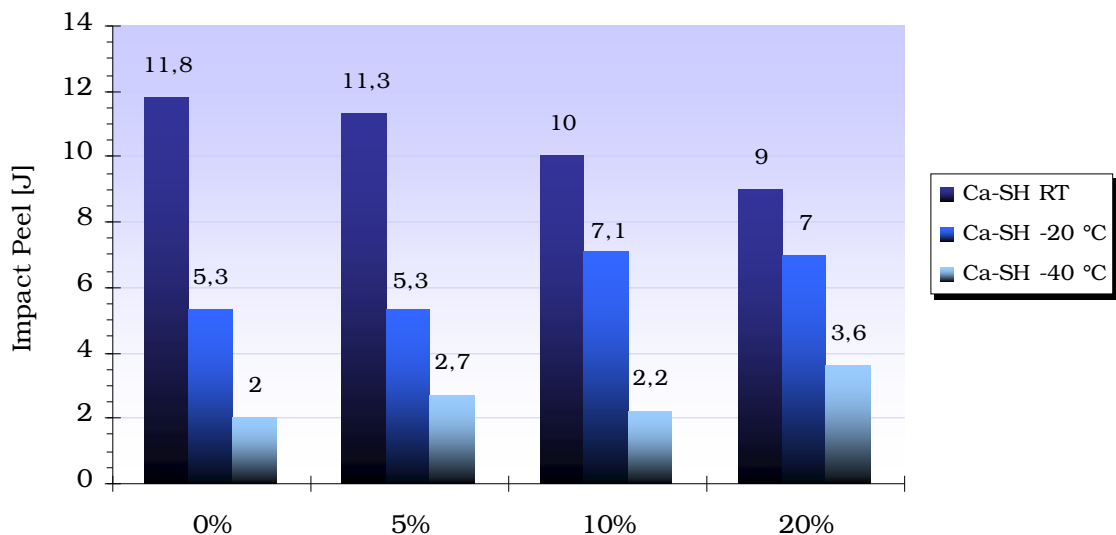


Abb. EPO 10.18: Schlagschälfestigkeit gemäß DIN EN ISO 11343 von mercapto-funktionalisierten Kreidepartikeln bei einer Temperaturen von 20 °C, -20 °C und -40 °C

## 10.11 Calciumcarbonat (Socal U1): Blindversuch ohne Kupplungsreagenz

### 10.11.1 Funktionalisierung: Jeffamine T-403

Die vorliegende Versuchsequenz soll die Frage beleuchten, ob die beobachteten Effekte tatsächlich aus einer kovalenten Füllstoffanbindung hervorgehen, oder vielmehr auf eine Beeinflussung der Vernetzungscharakteristik der Klebschichten infolge der Gegenwart von überschüssigem, lediglich physisorbierten Funktionalisierungsreagenz zurückzuführen sind.

Zu diesem Zweck erfolgte die Darstellung eines Blindproduktes durch Nachstellung der Reaktionssequenz zur Darstellung von Produkt Ca-NH unter unter Auslassung des Umsetzungsschrittes mit Silicium(IV)-chlorid.

Abb. EPO 10.19 zeigt die Zugscherfestigkeit des Blindproduktes ohne Kupplungsreagenz in Relation zu Produkt Ca-SH. Offenbar sind die zuvor im Fall von Produkt Ca-SH beobachteten Effekte auch durch Erhöhung des Triaminanteils in der Matrix erzielbar. Vor diesem Hintergrund ist die tatsächliche Existenz einer kovalenten Anbindung des Triamins an die Füllstoffoberfläche bei Produkt Ca-SH in Frage zu stellen.

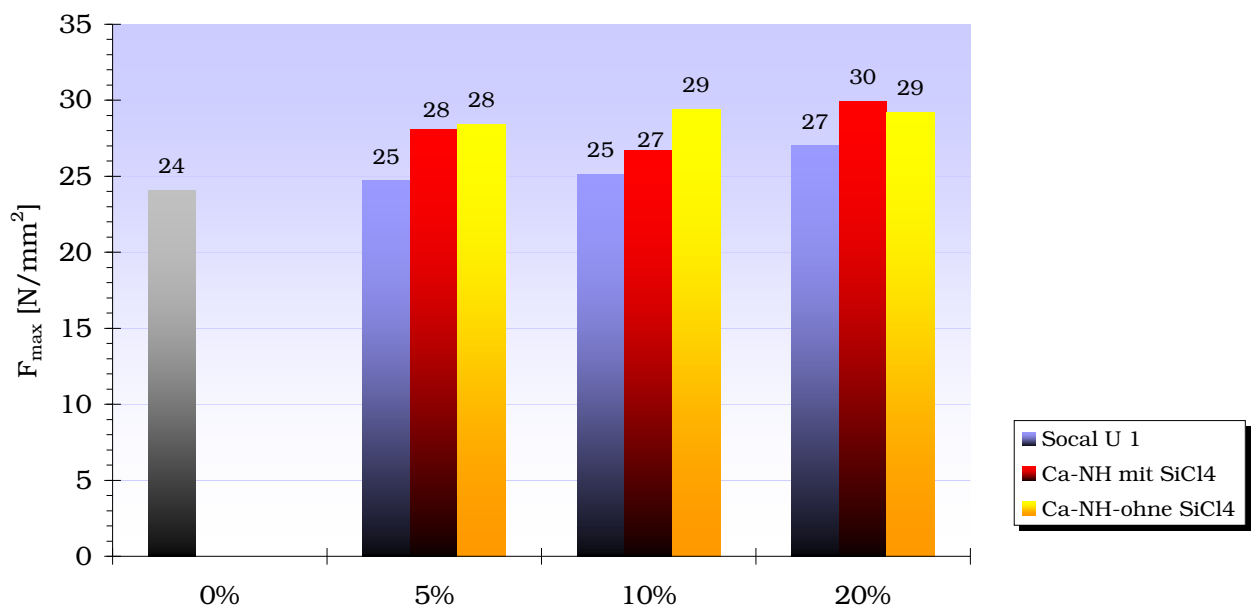


Abb. EPO 10.19: Zugscherfestigkeit gemäß DIN EN 1465 in Gegenwart sowie in Abwesenheit des Kupplungsreagenzes Silicium(VI)-chlorid

In Abb. EPO 10.20 erfolgt eine Gegenüberstellung des Schälwiderstandes von Klebungen auf Basis von Füllstoffen mit Reaktivanbindung und Füllstoffen ohne Reaktivanbindung des Tri-

mins. In diesem Fall kommt der Vorteil der kovalenten Anbindung erst bei höheren Füllgraden zum Tragen.

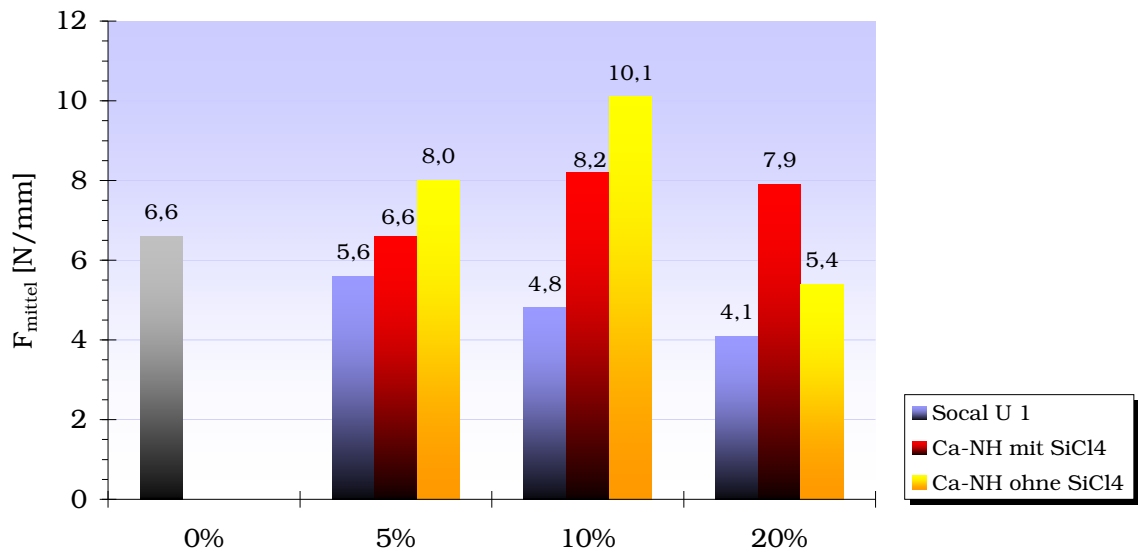


Abb. Epo 10.20: Winkelschälfestigkeit gemäß DIN EN 28510 in Gegenwart sowie in Abwesenheit des Kupplungsreagenzes Silicium(VI)-chlorid

# 11 Zusammenfassung

## 11.1 Füllstoff: Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025)

Abb. EPO 11.1 zeigt die prozentuale Zunahme eines Prüfparameters infolge der Oberflächenfunktionalisierung im Vergleich zu einer Klebung aus Basis unmodifizierter Partikel.

Die Immobilisierung mercapto- sowie aminoterminierter Reagenzien auf der Oberfläche der Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidpartikelbasis führt im Wesentlichen zu identischen Resultaten. Es resultiert eine leichte Erhöhung der Zugscherfestigkeit bei kleinen und mittleren Füllgraden gegenüber der ungefüllten Referenzformulierung sowie der Klebungen auf Grundlage der nicht modifizierten Füllstoffe. Damit einhergehend wird eine Verschiebung des kohäsiven Bruchverhaltens zu höheren Füllgraden verzeichnet.

Während die Winkelschälfestigkeit im Fall unbehandelter Füllstoffe mit steigendem Füllgrad einer nahezu linearen Degression unterliegt, durchläuft dieser Parameter im Fall einer Mercapto- bzw. Aminofunktionalisierung bei einem Füllgrad von 20 % ein Maximum.

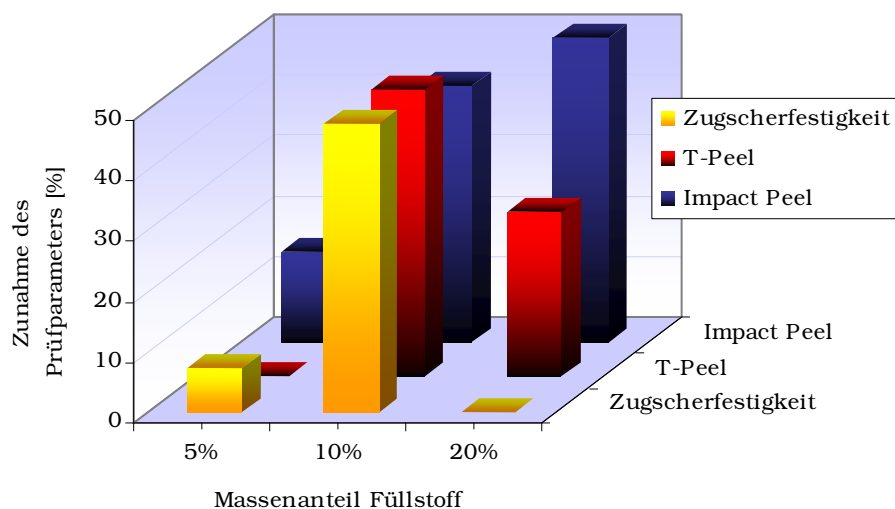


Abb. EPO 11.1: Prozentuale Zunahme der Prüfparameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie Schlagschälfestigkeit in Relation zu unbehandelten Partikeln für Produkt Ti-SH

Als Folge eines Zusatzes unmodifizierter Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidbasis wird eine Abnahme der Schlagschälfestigkeit mit steigendem Füllgrad registriert. Durch die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol kann die Winkelschälfestigkeit bis hin zu Füllgraden von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung gehalten werden.

Die Aminofunktionalisierung der Titan(IV)-oxidpartikel führt bei einem Füllgrad von 5 % zu einer Erhöhung des Schlagschälwiderstandes um etwa 30 % bezüglich einer ungefüllten Klebung und etwa 40 % in Relation einer Klebung auf Basis der unmodifizierten Partikel. Bei hohen Füllgraden (20 %) rangiert dieser Parameter auf dem Niveau der ungefüllten Klebung. Gegenüber einer Formulierung auf Basis un behandelter Füllstoffpartikel entspricht dieser Wert einer Zunahme der Schlagschälfestigkeit um 1000 %.

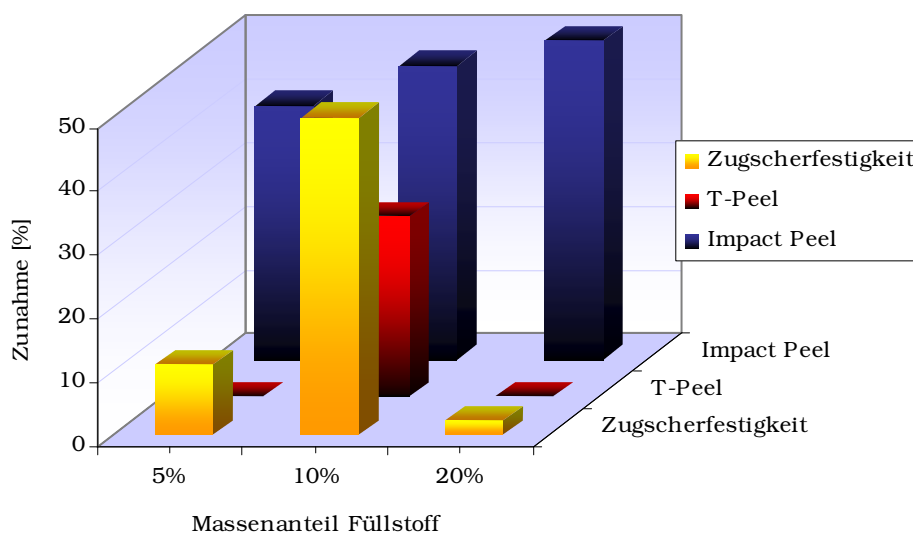


Abb. EPO 11.2: Prozentuale Zunahme der Prüfparameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie Schlagschälfestigkeit in Relation zu un behandelten Partikeln für Produkt Ti-NH

Die Epoxyfunktionalisierung der Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidbasis erzeugt analoge Effekte im Fall der Zugscherfestigkeit und Schlagschälfestigkeit, übt allerdings keinerlei Einfluss auf den Parameter der Winkelschälfestigkeit aus.

Die Beimengung un behandelter Füllstoffpartikel auf Grundlage von Calciumcarbonat übt offenbar nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit der Klebschicht aus.

Die Aminofunktionalisierung der Kreidepartikel geht unabhängig vom Füllgrad der Formulierung mit einer Erhöhung der Zugscherfestigkeit um etwa 10 % einher, während eine Mercaptofunktionfunktionalisierung keinen Einfluss auf diesen Parameter ausübt.

Die Beimengung unmodifizierter Kreidepartikel geht mit einer stetigen Abnahme der Winkelschälfestigkeit bis auf 60 % des Ursprungswertes im Fall einer 20 %igen Formulierung einher.



Durch die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol kann die Winkelschälfestigkeit bis hin zu Füllgraden von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung gehalten werden. Der Austausch unbehandelter Kreidepartikel gegen die aminomodifizierte Variante führt zu einer deutlichen Zunahme der Winkelschälfestigkeit insbesondere bei mittleren und hohen Füllgraden. Bei einem Füllgrad von 20 % wurde eine Erhöhung dieses Prüfparameters um 20 % bezüglich des ungefüllten Systems bzw. um 90 % in Relation zum unbehandelten Füllstoff registriert.

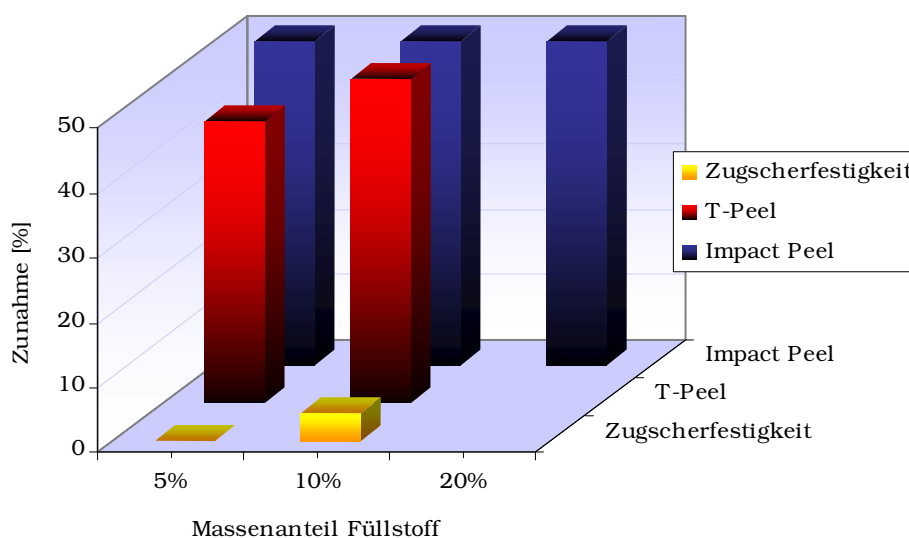


Abb. EPO 11.3: Prozentuale Zunahme der Prüfparameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie Schlagschälfestigkeit in Relation zu unbehandelten Partikeln für Produkt Ca-SH

Der Zusatz unbehandelter Kreidepartikel führt unabhängig vom Füllgrad zu einer extremen Abnahme der Schlagschälfestigkeit um etwa 600 %.

Die Substitution der unbehandelten Partikel durch mercaptofunktionalisierte Partikel geht mit einer leichten Zunahme der Schlagschälfestigkeit im Fall geringer Füllgrade und einer Abnahme dieses Prüfparameters bei weiter anwachsendem Füllgrad einher. Hingegen übt die Oberflächenmodifikation der Füllstoffpartikel durch Jeffamine T-403 keinerlei Einfluss auf die Schlagschälfestigkeit aus.

Die Schlagschälfestigkeit bei tiefen Temperaturen wird als Indikator für die Zähigkeit und Tief-temperaturflexibilität eines Klebstoffs herangezogen.

Bei einer Temperatur von -20 °C führt die Mercaptofunktionalisierung der Kreidepartikel zu einer erheblichen Verbesserung dieses Prüfparameters gegenüber einer ungefüllten Formulierung und insbesondere gegenüber Klebungen auf Basis unbehandelter Füllstoffe.

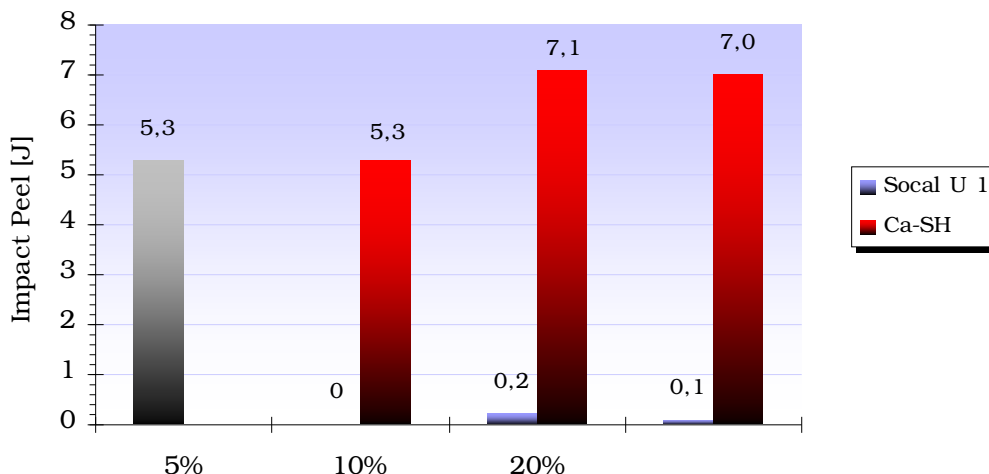


Abb. EPO 11.3: Schlägschälfestigkeit des Produktes ca-SH bei einer Temperatur von -20 °C

Die Darstellung eines Blindproduktes durch Nachstellung der Reaktionssequenz zur Synthese von Produkt Ca-NH unter Auslassung des Umsetzungsschrittes mit Silicium(IV)-chlorid sollte Aufschluss geben hinsichtlich der Fragestellung, ob die beobachteten Effekte tatsächlich aus einer kovalenten Füllstoffanbindung hervorgehen, oder vielmehr auf eine Beeinflussung der Vernetzungscharakteristik der Klebschichten infolge von überschüssigem, lediglich physisorbierten Funktionalisierungsreagenz zurückzuführen sind. Tatsächlich zeigen Klebungen auf Basis des Blindproduktes ähnliche Zugscherfestigkeiten wie Kreidepartikel, welche unter Einsatz von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz modifiziert wurden.

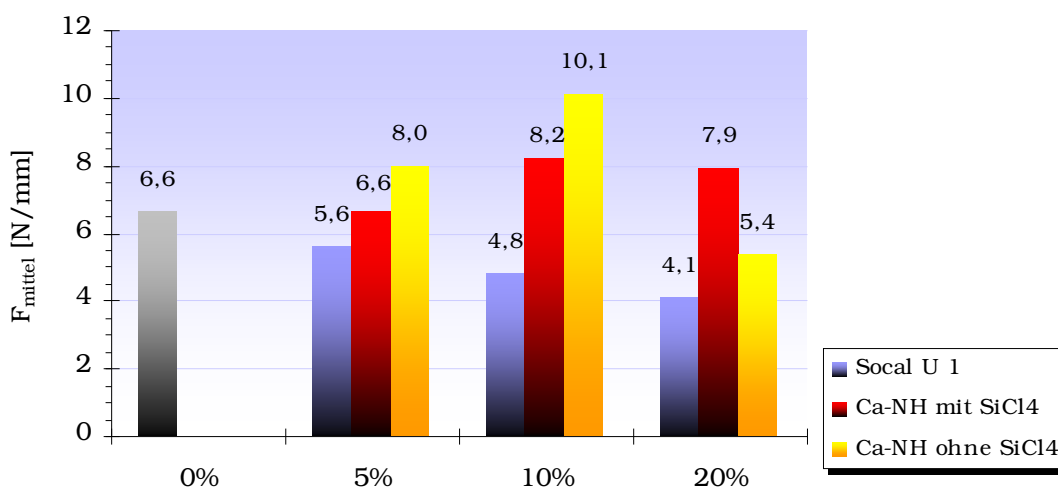


Abb. EPO 11.4: Einfluss der Reaktivanbindung auf die Schälfestigkeit des Produktes Ca-SH

Hinsichtlich der Schälfestigkeit zeigen Kreidepartikel mit Reaktivanbindung erst bei höheren Füllgraden Vorteile gegenüber der Variante ohne Reaktivanbindung.

---

Vor dem Hintergrund dieser Resultate ist die tatsächliche Existenz einer kovalenten Anbindung des Triamins an die Füllstoffoberfläche bei Produkt Ca-SH in Frage zu stellen.

# 12 Experimenteller Teil

## 12.1 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktionsführung

Da sich die in den durchgeführten Versuchen eingesetzten Reaktanden sowie die auftretenden Intermediate überwiegend durch eine hohe Instabilität gegenüber Hydrolyse auszeichnen, ist bei der Reaktionsführung ein möglichst vollständiger Wasserausschluss anzustreben. Zu diesem Zweck liegt allen Versuchsreihen eine im Folgenden beschriebene, allgemeine Arbeitsweise zugrunde:

Die verwendeten Apparaturen werden im evakuierten Zustand durch Erhitzen von an der Wandung adsorbiertem Wasser befreit und zur Beschickung mit Reaktanden nach dem Abkühlen mit Argon belüftet. Filtrationen erfolgt unter Aufrechterhaltung der Inertgasatmosphäre über Schlenkfritten (P 4), welche zuvor dem oben erläuterten Trocknungsvorgang unterzogen wurden. Die erhaltenen Produkte werden unter Inertgasatmosphäre in eine Argon – Glove – Box überführt und dort verwahrt.

## 12.2 Experimente zu Kapitel 8

### 12.2.1 Funktionalisierung mit n-Octanol via Silicium(IV)-chlorid

2 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 20 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und der Füllstoff für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 20 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin sowie 3 mL abs. n-Octanol in der genannten Reihenfolge im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand

wurde in der genannten Reihenfolge sechsmal mit 10 mL abs. DCM und viermal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 12.2.1 Funktionalisierung mit Triethoxyoctylsilan

2 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 20 mL abs. Toluol, 2 mL Eisessig (98 % ig) und 4 mL Triethoxyoctylsilan im Inertgasgegenstrom versetzt.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre bei 80 °C gerührt.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde in der genannten Reihenfolge viermal mit 10 mL abs. Toluol und sechsmal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 12.2.3 Aktivierung durch Säuren und Basen

#### *Aktivierung durch konz. Schwefelsäure*

25 g des umzusetzenden Oxids wurden in 10 mL konz. Schwefelsäure suspendiert und für die Dauer von 1 h gerührt. Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des Feststoffs über eine Glastiegelfritte (Po. 4). Der Feststoff wurde zunächst mit dest. Wasser bis Erreichen der Neutralität gewaschen. Zum Beschleunigen des Trocknungsvorgangs wurde nachfolgend viermal mit THF gewaschen. Das auf diese Weise vorbehandelte Oxid wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum getrocknet und im Anschluss unverzüglich umgesetzt.

#### *Aktivierung durch konz. Salzsäure*

Die Aktivierung des Oxids mit konz. Salzsäure erfolgt in Analogie zu 10.2.3.

#### *Aktivierung durch konz. Salpetersäure*

Die Aktivierung des Oxids mit konz. Salpetersäure erfolgt in Analogie zu 10.2.3.

#### *Aktivierung durch Natronlauge (w (NaOH) = 30 %)*

Die Aktivierung des Oxids mit Natronlauge (w (NaOH) = 30 %) erfolgt in Analogie zu 10.2.3.

### 12.2.4 Aktivierung durch Ultraschall

Die Reaktionsführung des vorliegenden Versuches erfolgte in Analogie zu der Darstellung gemäß 10.2.1. Parallel zur Aktivierung der Oberfläche mit  $\text{SiCl}_4$  sowie zur nachfolgenden Immobilisierung von n-Octanol erfolgte eine Behandlung durch Ultraschall (320W, 35 kHz).

### 12.2.5 Reaktionskaskade

10 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 100 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das  $\text{SiCl}_4$  im Vakuum entfernt und der Füllstoff für die Dauer von 1 h im Vakuum getrocknet.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurden ca. 2 g an Füllstoff unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen in eine zweite Reaktionsapparatur überführt und mit 20 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin und 3 mL n-Octanol versetzt. Die Suspension wurde für 12 h am Rückfluss gekocht und nachfolgend gemäß 10.2.1 aufgearbeitet.

Der verbliebene Füllstoff wurde auf eine Schlenkfritte überführt und mit dest. Wasser neutral gewaschen. Nachfolgend wurde zweimal mit abs. THF und dreimal mit abs. DCM gewaschen und für die Dauer von 4 h im Vakuum getrocknet.

Der trockene Füllstoff wurde mit 80 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für 12 h unter Inertgasbedingungen refluxiert.

Das weitere Verfahren entspricht der Darstellung in 10.2.1.

### 12.2.6 Partielle Hydrolyse des Silicium(IV)-chlorids

2 g des zu funktionalisierenden Materials wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden im Inertgasgegenstrom mit 20 mL abs. THF und 0,2 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für die Dauer von 10 min gerührt. Nachfolgend wurde tropfenweise unter starkem Rühren mit 1 eq bzw. 5 eq (bzgl. der Stoffmenge an  $\text{SiCl}_4$ ) dest. Wasser versetzt. Die Suspension wurde für 12 h gerührt.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde das Lösungsmittel und das Chlorsiloxangemisch im Vakuum entfernt und der Füllstoff für die Dauer von 30 Minuten im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 20 mL abs. THF, 5 mL Triethylamin sowie 3 mL abs. n-Octanol in der genannten Reihenfolge im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde in der genannten Reihenfolge sechsmal mit 10 mL abs. DCM und viermal mit 10 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum getrocknet. Zur vollständigen Entfernung des Nucleophils wurde nachfolgend für 4 h im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) getrocknet.

### 12.2.7 Gasphasensynthese

Die Umsetzung mit  $\text{SiCl}_4$  in der Gasphase erfolgt in einem Reaktor gemäß Einleitung, Abb. 3.10. Die Apparatur besteht aus einem vertikal angeordneten Reaktionsrohr, welches mittels eines Röhrenofens beheizt wird. Die Zuführung des Eduktes aus einem oberhalb der Reaktionszone angeordneten Vorratsbehältnis erfolgt unter Einsatz einer Förderschnecke, wobei die Regelung der Umdrehungszahl der Schnecke die gezielte Abgabe einer definierten Menge an Edukt pro Zeiteinheit gestattet. Das die Reaktionszone in vertikaler Richtung passierende Edukt wird im Gegenstromprinzip mit  $\text{SiCl}_4$  im Argonträgergas in Kontakt gebracht und auf diese Weise mit reaktiven Si-Cl-Gruppen ausgestattet. Die Temperierung des  $\text{SiCl}_4$ -Vorratsgefäßes ermöglicht die Einstellung des Dampfdruckes und somit die Regulierung des Stoffmengenanteils an  $\text{SiCl}_4$  in der Gasphase.

Das umgesetzte Material wird in einem am unteren Ende des Reaktionsrohres angeordneten Schlenkkolben aufgefangen und steht unverzüglich zur weiteren Umsetzung zur Verfügung.

---

*Parameter Gasphasenreaktion I: Variation der Temperatur des Silicium(IV)-chlorids*

$m(\text{Edukt})$	= 20 g
$\vartheta(\text{Reaktor})$	= 200 °C
Volumenstrom (Argon)	= 10 L/h
$\vartheta(\text{SiCl}_4)$	= 23 °C, 40 °C, 60 °C
$\tau(\text{Füllstoff})$	= ca. 1 s

*Parameter Gasphasenreaktion II: Variation der Reaktortemperatur*

$m(\text{Edukt})$	= 20 g
$\vartheta(\text{Reaktor})$	= 58 °C, 110 °C, 150 °C, 250 °C
Volumenstrom (Argon)	= 10 L/h
$\vartheta(\text{SiCl}_4)$	= 23 °C
$\tau(\text{Füllstoff})$	= ca. 1 s



## 12.3 Experimente zu Kapitel 9

### 12.3.1 Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol via Silicium(IV)-chlorid

30 g der Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025) bzw. der Kreidepartikel (Socal U1) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Zur Entfernung von Wasserspuren wurde 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol über eine Kolonne im Feinvakuum fraktioniert.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 250 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde der aktivierte Füllstoff über eine Schlenkfritte abgetrennt, durch dreimaliges Waschen mit abs. THF von Silicium(IV)-chloridrückständen befreit und für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 250 mL abs. THF und 10 mL 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol, welches der zuvor beschriebenen Trocknungsprozedur unterzogen wurde, im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde fünfmal mit 25 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Feinvakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

### 12.3.2 Immobilisierung von Jeffamine T-403 via Silicium(IV)-chlorid

30 g der Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025) bzw. der Kreidepartikel (Socal U1) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 250 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde der aktivierte Füllstoff über eine Schlenkfritte abgetrennt, durch dreimaliges Waschen mit abs. THF von Silicium(IV)-chloridrückständen befreit und für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 250 mL abs. THF und 30 g Jeffamine T-403 im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde fünfmal mit 25 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Feinvakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

### 12.3.3 Immobilisierung von DER 331 via Silicium(IV)-chlorid

30 g der Titan(IV)-oxidpartikel (Kronos 3025) bzw. der Kreidepartikel (Socal U1) wurden in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zur Einstellung eines definierten Wassergehaltes wurde für die Dauer von 4 h im Vakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

Zur Entfernung von Wasserspuren wurde das Epoxidharz für die Dauer einer Stunde im Feinvakuum bei 40 °C unter beständigem Rühren getrocknet.

Die trockenen Partikel wurden nachfolgend mit 250 mL  $\text{SiCl}_4$  versetzt und für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls wurde der aktivierte Füllstoff über eine Schlenkfritte abgetrennt, durch dreimaliges Waschen mit abs. THF von Silicium(IV)-chloridrückständen befreit und für die Dauer von 2 h im Vakuum getrocknet.

Anschließend erfolgte die Zugabe von 150 mL abs. THF und einer Lösung von 50 g Epoxidharz DER 331 in 100 mL abs. THF im Inertgasgegenstrom.

Die Suspension wurde für die Dauer von 12 h unter Inertgasatmosphäre refluxiert.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde fünfmal mit 25 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Feinvakuum ( $10^{-2}$  mbar) getrocknet.

# 13 Anhang

## 13.1 Resultate der Klebungen

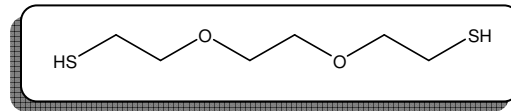
Abkürzungen:	on	oberflächennaher Bruch
	cf	cohesive failure
	af	adhesive failure

Zwick-Zugmaschine: Roell Z020

Materialprüfmaschine: TC-FR020TH.a50

## 12.1.1 Titan(IV)-oxid (Kronos 3025)

Nucleophil: 3,6-Dioxa-1,8-dithiol



Tab. EPO A.1a: Zugscherfestigkeit Ti-SH

w (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\emptyset F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\emptyset F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	26,58 26,52 25,68 27,40 25,11	0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf	26,3	27,53 29,29 27,89	0 % cf 0 % cf 0 % cf	28,2
10 %	19,20 20,43 17,03 16,41 20,52	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf 100 % cf	18,7	25,76 27,77 29,39	50 % cf, on 95 % cf 95 % cf	27,6
20 %	20,05 23,49 23,02	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	22,2	18,40 20,55 19,24	95 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	19,4

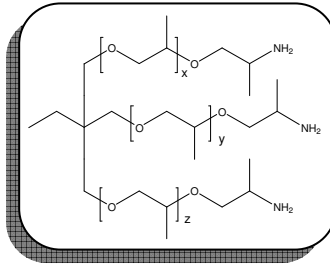
Tab. EPO A.1b: Winkelschälfestigkeit Ti-SH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	6,58 6,73	5 % cf 90 % cf, on	6,7	5,14 6,12	0 % cf 0 % cf	5,6
10 %	5,24 5,44	90 % cf, ungl. 50 % cf	5,3	7,63 8,02	100 % cf, on 85 % cf	7,8
20 %	3,93 5,65	100 % cf 100 % cf, on	4,8	6,38 5,79	100 % cf 100 % cf	6,1

Tab. EPO A.1c: Schlagschälfestigkeit Ti-SH bei RT

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ti-SH	
	Impact Peel [J]	Bem.	Impact Peel [J]	Bem.
0 %	7,2	on	-	-
5 %	6,8	on	7,8	on
10 %	5,0	on	7,1	cf
20 %	0,7	af	5,6	cf,on

Nucleophil: Jeffamine T-403



Tab. EPO A.1d: Zugscherfestigkeit Ti-NH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	26,58 26,52 25,68 27,40 25,11	0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf	26,3	28,63 29,66 29,31	0 % cf 0 % cf 0 % cf	29,2
10 %	19,20 20,43 17,03 16,41 20,52	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf 100 % cf	18,7	27,65 27,75 28,71	5 % cf 0 % cf 0 % cf	28,0
20 %	20,05 23,49 23,02	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	22,2	21,75 24,41 22,00	100 % cf 100 % cf 100 % cf	22,7

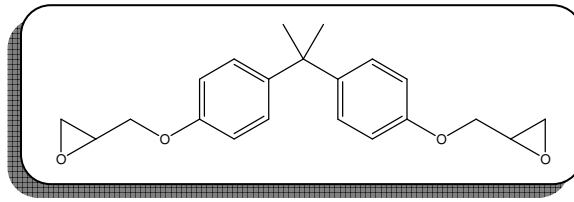
Tab. EPO A.1e: Winkelschälfestigkeit Ti-NH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	6,58 6,73	5 % cf 90 % cf, on	6,7	5,83 6,14	0 % cf 0 % cf	6,0
10 %	5,24 5,44	90 % cf, ungl. 50 % cf	5,3	6,59 6,95	30 % cf 90 % cf, on	6,8
20 %	3,93 5,65	100 % cf 100 % cf, on	4,8	4,15 4,79	100 % cf 100 % cf	4,5

Tab. EPO A.1f: Schlagschälfestigkeit Ti-NH bei RT

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ti-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	7,2	on	-	-
5 %	6,8	on	9,5	cf
10 %	5,0	on	7,3	cf,on
20 %	0,7	af	7,7	cf,on

Nucleophil: Epoxidharz DER 331



Tab. EPO A.1g: Zugscherfestigkeit Ti-EPO

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	26,58 26,52 25,68 27,40 25,11	0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf 0 % cf	26,3	28,30 28,22 28,65	0 % cf 5 % cf 5 % cf	28,4
10 %	19,20 20,43 17,03 16,41 20,52	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf 100 % cf	18,7	26,50 25,11 26,42	85 % cf, on 90 % cf, on 95 % cf, on	26,0
20 %	20,05 23,49 23,02	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	22,2	25,78 27,81 26,09	75 % cf, on 60 % cf, on 80 % cf, on	26,6

Tab. EPO A.1g: Winkelschälfestigkeit Ti-EPO

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ti-SH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	6,58 6,73	5 % cf 90 % cf, on	6,7	7,08 6,61	0 % cf 10 % cf	6,8
10 %	5,24 5,44	90 % cf, ungl. 50 % cf	5,3	5,67 5,64	95 % cf 80 % cf	5,7
20 %	3,93 5,65	100 % cf 100 % cf, on	4,8	4,78 4,79	85 % cf, on 100 % cf, on	4,8

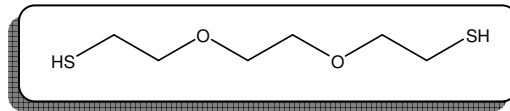


Tab. EPO A.1h: Schlagschälfestigkeit Ti-EPO bei RT

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ti-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	7,2	on	-	-
5 %	6,8	on	8,9	cf
10 %	5,0	on	7,2	cf
20 %	0,7	af	5,8	cf

## 12.1.2 Calciumcarbonat (Socal U1)

Nucleophil: 3,6-Dioxa-1,8-dithiol



Tab. EPO A.2a: Zugscherfestigkeit Ca-SH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-SH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	21,85 26,34 25,78	100 % cf 100 % cf 99 % cf	24,7	24,56 22,90 20,93	100 % cf 100 % cf 100 % cf	22,8
10 %	25,19 23,47 26,66	100 % cf, on 100 % cf, on 95 % cf, on	25,1	23,55 27,81 27,34	100 % cf 60 % cf, on 80 % cf	26,2
20 %	25,97 28,47 26,69	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	27,0	-	Topfzeit: 60 s	-

Tab. EPO A.2a-W: Zugscherfestigkeit Ca-SH nach Trocknung an Diffusionspumpe

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-SH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	21,85 26,34 25,78	100 % cf 100 % cf 99 % cf	24,7	-	0 % cf	25,6
10 %	25,19 23,47 26,66	100 % cf, on 100 % cf, on 95 % cf, on	25,1	-	90 % cf	22,2
20 %	25,97 28,47 26,69	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	27,0	-	90 % cf	20,3

Tab. EPO A.2b: Winkelschälfestigkeit Ca-SH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-SH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	5,39 5,88	100 % cf, unr 100 % cf, unr	5,6	8,05 8,03	80 % cf 40 % cf	8,0
10 %	5,05 4,56 4,71	100 % cf, unr 100 % cf, unr 100 % cf, unr	4,8	7,91 8,34 8,81	60 % cf, on 10 % cf, on 70 % cf	8,4
20 %	3,74 4,37	90 % cf, unr 95 % cf, unr	4,1	-	Topfzeit: 60 s	-

Tab. EPO A.2b-W: Winkelschälfestigkeit Ca-SH nach Trocknung an Diffusionspumpe

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-SH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	5,39 5,88	100 % cf, unr 100 % cf, unr	5,6		10 % cf	6,6
10 %	5,05 4,56 4,71	100 % cf, unr 100 % cf, unr 100 % cf, unr	4,8		100 % cf	6,4
20 %	3,74 4,37	90 % cf, unr 95 % cf, unr	4,1		100 % cf	3,6

Tab. EPO A.2c: Schlagschälfestigkeit Ca-SH bei RT

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	7,2	on	-	-
5 %	1,1	0 % cf	7,8	on
10 %	1,1	0 % cf	6,1	100 % cf
20 %	0,8	0 % cf	3,8	on

Tab. EPO A.2c-W: Schlagschälfestigkeit Ca-SH nach Trocknung an Diffusionspumpe bei RT

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	7,2	on	-	-
5 %	1,1	0 % cf	11,3	100 % cf
10 %	1,1	0 % cf	10,0	100 % cf
20 %	0,8	0 % cf	9,0	100 % cf

Tab. EPO A.2c-T: Schlagschälfestigkeit Ca-SH bei -20 °C

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	5,3	on	-	-
5 %	0,0	0 % cf	2,5	on
10 %	0,2	0 % cf,on	0,4	80 % cf
20 %	0,1	10 % cf	1,7	85 % cf

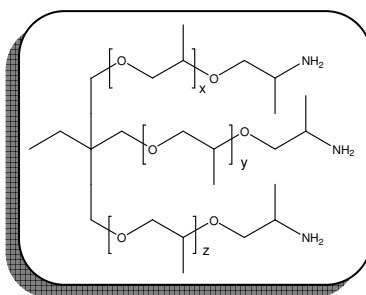
Tab. EPO A.2c-T: Schlagschälfestigkeit Ca-SH nach Trocknung an Diffusionspumpe bei -20 °C

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	5,3	on	-	-
5 %	0,0	0 % cf	5,3	100 % cf
10 %	0,2	0 % cf,on	7,1	100 % cf
20 %	0,1	10 % cf	7,0	100 % cf

Tab. EPO A.2c-T: Schlagschälfestigkeit Ca-SH nach Trocknung an Diffusionspumpe bei -40 °C

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-SH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.	<i>Impact Peel</i> [J]	Bem.
0 %	2,0	on	-	-
5 %	-	-	2,7	100 % cf
10 %	-	-	2,2	100 % cf
20 %	-	-	3,6	100 % cf

Nucleophil: Jeffamine T-403



Tab. EPO A.2d: Zugscherfestigkeit Ca-NH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-NH		
	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	$F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\max}$ [N·mm <sup>-2</sup> ]
0 %	21,50 25,68 24,86	10 % cf 0 % cf 0 % cf	24,1	-	-	-
5 %	21,85 26,34 25,78	100 % cf 100 % cf 99 % cf	24,7	28,59 27,50 28,24	0 % cf 0 % cf 0 % cf	28,1
10 %	25,19 23,47 26,66	100 % cf, on 100 % cf, on 95 % cf, on	25,1	25,48 27,24 27,24	95 % cf 95 % cf 95 % cf	26,7
20 %	25,97 28,47 26,69	100 % cf, on 100 % cf, on 100 % cf, on	27,0	31,72 28,00	0 % cf 0 % cf	29,9

Tab. EPO A.2e: Winkelschälfestigkeit Ca-NH

$w$ (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff			Ca-NH		
	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	$F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]	Bem.	$\varnothing F_{\text{mittel}}$ [N·mm <sup>-1</sup> ]
0 %	6,14 6,96	80 % cf 60 % cf	6,6	-	-	-
5 %	5,39 5,88	100 % cf, unr 100 % cf, unr	5,6	6,93 6,33	5 % cf 95 % cf	6,6
10 %	5,05 4,56 4,71	100 % cf, unr 100 % cf, unr 100 % cf, unr	4,8	8,65 7,68	50 % cf 30 % cf	8,2
20 %	3,74 4,37	90 % cf, unr 95 % cf, unr	4,1	8,78 7,07	30 % cf 85 % cf	7,9

Tab. EPO A.2f: Schlagschälfestigkeit Ca-NH bei RT

<i>w</i> (Füllstoff) [%]	unmodifizierter Füllstoff		Ca-NH	
	<i>Impact Peel</i> [J]	<i>Bem.</i>	<i>Impact Peel</i> [J]	<i>Bem.</i>
0 %	7,2	on	-	-
5 %	1,1	0 % cf	0,8	0 % cf
10 %	1,1	0 % cf	0,8	0 % cf
20 %	0,8	0 % cf	0,8	0 % cf

## 12.1.3 Blindversuch

Füllstoff: Socal U 1

Nucleophil: Jeffamine T-403

Tab. EPO A.3a: Zugscherfestigkeit Ca-NH

	unmodifizierter Füllstoff Socal U 1	ohne Kupplungsreagenz	mit Kupplungsreagenz Ca-NH
$w$ (Füllstoff) [%]	$F_{\max}$ [MPa]	$F_{\max}$ [MPa]	$F_{\max}$ [MPa]
0 %	24,1		
5 %	24,7	28,4	28,1
10 %	25,1	29,4	26,7
20 %	27,0	29,2	29,9

Tab. EPO A.3b: Winkelschälfestigkeit Ca-NH

	unmodifizierter Füllstoff Socal U 1	ohne Kupplungsreagenz	mit Kupplungsreagenz Ca-NH
$w$ (Füllstoff) [%]	$F_{\max}$ [MPa]	$F_{\max}$ [MPa]	$F_{\max}$ [MPa]
0 %	6,6		
5 %	5,6	8,0	6,6
10 %	4,8	10,1	8,2
20 %	4,1	5,4	7,9



---

## 13.2 Verwendete Chemikalien

Dichlormethan	wasserfrei, 99, 8 & (Aldrich)
3,6-Dioxa-1,8-octandithiol	96 % (Aldrich), fraktioniert
Epoxidharz	DER 331, DOW
n-Octanol	wasserfrei, 99+ % (Aldrich)
Silicium(IV)-oxid	Sipernat 320
Tetrahydrofuran	wasserfrei, 99, 9 % (Aldrich)
Titan(IV)-oxid	Tronox R-U2
Triamin	Jeffamine T-403, Huntsman
Triethylamin	p.a. > 99,5 % (Fluka)

# 14 Literatur

- [1] J. HEROLD, *Chemische Industrie (Düsseldorf)* **1985**, 37, 286
- [2] G. HABENICHT, *Kleben*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg **2006**, 5. erweiterte und aktualisierte Auflage
- [3] A. V. POCIUS, *Rubber Chemistry and Technology* **1985**, 58, 622
- [4] K. KREKELER, E. LITZ, *Aluminium* **1953**, 29, 150
- [5] S. SPRENGER, A. J. KINLOCH, J. H. LEE, A. C. TAYLOR, D. EGAN, *Farbe und Lack* **2006**, 112, 37
- [6] J. A. BISHOPP, *Int. J. Adhesion a. Adhesives* **1997**, 17, 287
- [7] A. HIGGINS, *J. Adhesion a. Adhesives* **2000**, 20, 367
- [7] J. BRANDT, H. RICHTER, *Hochleistungsverbundstoffe mit thermoplastischen Matrix-Werkstoffen für die Luft- und Raumfahrt, Votr. 28 Int. Chemiefasertag. Dornbirn* **1989**
- [8] R. BUTTERBACH, S. KOPANNIA, U. MAAßEN, J. WICHELHAUS, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1998**, 42, 12
- [9] J. KAYED, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1997**, 41, 9, 26, 10, 20
- [10] J. BISCHOFF, A. GROß, A. HARTWIG, O. D. HENNEMANN, G. KRÜGER, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1994**, 38, 10
- [11] M. FRIEDRICH, G. KÖTTING, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1994**, 38, 13
- [12] P. A. FAY, G. D. SUTHURST, *Int. J. Adhesion a. Adhesives* **1990**, 10, 128
- [13] P. BARTLET, J. P. PASCAULT, H. SAUTEREAU, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2955
- [14] N. BIANCHI, F. GARBASSI, R. PUCCIANIELLO, A. APICELLA, *J. Mat. Sci.* **1991**, 26, 434
- [15] G. DAVY, S. HASHEMI, A. J. KINLOCH, *Int. J. Adhesion a. Adhesives* **1989**, 9, 69
- [16] G. MICHLER, *Plaste u. Kautsch.* **1988**, 35, 347
- [17] J. PRANDY, H. SITT, V. ALTSTÄDT, U. DITTRICH, D. W. SANNE, *The Effect of Matrix Toughness in the Development of Improved Structural Adhesives, In: 35. Intern. SAMPE Symp., Anaheim* **1990**, 1671
- [18] K. ASCHENBRENNER, R. FELL, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1999**, 40, 1, 32
- [19] J. SNYDER, T. CHRESANT, *Adhes. Age* **2000**, 43, 44
- [20] Private Communication W. Wichelhaus, Henkel KgaA, Düsseldorf
- [21] W. STEIN, *Coating* **1995**, 28, 273
- [22] R. J. SCHLIEKELMANN, *Past, Present and Future Structural Adhesive Bondin in Aero-space Applications, Proc. of BASTARD '85, Fraunhofer Institut, Bremen* **1985**, 2, 1

- [23] *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Aufl., Band 14, S. 254, Verlag Chemie, Weinheim **1977**
- [24] C. A. MAY (Ed.), *Resins in Aerospace*, ACS Symposium Series 132, American Chemical Society, Washington D.C., **1980**
- [25] H. LIESE, *Adhäsion* **1981**, 1, 12
- [26] L.-H. LEE, *Organic Coatings and Applied Science Proceedings* **1983**, 48/195, 1
- [27] H. FLEGEL, *Schweiß. u. Schneid.* **1999**, 51, 766
- [28] R. HINTERWALDNER (Hrsg.), *Strukturelles Kleben und Dichten im Fahrzeugbau, fertigungstechnische Aufgaben und Lösungen in Gegenwart und Zukunft, Klebstoffdokumentum*, Hinterwaldner-Verlag, Kirchseeon **1988**
- [29] O. ALTMANN, *Adhäsion* **1991**, 35, 10
- [30] O. D. HENNEMANN, J. BISCHOFF, L. BUDDE, *Bänder-Bleche-Rohre* **1996**, 9, 14
- [31] P. JAYAT, P. HOFFMANN, *Adhesive Bonding in Structural Body Assembly in Automotive Industry*, In: World Adhesives Congress, Conf. Paper, München **1988**
- [32] R. KEMMERER, *Adhäsion* **1988**, 32, 13
- [33] M. RASCHE, *Adhäsion* **1987**, 31, 13
- [34] M. KROISS, K. DILGER, H. SCHNEEWEIß, S. KOCH, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1999**, 40, 32
- [35] M. RIEDER, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1994**, 38, 5, 10
- [36] M. RIEDER, *Adhäsion - Kleben und Dichten* **1993**, 37, 6, 17
- [37] A. BEEVERS, M. D. ELLIS, *Int. J. Adhesion a. Adhesives* **1984**, 4, 13
- [38] O. D. HENNEMANN, A. GROß, *Adhäsion* **1994**, 36, 28
- [39] W. MEIER, H.-G. CORDES, *Adhäsion* **1991**, 35, 19
- [40] J. S. FURNO, E. B. NAUMANN, *J. Mat. Sci.* **1992**, 27, 1428
- [41] T. M. REES, *Europ. Adhes. a. Sealants* **1989**, 6, 20
- [42] D. RATNA, A. K. BANTHIA, *J. Adh. Sci. Technol.* **2000**, 14, 15
- [43] S. SPRENGER, C. WEBER, L. PULLIAM, *Europ. Adhes. a. Sealants* **1997**, 14, 9
- [44] F. VOHWINKEL, *Adhäsion* **1990**, 34, 29
- [45] H. BEEDLE, *European Adhesives & Sealants* **1984**, 3, 3
- [46] D. ELMENDORF, E. J. HUGHES, *SAMPE 32nd Int. Symp.* **1987**, 1426
- [47] B. ETMANSKI, A.K. BLEDZKI, U. FUHRMANN, *Kunstst. 84*, **1994**, 1, 46
- [48] H. FERCH, M. JARMER, *Europ. Adhesives & Sealants* **1993**, 10, 20
- [49] J. HANSMANN, *Adhäsion* **1970**, 14, 360
- [50] R. HINTERWALDNER, *Adhäsion* **1967**, 11, 252
- [51] G. J. HOWARD, R. A. SHANKS, *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, 26, 3099
- [52] H. HÖNINGER, E. REICHEL, *Plaste u. Kautsch.* **1988**, 35, 322
- [53] O. HAHN, G. MESCHUT, M. KOYRO, *Schweiß u. Schneid.* **1998**, 7, 424
- [54] Homepage Henkel KGaA, Düsseldorf **2007**
- [55] W. BROCKMANN, *Adhäsion* **1970**, 14, 93
- [56] T. TIMM, *Kautsch. u. Gummi* **1961**, 14, 233

- [57] B. J. HAYES, *Adhäsion* **1967**, 11, 97
- [58] C. A. MAY (Ed.), *Epoxy Resins-Chemistry and Technology* (2<sup>nd</sup> Edition), Marcel Dekker, New York, Basel **1998**
- [59] D. RATNA, J. *Adh. Sci Technol.* **2003**, 17, 1665
- [60] F. VOHWINKEL, *Adhäsion* **1990**, 34, 29
- [61] A. HARTWIG, A. HARDER, G. SCHNURPFEIL, H. SCHRÖDER, D. WÖHRLE, *Adhäsion* **2001**, 3, 22
- [62] G. SCHNURPFEIL, A. HARDER, H. SCHRÖDER, D. WÖHRLE, A. HARTWIG, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 180
- [63] A. GROß, H. KOLLEK, H. BROCKMANN, *Adhäsion* **1988**, 32, 31
- [64] A. GROß, H. KOLLEK, A. SCHORMANN, H. BROCKMANN, *Int. J. Adhesion and Adhesives* **1988**, 8, 147
- [65] A. GROß, H. KOLLEK, A. SCHORMANN, *Adhäsion* **1990**, 34, 28
- [66] A. HARTWIG, *Adhäsion-kleben und dichten* **1999**, 43, 37
- [67] A. HARTWIG, A. HARDER, A. LÜHRING, H. SCHRÖDER, *Europ. Polymer J.* **2001**, 37, 1449
- [68] K. ALLEN, *Progress in Rubber and Plastics Technology* **1990**, 6, 159
- [69] C. D. WEBER, M. E. GROSS, *Adhesives Age* **1974**, 17, 18
- [70] N. J. GERVASE, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* **1985**, 38, 698
- [71] US Patent 3594451, **1971**
- [72] US Patent 3890470, **1975**
- [73] H. LUCKE, M. FUTSCHER, G. SCHMIDT, *Adhäsion-kleben und dichten* **1994**, 38, 18
- [74] T. M. REES, *Adhesives and Sealants* **1989**, 6, 20
- [75] A. J. KINLOCH, S. J. SHOW, D. A. TOD, In: *Adv. in Chem. Series 208*, Am. Chem. Soc. **1984**, 101
- [76] H. BLOCK, M. PYRLIK, *Kunstst.* **1988**, 78, 1192
- [77] H. K. ENGELDINGER, *Adhäsion-kleben und dichten* **1992**, 36, 21
- [78] L. DORN, G. MONIATIS, *Kunstst.* **1988**, 78, 166
- [79] O. HAHN, X.-S. YI, *Adhäsion* **1987**, 31, 31
- [80] D. RUTTERT, Dissertation, Univ. Ges. Hochschule Paderborn **1990**
- [81] W. ALTHOFF, *Kunstst.* **1975**, 51, 453
- [82] S. HILBRATH, *Adhäsion-kleben und dichten* **2000**, 44, 34
- [83] G. GAO, Disseration, Univ. Ges. Hochschule Paderborn **1990**
- [84] J. M. BANEY, C. Y. HUI, *J. Adh. Sci. Technol.* **1997**, 11, 393
- [85] R. JORDAN, *Coating* **1985**, 18, 44
- [86] L. M. PRITYKIN, M. L. WAKULA, *Adhäsion* **1983**, 27, 14
- [87] W. BROCKMANN, O.-D- HENNEMANN, H. KOLLEK, C. MATZ, *Adhäsion* **1986**, 30, 31
- [88] C. BISCHOF, *Plaste u. Kautsch.* **1987**, 34, 215
- [89] LIPINSKI, *DEFAZET* **1974**, 28, 202
- [90] W. A. KOREL, K. HOEFELMANN, E. PLUEDDEMANN, *Kunstst.* **1975**, 65, 760

- 
- [91] E. JÄHNE, A. HENKE, H. J. P. ADLER, *Coating* **2000**, 3, 218
- [92] W. BROCKMANN, S. EMRICH, *Adhäsion-kleben und dichten* **2000**, 44, 40
- [93] A. BAUER, C. BISCHOF, *Adhäsion-kleben und dichten* **1993**, 37, 32
- [94] C. BISCHOF, W. POSSART, *Adhäsion, Theoretische und experimentelle Grundlagen*, Berlin: Akademie-Verlag **1983**
- [95] J. J. BIKERMANN, *The Science of adhesive Joints*, New York, Academic Press **1968**
- [96] W. BROCKMANN, *Adhesion* **1992**, 37, 173
- [97] C. D. WARREN, J. J. WERT; *J. Adhes. Sci. Technol.* **1990**, 9, 177
- [98] M. SCHLIMMER, *Schweiß. u. Schneid.* **1986**, 38, 545
- [99] I. BENEDEK, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, Marcel Dekker, Inc, New York **2004**
- [100] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309
- [101] Private Communication T. BURCHARDT, **2006**
- [102] M. L. HAIR, W. HERTL, *J. Phys. Chem.* **1973**, 77, 2070



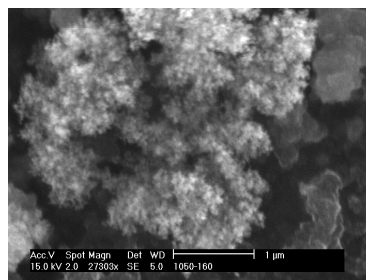






# Erzeugung eines leitfähigen Coatings sowie einer Siliciumcarbid- Oberfläche auf CSN-Partikeln

- eine Machbarkeitsstudie -





# CSN: Inhalt

1 Einleitung	304
2 Konzept der Versuchssequenzen	310
3 Resultate	315
4 Zusammenfassung	325
5 Experimenteller Teil	326
6 Anhang	328
7 Literatur	329



# 1 Einleitung

## 1.1 Ziel

Das tatsächliche Potential anorganisch-organischer Hybridmaterialien manifestiert sich in der Möglichkeit zur Darstellung multifunktionaler Verbindungen. Kernpunkt dabei ist die Vereinbarkeit spezieller intrinsischer Eigenschaften anorganischer Verbindungen, wie Magnetismus oder elektrische Leitfähigkeit mit charakteristischen Eigenschaften organischer polymerer Stoffe, wie Viskoelastizität innerhalb eines Materials.

Eine Kooperation mit der ContiTech AG zielt darauf ab, Chlorsiloxanpartikel (CSN) mit speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften auszustatten.

Im Focus des Interesses steht dabei die Frage, ob es prinzipiell möglich ist, auf einfache und kostengünstige Weise eine elektrisch leitfähige Schicht auf der Oberfläche der in Abschnitt 3.4.2, Einleitung, eingeführten Chlorsiloxanpartikeln zu erzeugen. Zu diesem Zweck sollen organofunktionalisierte CSN-Partikel einer Pyrolyse unter Inertgasbedingungen unterworfen werden, in deren Verlauf die organische Verbindung unter zunehmender Kondensation in eine graphit- oder rußartige Schicht überführt werden soll. Das resultierende Produkt vereint die verstärkende Wirkweise hochdisperser Kieselsäurepartikel mit der elektrischen Leitfähigkeit und Wärmeleitfähigkeit von Rußpartikeln. Die Pyrolysereaktion zur Erzeugung des elektrisch leitfähigen Coatings wird bei einer Temperatur von 800 °C durchgeführt.

Im Rahmen einer weiteren Synthesesequenz soll untersucht werden, ob die graphitartige Schicht bei steigender Pyrolysetemperatur infolge einer an der Partikeloberfläche ablaufenden Redoxreaktion in eine carbidische Phase überführt werden kann. Auf diese Weise könnte ein Weg zur Darstellung von Kieselsäure-Siliciumcarbid-Core-Shell-Partikeln eröffnet werden.

Die zugrundeliegende Versuchsreihe berücksichtigt ein Temperaturspektrum von 1000 °C bis 1600 °C.

## 1.2 Carbonisierung von Oberflächen

Die Etablierung graphitischer Coatings auf der Oberfläche nanoskaliger Partikel ist Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen. Über die Implementierung elektrischer Leitfähigkeit hinaus wird dabei im Wesentlichen das Ziel einer Inertisierung metallischer Partikeloberflächen verfolgt.

Im Focus der Arbeiten von ZAHLICH et al. [1] steht die Darstellung ferromagnetischer Cobaltpartikel, welche durch Immobilisierung eines Block-Copolymers mit hochgradig aromatischem Charakter und nachfolgender Pyrolyse mit einer für Sauerstoffmoleküle undurchlässigen Hülle aus Graphit ausgestattet werden. Die thermische Behandlung bei 700 °C führt dabei zu einer Zersetzung von Poly-(Styrol-b-4-vinylphenoxyphthalonitril), einhergehend mit einer fortschreitenden Vernetzung bzw. Kondensation des Polymers.

Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität zeigten auf, dass unmodifizierte Partikel unverzüglich oxidativen Prozessen unterlagen, während modifizierte Partikel einer Oxidation für den Zeitraum eines Jahres widerstanden.

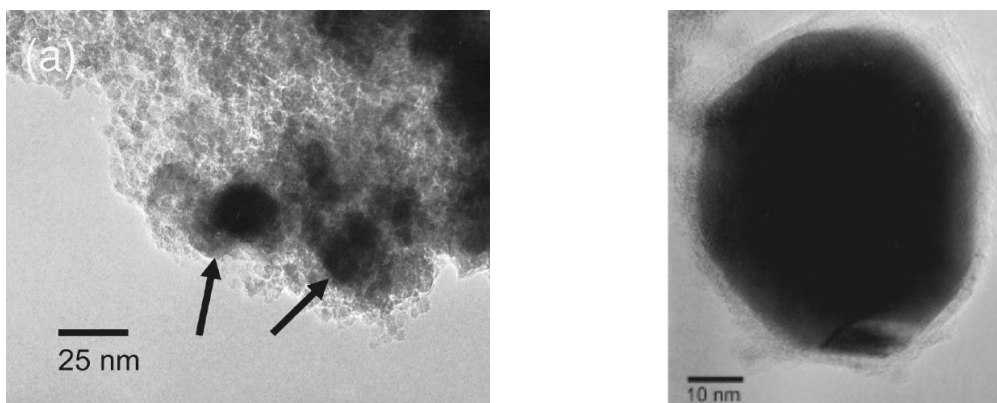


Abb. CSN 1: Cobaltpartikel mit Graphithülle [1]

TOMITA et al. [2] berichten von der Darstellung cobalthaltiger Graphit-Nanokapseln durch Sintern einer Mischung nanoskaliger Cobalt- und Diamantpartikel bei 1700 °C. Die Autoren weisen nach, dass die thermische Behandlung einen Übergang der Diamantpartikel in eine graphitische Phase auslöst und zugleich eine Reduktion der ursprünglich auf der Oberfläche der Cobaltpartikel befindlichen Oxidschicht bewirkt. Die Graphitschicht zeigte sich inert gegenüber erneutem Erhitzen.

Die Forderung nach neuartigen Brennstoffen für Feststoffraketen veranlasste ZHANG et al. [3] zur Untersuchung von Darstellungsmöglichkeiten graphitbeschichteter Aluminiumpartikel. Zu diesem Zweck erfolgte die Entwicklung eines laser-induzierten thermischen Umsetzungsprozesses.

ses, in dessen Verlauf Aluminiumpartikel unter Inertgasatmosphäre mit Methan in Kontakt gebracht werden. Die auf diese Weise erhaltenen Core-Shell-Partikel erwiesen sich in Sauerstoffatmosphäre bis hin zu Temperaturen von 540 °C als beständig.

TSANG und CAPS führen eine neuartige Strategie zur Darstellung ferromagnetischer graphitbeschichteter Partikel für Katalyseapplikationen ein [4]. Der Schlüsselschritt dieses Verfahrens besteht in der simultanen Fällung der Vorläuferverbindungen in Gegenwart von Kohlenstoff, gefolgt von Pyrolyse. Die aus diesem Verfahren hervorgehenden Partikel zeichnen sich durch einen Durchmesser des ferromagnetischen Kerns von 10 nm bis 150 nm aus und zeigen eine enge Partikelgrößenverteilung.

Den Kernpunkt der Arbeiten von WU und YANG [5] bildet Etablierung einer Kohlenstoffbeschichtung auf Germanium-Nanodrähten. Die Halbleiterdrähte werden in einer abgeschlossenen Ampulle in Gegenwart einer definierten Menge an Mineralöldämpfen einer thermischen Behandlung im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 900 °C unterzogen. Als Folge dieses Prozesses kommt es zur Ausbildung einer zusammenhängenden Graphitschicht auf den Halbleiterdrähten sowie von Verbindungspunkten zwischen Germanium und Kohlenstoff. Die Graphitschicht führt zu einer erhöhten Beständigkeit der Germaniumoberfläche gegenüber oxidativen Prozessen sowie dem Einfluss von Chemikalien.

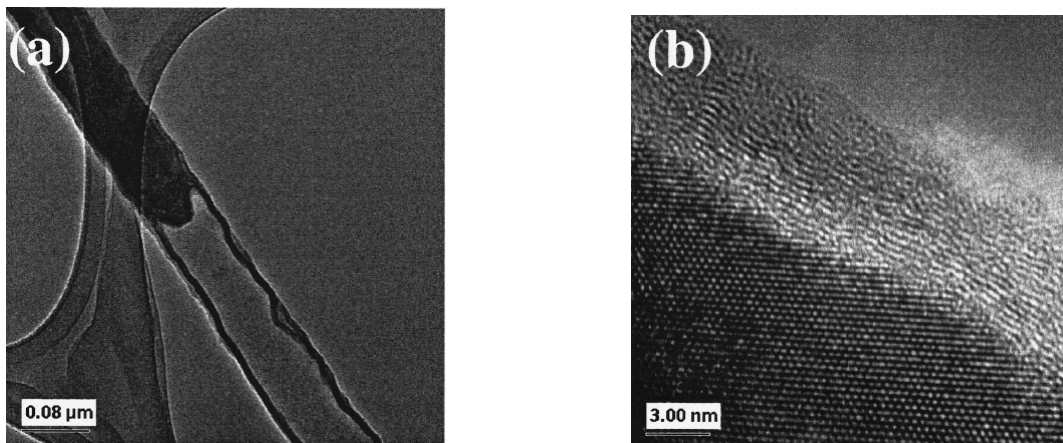


Abb. CSN 2: TEM-Aufnahme eines Germanium-Nanowires mit Graphithülle [5]

Die Etablierung einer Graphitschicht auf nanoskaligen ferromagnetischen Nickelkristallen verleiht diesen eine hohe Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen einschließlich starker Säuren. HWANG et al. [6] berichten von der Darstellung derartiger Partikel im Lichtbogen.

### 1.3 Darstellung und Bedeutung von Siliciumcarbid

In Analogie zu Silicium und Kohlenstoff nimmt Siliciumcarbid die Diamantstruktur an, wobei zwischen einer hexagonalen  $\alpha$ -Modifikation, entsprechend der Wurtzit-Struktur und einer kubischen  $\beta$ -Modifikation, entsprechend der Zinkblendestruktur, zu unterscheiden ist. Infolge der Vielzahl an statistisch möglichen Stapelsequenzen der Schichten im Kristall existieren mindestens 70 verschiedene Modifikationen auf Basis der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Variante [7].

Die Darstellung im industriellen Maßstab erfolgt auf Grundlage des *Acheson-Verfahrens* durch Reduktion von hochreinem Quarz in Gegenwart eines Überschusses an Koks oder Anthracit im elektrischen Ofen bei Temperaturen zwischen 2200 °C und 2400 °C:



Die Reaktion ist stark endotherm ( $\Delta H_{298}^0 = 618,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) und verläuft über zwei Stufen. Das Produkt des *Acheson-Verfahrens* liegt in der hexagonalen Modifikation vor. Infolge von Verunreinigungen, beispielsweise durch Eisen, nimmt dieses verschiedenste Farben, wie grün, grau oder purpur an. Die Ausbildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf der Oberfläche bewirkt ein irisierendes Erscheinungsbild. Reines Siliciumcarbid ist farblos. Die Erzeugung der kubischen Modifikation erfordert höhere Temperaturen sowie Vakuumbedingungen. Darüber hinaus ist diese Modifikation auch durch Erhitzen von hochreinen Siliciumkörnern in Gegenwart von Graphit bei 1500 °C sowie durch thermische Zersetzung Permethylopolysilen zugänglich [7].

Im vergangenen Jahrzehnt rückte die thermische Zersetzung von alkyl- und/oder Chlor-substituierten Silanen als Darstellungsmethode von Siliciumcarbid in den Mittelpunkt des Interesses.

HUANG et al. beschreiben die Preparation von  $\beta$ -SiC-Nanokristalliten durch CVD-Methoden aus einem Dimethyldichlorsilanvorläufer im Temperaturintervall zwischen 1100 °C bis 1400 °C. Das resultierende Produkt zeichnet sich durch Primärpartikeldurchmesser zwischen 40 nm und 70 nm aus und enthält wiederum kristalline Domänen in einer Ausdehnung von 7,3 nm bis 1,8 nm [8].

BUSCHMANN et al. [9] erhielten 3C-SiC-Partikel in der Größenordnung weniger Nanometer aus einem CVD-Prozess im Heißwandreaktor, wobei Tetramethylsilan als Vorläufer fungiert.

Im Focus der Arbeiten von MATTHEWS et al. steht die Untersuchung von Polycarbosilanen hinsichtlich einer Eignung als Vorläufer für die Darstellung von Siliciumcarbid [10]



JUNQING et al. nutzten Silicium(IV)-chlorid und Tetrachlorkohlenstoff als Precursorverbindungen für die Darstellung von  $\beta$ -SiC-Nanorods [11].

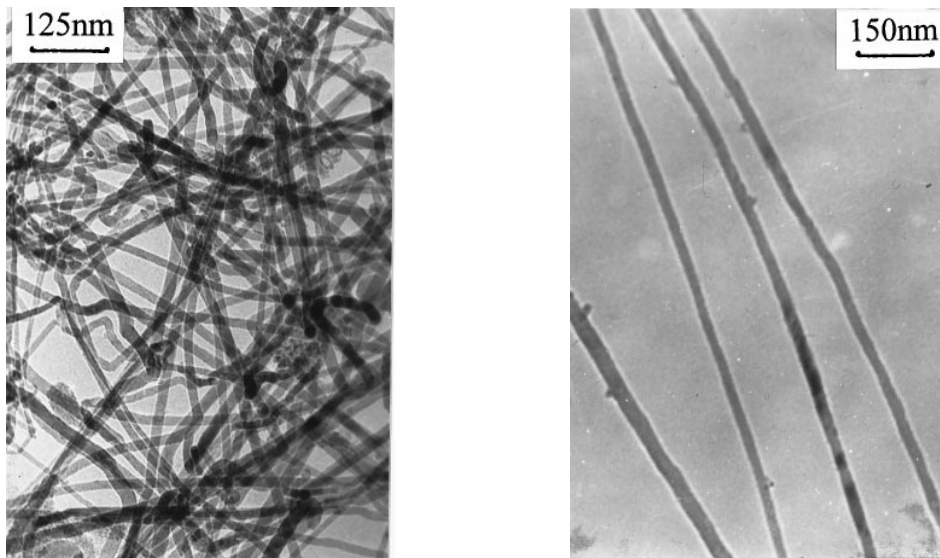


Abb. CSN 3: TEM-Aufnahme von SiC-Nanorods [11]

Der Einsatz der Induktionsplasmatechnologie zur Synthese von Siliciumcarbid aus elementarem Silicium und Methan führt gemäß GUO et al. [12] zu einem Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -SiC.

DAI et al. berichten über die Synthese von SiC-Nanorods durch Behandlung von Kohlenstoff-Nano-Tubes mit elementarem Silicium und Iod im Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1700 °C [13].

Siliciumcarbid zeichnet sich durch eine hohe thermische Stabilität aus und unterliegt erst bei Temperaturen oberhalb von etwa 2700 °C einer merklichen Zersetzung unter Siliciumabgabe. Desweiteren erweist es sich als beständig gegenüber dem Großteil an wässrigen Säuren einschließlich Fluorwasserstoffsäure, wobei Phosphorsäure eine Ausnahme bildet.

Aufgrund einer schützenden SiO<sub>2</sub>-Schicht ist Oxidation erst bei Temperaturen oberhalb von 1000 °C Bedeutung.

Vor dem anwendungstechnischen Hintergrund ist Siliciumcarbid insbesondere aufgrund seiner Härte sowie der besonderen Eigenschaft, scharfe Bruchkanten zu erzeugen, als Schleif- und Poliermittel von Bedeutung. Die hohe thermische Stabilität und ein extrem geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient bilden die Grundlage für den Einsatz als Keramikmaterial in feuerbeständigen Steinen, Tiegeln und Rohren sowie in Maschinen-, Motoren- und Turbinenteilen.

$\alpha$ -Siliciumcarbid ist ein intrinsischer Halbleiter, welcher aufgrund seiner relativ großen Bandlücke (1,90 eV) eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweist. Durch Integration definierter Anteile an Verunreinigungen wird  $\alpha$ -Siliciumcarbid in einen extensiven Halbleiter mit positivem Tempe-

raturkoeffizienten überführt. Die Kombination der Halbleitereigenschaften mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität bildet die Grundlage für einen vielfachen Einsatz als Heizwiderstand in Form sog. *Silitstäbe* [7].

$\beta$ -Siliciumcarbid gelangt als Hochtemperaturhalbleiter in Transistoren, Diodengleichrichtern und elektrolumineszenten Dioden zur Anwendung. In der Computertechnologie findet es Einsatz in Festplatten [14]. Desweiteren fungiert es als Ausgangsmaterial für die Herstellung extrem flacher Spiegel mit hoher Festigkeit und Oberflächenqualität in Hinblick auf optische Applikationen [15].

Während die Synthese von Siliciumcarbidpartikeln seit etwa zehn Jahren Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen ist, fristet die Darstellung von Core-Shell-Partikeln auf Basis dieser Verbindung nach wie vor ein Schattendasein.

CHUNHE et al. [16] beschreiben die Etablierung einer Schutzschicht auf Grundlage von Siliciumcarbid auf einer Graphitoberfläche durch Umsetzung des Graphitsubstrates mit geschmolzenem Silicium. Das modifizierte Material zeichnet sich laut Angabe der Autoren durch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber oxidativen Prozessen aus und zeigt eine besondere Eignung für den Einsatz als Moderator in Kernreaktoren.

YUN et al. [17] gelang die Produktion einer Konversionsschicht auf Siliciumcarbidbasis durch Umsetzung eines graphitischen Substrates mit Silica-Partikeln im Rahmen einer CV-Reaktion. Bei Temperaturen zwischen 1750 °C und 1850 °C erfolgte zunächst die Erzeugung von gasförmigem SiO im Vakuum, welches anschließend mit Graphit in Kontakt gebracht wurde. Das auf diese Weise erzeugte Coating leistet gemäß Angabe der Autoren einen erheblichen Beitrag zur Oxidationsbeständigkeit des Substrates.

## 2 Konzept der Versuchssequenzen

### 2.1 Etablierung einer leitfähigen Schicht auf CSN-Partikeln

#### 2.1.1 Synthesestrategie

Im Rahmen der vorliegenden Versuchsreihe wird die Etablierung einer leitfähigen Schicht auf Chlorsiloxan-Partikeln angestrebt. Dieses Ziel soll in zwei Schritten realisiert werden. Zunächst erfolgt die Immobilisierung von organischen Reagenzien auf der Partikeloberfläche. Diese werden in einem sich anschließenden Pyrolyseschritt in eine graphitähnliche Schicht überführt.

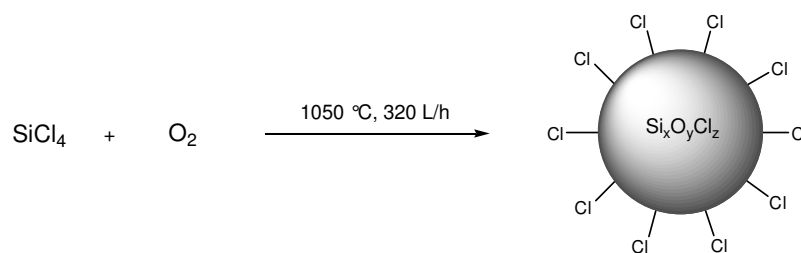


Abb. CSN 4: Darstellung von CSN-Partikeln

Der Auswahl des zu immobilisierenden organischen Reagenzes werden folgende Kriterien zugrunde gelegt: Das entsprechende Molekül sollte eine hinreichend große Menge an Kohlenstoff zur Verfügung stellen, um in der nachfolgenden Pyrolyse eine vollständige Bedeckung der Oberfläche zu gewährleisten. Weiterhin ist davon auszugehen, dass unter Pyrolysebedingungen lediglich das kovalent angebundene Material auf der Oberfläche verbleibt, während physisorbiertes Reagenz in die Gasphase übergeht und somit für die Ausbildung einer leitfähigen Schicht auf der Partikeloberfläche nicht mehr zur Verfügung steht. Daher sollte der sterische Anspruch des Moleküls nicht zu hoch ausfallen und folglich einen hohen Bedeckungsgrad gestatten. Auf den Einsatz hochpolymerer Verbindungen wird daher verzichtet.

Vor dem Hintergrund dieser Anforderung wird 1-Hexadecanol zur Immobilisierung auf den CSN-Partikeln gemäß Abb. CSN 5 ausgewählt.

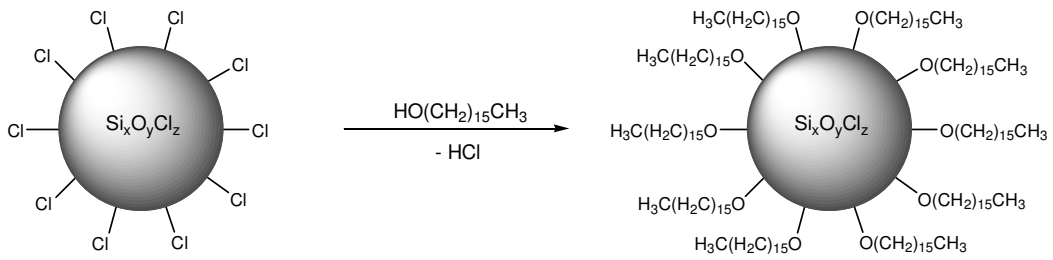


Abb. CSN 5: Immobilisierung von 1-Hexadecanol auf CSN-Partikeln

Die C16-funktionalisierten Partikel werden in einem nachfolgenden Schritt einer Pyrolyse unterworfen. Diese wird unter Inertgasbedingungen bei einer Temperatur von 800 °C durchgeführt.

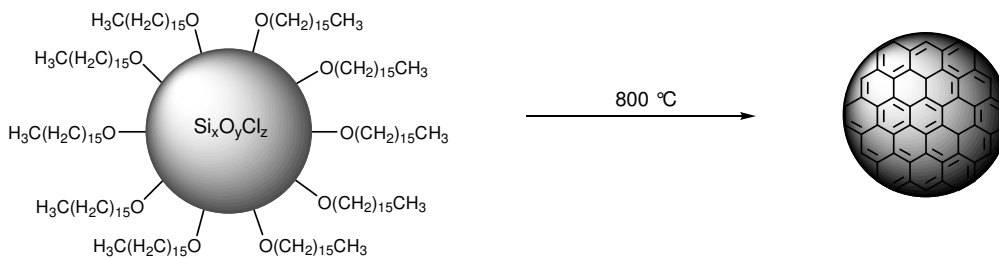


Abb. CSN 3: Pyrolyse

Einzelheiten hinsichtlich der Synthesebedingungen bei der Funktionalisierungsreaktion sowie der Pyrolyse sind Kapitel 5 zu entnehmen.

## 2.1.2 Konzept der Versuchssequenz

### *Synthese der CSN-Partikel*

Die Synthese der Chlorsiloxanpartikel erfolgt gemäß den in Tab. CSN 1 aufgeführten Bedingungen in einem Abstromreaktor, welcher eine beheizte Zone der Länge 1000 mm und einen Durchmesser von 80 mm aufweist.

*Tab. CSN 1: Synthesebedingungen CSN-Partikel*

Bez.	$\dot{V}_{\text{Argon}} [\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$	$\dot{V}_{\text{Sauerstoff}} [\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$	$\vartheta_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$
CSN-1050-160	160	160	1050

### *Immobilisierung von 1-Hexadecanol*

In Tab. CSN 2 erfolgt die Darstellung der Synthesebedingungen der Funktionalisierungsreaktionen mit 1-Hexadecanol. Die Synthese von zwei gleichartigen Produkten gestattet eine Variation der Pyrolysedauer im nachfolgenden Reaktionschritt.

*Tab. CSN 2: Reaktionsparameter Funktionalisierungsreaktion*

Bez.	Nucleophil	Lösungsmittel	Base	$T_{\text{Reaktion}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Reaktion}} [\text{h}]$
CSN-C16 1	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12
CSN-C16 2	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12

### *Pyrolyse*

Tab. CSN 3 gibt einen Überblick über die Synthesebedingungen der Pyrolysereaktionen. Während des gesamten Reaktionsverlaufes wird ein minimaler Inertgasüberdruck aufrechterhalten, um das Eindringen von atmosphärischen Gasen zu unterbinden.

*Tab. CSN 3: Reaktionsparameter Pyrolysereaktion*

Bez.	Inertgas	$p_{\text{Inertgas}}$	$\vartheta_{\text{Pyrolyse}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Pyrolyse}} [\text{h}]$
CSN-Pyro 1	Argon	~1 atm	800	48
CSN-Pyro 2	Argon	~1 atm	800	24

## 2.2 Etablierung einer Siliciumcarbidschicht auf CSN-Partikeln

### 2.2.1 Synthesestrategie

Die vorliegende Versuchssequenz soll aufzeigen, ob die Pyrolyse organofunktionalisierter CSN-Partikel bei hohen Temperaturen eine geeignete Methode zur Darstellung von Siliciumcarbids-Core-Shell-Partikeln darstellt.

Eine sukzessive Erhöhung der Pyrolysetemperatur in 100 °C-Intervallen bis hin zu 1600 °C gestattet dabei die Eingrenzung eines Temperaturbereiches, an welchen das Auftreten einer carbidischen Phase gekoppelt ist.

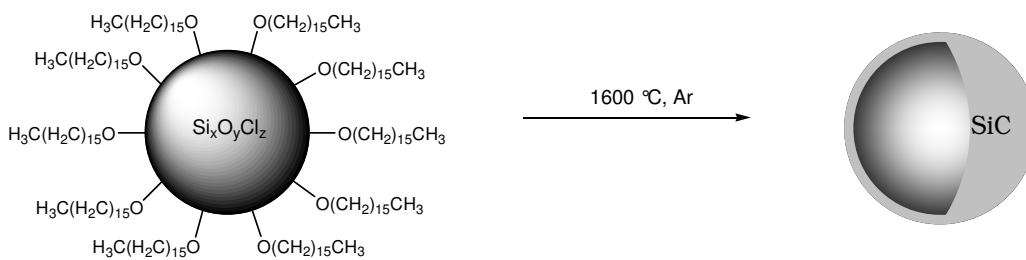


Abb. CSN 6: Pyrolyse organofunktionalisierter CSN-Partikel unter Bildung von Kieselsäure-Siliciumcarbids-Core-Shell-Partikeln

## 2.2.2 Konzept der Versuchssequenz

### *Immobilisierung von 1-Hexadecanol*

Die als Substrat eingesetzten CSN-Partikel sind identisch mit denen aus der vorherigen Versuchsreihe (CSN-1050-160). Die Immobilisierung von 1-Hexadecanol erfolgt in Analogie zur Darstellung der Produkte CSN-C16 1 und CSN-C16 2.

*Tab. CSN 4: Reaktionsparameter Funktionalisierungsreaktion*

Bez.	Nucleophil	Lösungsmittel	Base	$\vartheta_{\text{Reaktion}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Reaktion}} [\text{h}]$
CSN-C16 3	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12

### *Pyrolyse*

Tab. CSN 5 gibt einen Überblick über die Synthesebedingungen der Pyrolysereaktionen. Zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit der aus der Pyrolyse hervorgehenden Produkte findet im Fall sämtlicher Experimente das gleiche Ausgangsmaterial (CSN-C16 3) Verwendung.

*Tab. CSN 5: Versuchsbedingungen Pyrolysereaktion*

Bez.	Inertgas	$p_{\text{Inertgas}}$	$\vartheta_{\text{Pyrolyse}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Pyrolyse}} [\text{h}]$
CSN-Pyro 1000	Argon	~1 atm	1000	24
CSN-Pyro 1100	Argon	~1 atm	1100	24
CSN-Pyro 1200	Argon	~1 atm	1200	24
CSN-Pyro 1300	Argon	~1 atm	1300	24
CSN-Pyro 1400	Argon	~1 atm	1400	24
CSN-Pyro 1500	Argon	~1 atm	1500	24
CSN-Pyro 1600	Argon	~1 atm	1600	24





## 3 Resultate

### 3.1 Aspekte der Analytik

Zur quantitativen Erfassung des auf der Oberfläche immobilisierten 1-Hexadecanols werden die modifizierten CSN-Partikel nach der Funktionalisierungsreaktion sowie nach der Pyrolyse einer Kohlenstoffanalyse unterzogen. Weiterhin erfolgt eine rasterelektronenmikroskopische Analyse zur Klärung der Frage, ob die Pyrolysereaktion mit einer Änderung der Morphologie der CSN-Partikel einhergeht.

Eine röntgenographische Untersuchung der aus der Pyrolyse hervorgehenden Produkte soll Aufschluss über die Natur der auf der Partikeloberfläche gebildeten Schicht geben [18]. Impedanzmessungen [20] bilden die Grundlage für die Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ausgewählter Produkte.

## 3.2 Resultate: Etablierung einer leitfähigen Schicht auf CSN-Partikeln

### 3.2.1 Überblick der Resultate

#### *Synthese CSN-Partikel*

Tab. CSN 6 präsentiert den Massenanteil an Chlor sowie den durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser des Produktes CSN-1050-160.

*Tab. CSN 6: Eigenschaften CSN-Partikel*

Bez.	$\dot{V}_{\text{Argon}} [\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$	$\dot{V}_{\text{Sauerstoff}} [\text{L}\cdot\text{h}^{-1}]$	$\vartheta_{\text{Reaktor}} [^{\circ}\text{C}]$	$w_{\text{Cl}} [\%]$	$d_{\text{Partikel}} [\text{nm}]$
CSN-1050-160	160	160	1050	16,9	50

#### *Immobilisierung von 1-Hexadecanol*

In Tab. CSN 7 wird der Massenanteil an Kohlenstoff der Produkte, welche aus der Funktionalisierungsreaktion mit 1-Hexadecanol hervorgehen, dargestellt.

*Tab. CSN 7: Reaktionsparameter Funktionalisierungsreaktion*

Bez.	Nucleophil	Lösungsmittel	Base	$\vartheta_{\text{Reaktion}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Reaktion}} [\text{h}]$	$w_{\text{C}} [\%]$
CSN-C16 1	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12	51
CSN-C16 2	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12	51

#### *Pyrolyse*

Tab. CSN 8 gibt einen Überblick über Eigenschaften der Produkte der Pyrolysereaktionen.

*Tab. CSN 8: Reaktionsparameter Pyrolysereaktion*

Bez.	$\vartheta_{\text{Pyrolyse}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\text{Pyrolyse}} [\text{h}]$	Produktfarbe	$m_{\text{Produkt}} [\text{g}]$	$w_{\text{C}} [\%]$	$\rho [\text{k}\Omega\cdot\text{cm}]$	$C_{\text{V}} [\text{pF}\cdot\text{cm}^{-3}]$
CSN-Pyro 1	800	48	schwarz	12,7	5,6	3770	1349
CSN-Pyro 2	800	24	grauschwarz	13,4	6,5	7,19	452

### 3.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Die folgenden rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen das Produkt CSN-1050-160 vor der Funktionalisierungsreaktion (links) sowie nach der Pyrolysereaktion (rechts).

Offenbar führt Etablierung eines graphit-ähnlichen Coatings auf der Partikeloberfläche zu keiner Morphologieänderung der Partikel. Die mit einer Graphit-Oberfläche ausgestatteten Partikel zeigten im Verlauf der rasterelektronenmikroskopischen Analyse eine weitaus geringer ausgeprägte Tendenz zur statischen Aufladung durch die Einwirkung des Elektronenstrahls als die unbehandelten Partikel.

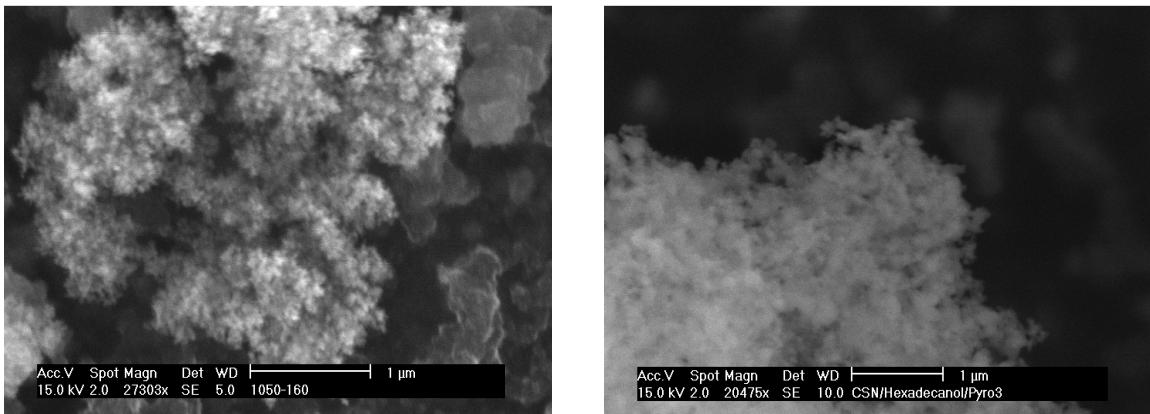


Abb. CSN 7: links: CSN-1050-160 (unmodifiziert); rechts: CSN-Pyro 2 (nach Pyrolysereaktion)

### 3.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

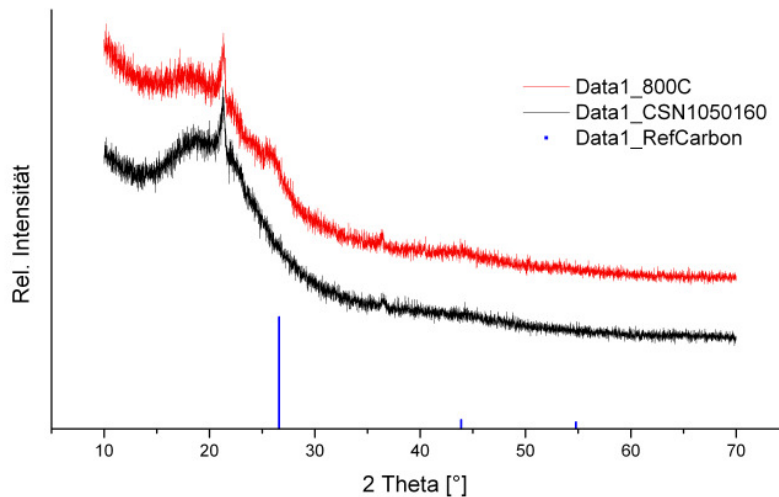


Abb. CSN 8: Röntgenpulverdiffraktogramm des unmodifizierten Produktes CSN-1050-160 (schwarz) sowie des Produktes CSN-Pyro 1, Referenzdiffraktogramm Kohlenstoff [19] (blau)

In Abb. CSN 8 erfolgt eine Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme des unmodifizierten Produktes CSN-1050-160 (schwarz), des aus der Pyrolysereaktion hervorgegangenen Produktes CSN-Pyro 1 sowie eines Referenzdiffraktogramms von graphitischem Kohlenstoff [19] (blau).

Eine eindeutige Zuordnung unmodifizierter CSN-Partikel zu bekannten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ist nicht möglich.

Infolge der Immobilisierung von 1-Hexadecanol und nachfolgender Pyrolyse bei 800 °C wird das Auftreten eines zusätzlichen Reflexes bei einem Glanzwinkel von 26 ° beobachtet, welcher auf die Gegenwart einer graphitischen Phase hindeutet. Eine nähere Spezifikation der vorliegenden Modifikation kann anhand eines einzelnen Reflexes nicht vorgenommen werden. Das Auffinden weiterer Reflexe der graphitischen Phase wird durch den Umstand erschwert, dass alle weiteren Reflexe derartiger Phasen eine relative Intensität kleiner 10 % aufweisen [19]. TOMITA et al. [2] führen einen breiten Reflex bei einem Glanzwinkel von ca. 26 °, welcher im Fall von Cobalt-Graphit-Core-Shell-Partikeln beobachtet wurde, auf Graphit (002) zurück.

### 3.2.4 Orientierende Impedanzmessungen

Orientierende Impedanzmessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Prüfkörper dienten Presslinge, deren Abmessungen im Folgenden aufgeführt werden. Die Kontaktierung erfolgte durch ein Plättchen aus Graphitfasern mit einem Durchmesser von 10 mm.

*CSN-Pyro 1:*

Höhe  $h$ : 2,5 mm

Durchmesser  $d$ : 10 mm

Der Bode-Plot von Produkt CS-Pyro 1 zeigt ein Minimum der Phasenverschiebung bei ca. 1 Hz. Der Wechselstromwiderstand durchläuft bei Frequenzen zwischen 1 Hz und 10 Hz zunächst ein lokales Maximum. Im Frequenzbereich zwischen 10 und 1000 Hz unterliegt die Phasenverschiebung einer starken Änderung und geht bei hohen Frequenzen gegen 90 °. Die Impedanz in diesem Bereich entspricht dem Serienwiderstand der Messanordnung.

Der von der Kreisform abweichende Kurvenverlauf des Nyquist-Plots im Maximum kann einer Frequenz von ca. 50 Hz zugeordnet werden und ist wahrscheinlich auf Störungen durch äußere elektromagnetische Felder zurückzuführen. Bei niedrigen Frequenzen strebt der Kurvenverlauf dem Ursprung zu.

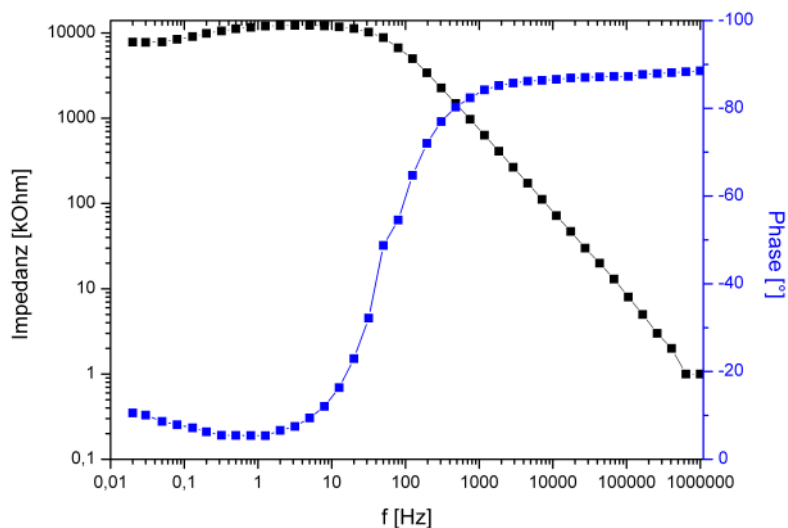


Abb. CSN 9: Bode-Plot Produkt CSN-Pyro 1

Die Beobachtung eines lokalen Maximums der Impedanz bei niedrigen Frequenzen sowie der ungewöhnliche Verlauf des Nyquist-Plots in diesem Bereich treten wahrscheinlich als Folge einer Veränderung des Probekörpers in Erscheinung. Die Abnahme der Impedanz bei sehr nied-

rigen Frequenzen ist vermutlich auf den Verlust der strukturellen Integrität des Presslings zurückzuführen.

Vor diesem Hintergrund erfolgt zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes eine Extrapolation des Nyquist-Plots auf die Realteilachse. Auf diese Weise wird ein Widerstand von 12 M $\Omega$ , entsprechend einem spezifischen Widerstand  $\rho$  von 3,7 M $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  erhalten.

Zur Berechnung der Kapazität  $C$  wurde entsprechend des Nyquist-Plots eine Frequenz von 50 Hz eingesetzt. Zur Gewährleistung einer Vergleichbarkeit der erhaltenen Werte erfolgt eine Normierung der berechneten Kapazität auf das Probenvolumen. Die auf diese Weise berechnete Kapazität beläuft sich zu 1349 pF $\cdot\text{cm}^{-3}$ .

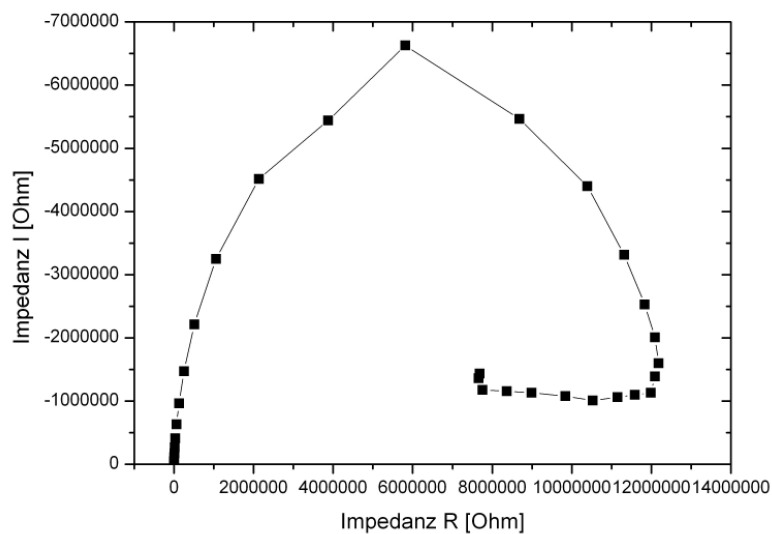


Abb. CSN 10: Nyquist-Plot Produkt CSN-Pyro 1

CSN-Pyro 2:

Höhe  $h$ : 3,5 mm

Durchmesser  $d$ : 10 mm

Die Frequenzabhängigkeit des komplexen Widerstandes erscheint im Fall von Produkt CSN-Pyro 2 weniger stark ausgeprägt als bei Produkt CSN-Pyro 1. Allerdings ist zu beachten, dass die vorliegende Messung bei bereits bei einer Frequenz von 1 Hz abgebrochen wurde.

Im Gegensatz zu CSN-Pyro 1 gewinnen die kapazitiven Anteile erst bei Frequenzen oberhalb von  $10^3$  Hz an Bedeutung. Die Phasenverschiebung geht bei hohen Frequenzen gegen  $90^\circ$ .

Der Nyquist-Plot offenbart keinerlei Auffälligkeiten. Der spezifische Widerstand  $\rho$  wird zu 7,2 k $\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  berechnet. Das Extremum des Nyquist-Plots entspricht einer Frequenz von 40 kHz. Die volumenbezogene Kapazität beträgt somit 452 pF $\cdot\text{cm}^{-3}$ .

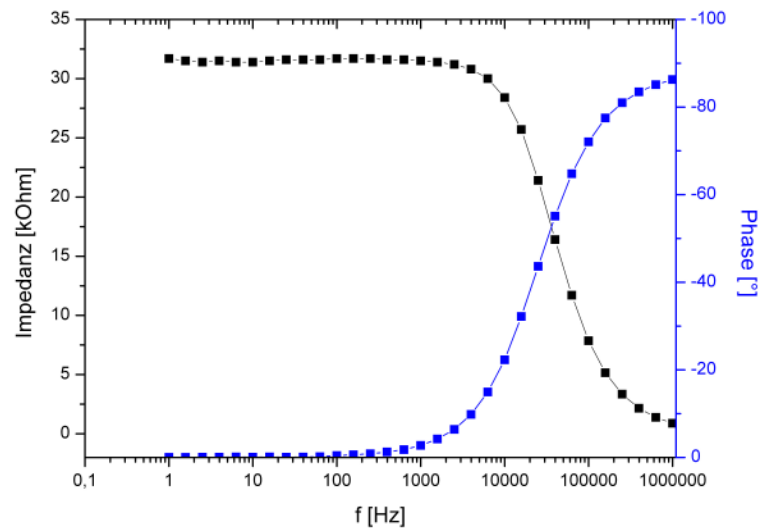


Abb. CSN 11: Bode-Plot Produkt CSN-Pyro 2

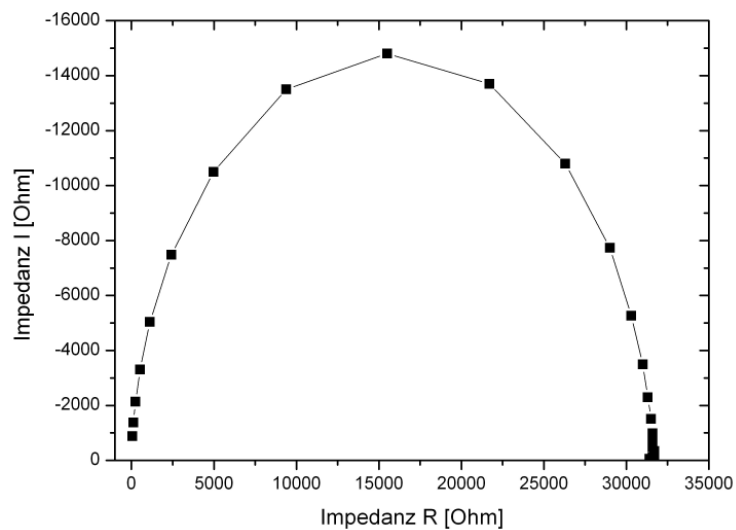


Abb. CSN 12: Nyquist-Plot Produkt CSN-Pyro 2

Die vorliegenden Befunde deuten darauf hin, dass das Ohm'sche Verhalten der graphitartigen Schicht durch kapazitative Anteile infolge von Verschiebungsströmen innerhalb der CSN-Partikel überlagert wird.

### 3.3 Resultate: Bildung einer SiC-Schicht auf CSN-Partikeln

#### 3.3.1 Überblick der Resultate

##### *Immobilisierung von 1-Hexadecanol*

In Tab. CSN 9 wird der Massenanteil an Kohlenstoff des Produktes, welches aus der Funktionalisierungsreaktion mit 1-Hexadecanol, hervorgeht, dargestellt.

*Tab. CSN 9: Resultate Funktionalisierungsreaktion*

Bez.	Nucleophil	Lösungs- mittel	Base	$\vartheta_{\text{Reaktion}}$ [°C]	$t_{\text{Reaktion}}$ [h]	$w_{\text{C}}$ [%]
CSN-C16 3	1-Hexadecanol	THF	Triethylamin	80	12	48

##### *Pyrolyse*

Tab. CSN 10 gibt einen Überblick über Eigenschaften der Produkte der Pyrolysereaktionen. Ab einer Temperatur von 1400 °C wurde traten neben dem Hauptprodukt mit schwarzer Farbe weitere Produkte mit weißer und blau-grüner Farbe auf. Eine vollständige Isolierung und separate Analyse dieser Verbindungen war aufgrund der starken Durchmischung nicht möglich.

*Tab. CSN 10: Resultate Pyrolysereaktion*

Bez.	$\vartheta_{\text{Pyrolyse}}$ [°C]	$t_{\text{Pyrolyse}}$ [h]	Farbe Produkt	$w_{\text{C}}$ [%]
CSN-Pyro 1000	1000	24	schwarz	9,1
CSN-Pyro 1100	1100	24	schwarz	13,6
CSN-Pyro 1200	1200	24	schwarz	13,7
CSN-Pyro 1300	1300	24	schwarz	12,1
CSN-Pyro 1400	1400	24	schwarz	10,5
CSN-Pyro 1400	1400	24	weiß	4,5
CSN-Pyro 1500	1500	24	schwarz+blau+weiß	9,4
CSN-Pyro 1500	1500	24	blau-grün	3,9
CSN-Pyro 1600	1600	24	schwarz+blau+weiß	5,7
CSN-Pyro 1600	1600	24	schwarz+blau-grün	7,4



### 3.3.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

In Abb. CSN 13 erfolgt eine Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte, welche aus den bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Pyrolysereaktionen hervorgehen, sowie eines Referenzdiffraktogramms von  $\alpha$ -Siliciumcarbid [21].

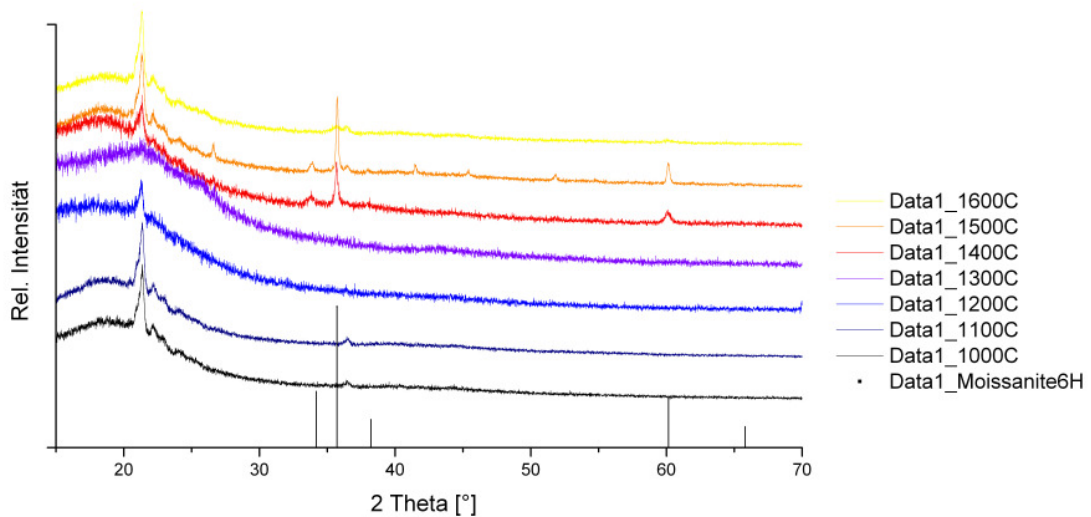


Abb. CSN 13: Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte der Pyrolysereaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen sowie einer Referenz  $\alpha$ -SiC [21]

Die Diffraktogramme der bei Temperaturen bis zu 1200 °C erhaltenen Produkte entsprechen im Wesentlichen den Befunden der bei 800 °C hergestellten Produkte (CSN-Pyro1, CSN-Pyro2). Eine Temperaturerhöhung auf 1300 °C scheint mit einer Abnahme der Kristallinität einherzugehen.

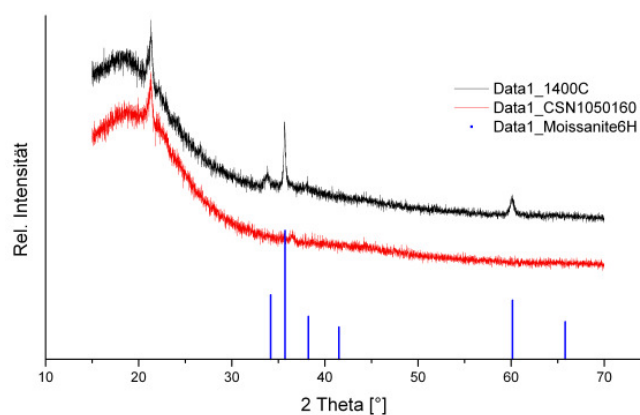


Abb. CSN 14: Gegenüberstellung des Produktes, welches bei Pyrolysetemperatur von 1400 °C erhalten wurde, mit einem Referenzdiffraktogramm von  $\alpha$ -SiC

Bei weiterer Zunahme der Pyrolysetemperatur wird das Auftreten einer neuen Phase beobachtet, welche als Siliciumcarbid in der hexagonalen Modifikation identifiziert werden konnte [12, 21]. Die entsprechenden Reflexe zeigen bei Temperaturen von 1400 °C und 1500 °C eine starke Ausprägung.

Bei einer Pyrolysetemperatur von 1600 °C sind die der carbidischen Phase zugewiesenen Reflexe nur noch rudimentär vorhanden.

## 4 Zusammenfassung

Durch die Immobilisierung von 1-Hexadecanol auf Chlorsiloxanpartikeln, welche sich durch einen durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von ca. 50 nm und einen Massenanteil an Chlor von 17 % auszeichnen, und nachfolgende Pyrolyse bei 800 °C unter Inertgasbedingungen wird ein schwarzes Produkt erhalten. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen offenbaren, dass die Pyrolysereaktion keine Morphologieänderung der Partikel zur Folge hat. XRD-Messungen deuten auf die Gegenwart einer graphitischen Phase hin, wobei eine Eingrenzung der vorliegenden Modifikation nicht möglich ist. Messungen des komplexen Widerstandes der modifizierten Partikel zeigen eine Frequenzabhängigkeit dieser Größe auf. Das Ohm'sche Verhalten der Graphitschichten wird vermutlich durch kapazitative Effekte infolge von Verschiebungsströmen innerhalb der CSN-Partikel überlagert.

Vor dem Hintergrund dieser Befunde ist davon auszugehen, dass die Ausbildung eines graphitartigen Coatings auf der Oberfläche der CSN-Partikel erfolgt ist.

Diese Aussage gilt es zukünftig durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zu untermauern. Weiterhin würde die Kenntnis des frequenzabhängigen komplexen Widerstandes un behandelter CSN-Partikel zum Verständnis der auftretenden Leitungsmechanismen beitragen.

Bei Pyrolysetemperaturen ab 1400 °C nimmt das zuvor rein schwarze Produkt partiell eine weiße bzw. blau-grüne Farbe an. Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen die Existenz einer neuen Phase auf, welche als  $\alpha$ -Siliciumcarbid identifiziert werden konnte.

Das Auftreten von Siliciumcarbid in verschiedenen farblichen Erscheinungsformen infolge von Verunreinigungen wurde vielfach beschrieben [7, 21, 22].

Die vorliegenden Resultate lassen den Schluss zu, dass eine thermische Behandlung organofunktionalisierter CSN-Partikel bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C die Darstellung von Siliciumcarbid-haltiger Partikel gestattet. Die Frage, ob die carbidische Phase tatsächlich im Form einer oberflächlichen Schicht auf den CSN-Partikeln vorliegt, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

Auch im Fall dieser Versuchssequenz würden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen weiterführende Aussagen, zulassen.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Bemerkungen zur Reaktionsführung

Da sich die in den durchgeführten Versuchen eingesetzten Reaktanden sowie die auftretenden Intermediate überwiegend durch eine hohe Instabilität gegenüber Hydrolyse auszeichnen, ist bei der Reaktionsführung ein möglichst vollständiger Wasserausschluss anzustreben. Zu diesem Zweck liegt allen Versuchsreihen eine im Folgenden beschriebene, allgemeine Arbeitsweise zugrunde:

Die verwendeten Apparaturen werden im evakuierten Zustand durch Erhitzen von an der Wandung adsorbiertem Wasser befreit und zur Beschickung mit Reaktanden nach dem Abkühlen mit Argon belüftet. Filtrationen erfolgen unter Aufrechterhaltung der Inertgasatmosphäre über Schlenkfritten (P4), welche zuvor dem oben erläuterten Trocknungsvorgang unterzogen wurden.

### 5.2 Darstellung der CSN-Partikel

Details hinsichtlich des Verfahrens zur Synthese von CSN-Partikeln sind Kapitel 3.4, Einleitung, zu entnehmen. Im Folgenden werden die Reaktionsparameter der Darstellung der für die Pyrolysereaktion eingesetzten CSN-Partikel zusammengestellt:

Volumenstrom Argon:	160 L·h <sup>-1</sup>
Volumenstrom Sauerstoff:	160 L·h <sup>-1</sup>
Temperatur Precursor:	20 °C
Temperatur Reaktor:	1050 °C
Länge Reaktor:	1000 mm
Durchmesser Reaktor:	80 mm

### 5.3 Immobilisierung von 1-Hexadecanol

Die kurz vor Reaktionsbeginn synthetisierten CSN-Partikel mit  $w(C) = 16,9 \%$  wurden unter Inertgasbedingungen in eine Apparatur, bestehend aus Schlenkkolben, Intensivkühler sowie Überdruckventil, überführt und nachfolgend mit einer Lösung aus 350 mL abs. THF, 35 mL Triethylamin und 20 g 1-Hexadecanol versetzt.

Die resultierende Suspension wurde für den Zeitraum von 12 h unter Inertgasatmosphäre am Rückfluss gekocht.

Nach Ablauf dieses Zeitintervalls erfolgte die Abtrennung des nunmehr funktionalisierten Materials über eine Schlenkfritte unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen. Der Rückstand wurde zweimal mit 50 mL abs. THF gewaschen und für die Dauer von 8 h im Vakuum (Feinvakuum) getrocknet.

Das Produkt lag Form eines weißen Pulvers vor.

### 5.4 Pyrolysereaktion

Das Produkt aus 5.3 wurde in ein horizontal montiertes Korundrohr überführt. Dieses wurde zunächst für den Zeitraum von 30 min. evakuiert und anschließend mit Argon belüftet. Das Reaktionsrohr wurde unter Aufrechterhaltung der Inertgasbedingungen in einen Hochtemperaturofen überführt und einem definierten Aufheizprogramm unterworfen. Die Zieltemperatur wurde für 24 h bzw. 48 h konstant gehalten. Während des Aufheizprozesses, der Reaktion und des Abkühlvorgangs wurde stets ein geringer Überdruck an Inertgas angelegt, um das Eindringen von Luft in das Reaktionsrohr zu verhindern.

# 6 Anhang

## 6.1 Liste der eingesetzten Geräte

Kohlenstoffanalyse:	Eltra, CS-2000
Röntgendiffraktometer:	Stoe, Stadi P PSD Cu-K $\alpha$ -Strahlung Software WinX <sup>pow</sup>
Rasterelektronenmikroskop:	FEI-Philips XL 30 Wolfram-Kathode 0,5 V-30 kV
Synthese CSN-Partikel:	Rohröfen, Gero F 100-1000/13, $t_{\max}=1350$ °C
Pyrolysereaktion:	Rohröfen, Gero HTRH, $t_{\max}=1600$ °C
Impedanzmessanlage:	Electrochemical Workstation Zahner IM6e

## 6.2 Chemikalien

Silicium(IV)-chlorid	techn. (Fluka)
Tetrahydrofuran	wasserfrei, 99,9 % (Aldrich)
Triethylamin	p.a. > 99,5 % (Fluka)
1-Hexadecanol	99 % (Aldrich)
Argon	Linde 5.0 N
Sauerstoff	Linde 4.8 N

## 7 Literatur

- [1] M. ZÄHLICH, V. V. BARANAUSKAS, J. S. RIFFLE, M. SAUNDERS, T. G. ST. PIERRE, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2648
- [2] S. TOMITA et al., *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 5452
- [3] X.-T. ZHANG, W.-L. SONG, L.-G. GUO, M.-L. HU, C.-S. XIE, *Tujin Jishu* **2007**, *28*, 333
- [4] S. C. TSANG, V. CAPS, WO 2003057626
- [5] Y. WU, P. YANG, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 43
- [6] J.-H. HWANG, V. P. DAVID, M. H. TENG, J. J. HOST, B. R. ELLIOTT, D. L. JOHNSON, T. O. MASON, *Journal of Materials Research* **1997**, *12*, 1076
- [7] N. N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press Oxford, New York **1985**
- [8] Z. R. HUANG et al., *J. Mater. Sc.* **1996**, *31*, 4327
- [9] V. BUSCHMANN, S. KLEIN, H. FUEß, H. HAHN, *Journal of Crystal Growth* **1998**, *193*, 335
- [10] S. MATTHEWS, M. J. EDIRISINGHE, M. J. FOLKES, *Ceramics International* **1999**, *25*, 49
- [11] Q. L. JUNQING et al., *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 507
- [12] J. Y. GUO, F. GITZHOFER, M. I. BOULOS, *J. Mater. Sc.* **1995**, *30*, 5589
- [13] H. DAI, E. W. WONG, Y. Z. LU, S. FAN, C. M. LIEBER, *Nature* **1995**, *375*, 769
- [14] *Silicon Carbide Electronic Material and Devices*, *MRS Bull.* **1997**, *22*
- [15] B. HAIGIS, A. PICKERING, *Laser Optron.* **1994**, *13*, 15
- [16] T. CHUNHE, G. JIE, *Journal of Nuclear Materials* **1995**, *224*, 103
- [17] Y.-H. YUN, S.-C.-CHOI, *Yoop Hakhoechi* **1997**, *34*, 1199
- [18] V. K. PECHARSKY, Y. ZAVALIJ, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer **2005**



- 
- [19] HOLCOMBE, US AEC Ridge Y-12 Plant, Report Y1887, **1973**, STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPOW Powder Diffraction Software*, Version 1.08, **2000**
- [20] E. BARSOUKOV, J. R. MACDONALD, *Impedance Spectroscopy*, Wiley-Interscience **2005**
- [21] N. THIBAUT, *Am. Mineral.* **1944**, 29, 327
- [22] M. ADAMSKY, *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1959**, 111, 350







# Zusammenfassung und Ausblick



# Zusammenfassung und Ausblick

## 1 Magnetorheologische Flüssigkeiten

Im Rahmen einer Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung ISC, Würzburg, wurde die gezielte Organofunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln als alternative Strategie zur Optimierung der Materialeigenschaften von magnetorheologischen Flüssigkeiten (MRFs) geprüft. Dabei stand insbesondere die Auflösung des Zielkonfliktes zwischen hoher Sedimentationsstabilität und niedriger Basisviskosität im Vordergrund.

Im Focus einer ersten Versuchsreihe stand die Prüfung einer grundsätzlichen Eignung von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz zur Oberflächenfunktionalisierung von Carbonyleisenpartikeln. Weiterhin wurde die Ermittlung von Methoden zur gezielten Optimierung des Bedeckungsgrades durch eine geeignete Aktivierung der Partikeloberfläche angestrebt.

Der Massenanteil an Kohlenstoff, welcher infolge der Funktionalisierung mittels n-Octanol auf der Partikeloberfläche etabliert werden konnte, beläuft sich zu 0,14 %. Dieser Gehalt an immobilisiertem organischen Material erwies sich als ausreichend, um den Partikeln hydrophobe Eigenschaften zu verleihen.

Eine deutliche Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Vergleich zu diesem Referenzsystem gelang im Fall einer Aktivierung durch partielle Hydrolyse (Fe-PH) um 80 %, durch eine Vorbehandlung mit Salpetersäure (FE-HNO<sub>3</sub>) um 78 % sowie durch eine Vorbehandlung mit Salzsäure (Fe-HCl) um 30 %.

Im Rahmen einer zweiten Versuchssequenz wurde der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel auf die wesentlichen Materialeigenschaften einer MRF (off-state-Viskosität, Sedimentationsstabilität, Schubspannung im Magnetfeld) exemplarisch anhand von C18-modifizierten Carbonyleisenpartikeln ermittelt.

Magnetorheologische Suspensionen auf Basis der funktionalisierten Partikel zeichnen sich im unpolaren Trägermedium gegenüber Formulierungen auf Basis unbehandelter Partikel durch eine verminderte Basisviskosität aus. Allerdings verursacht die Organofunktionalisierung gleichzeitig eine Reduktion der Sedimentationsstabilität. Der Effekt, welcher durch die kovalente Anbindung eines C18-Kohlenwasserstoffrestes in eine magnetorheologische Formulierung imp-

lementiert wurde, ist auf dem Leistungsniveau eines konventionellen Dispergiermittels angesiedelt.

Im polaren Trägermedium wurden keinerlei Auswirkungen der Funktionalisierung auf die rheologischen Eigenschaften sowie das Sedimentationsverhalten der magnetorheologischen Flüssigkeit beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Suspensionen wurden unabhängig von der Art des Trägermediums durch die Oberflächenfunktionalisierung der Carbonyleisenpartikel nicht beeinflusst.

Basierend auf diesen Erkenntnissen bestand das Ziel einer dritten Testreihe in der Identifizierung geeigneter Kombinationen aus Oberflächenmodifikation und Trägermedium zur Auflösung des Zielkonfliktes zwischen Basisviskosität und Sedimentationsstabilität.

Dabei erwies sich die Kombination von mercaptosiloxan-modifizierten Carbonyleisenpartikeln mit polaren Polyalkylenglycolen als leistungsfähige Maßnahme zur Stabilisierung der Suspensionen gegenüber Sedimentation.

Im Fall des Produktes Clariant PR300 führte ein Austausch der unbehandelten Carbonyleisenpartikel zu einer Erhöhung der Phasengrenze von 60 % auf 84 % im Sedimentationsversuch, begleitet von einem tolerierbaren Anstieg der dynamischen Viskosität um ca. 25 mPa·s.

Bei Einsatz des Polyalkylenglycols Clariant M350 konnte der Zielkonflikt zwischen Sedimentationsstabilität und Basisviskosität weiter aufgeweitet werden. Die Modifikation durch das mercapto-terminierte Siloxan führte zu einer Erhöhung der Phasengrenze von 31 % auf 68 % im Sedimentationsversuch, entsprechend einer Zunahme der Sedimentationsstabilität um 120 %. Diese Maßnahme ging mit einem Anstieg der dynamischen Viskosität um lediglich 10 mPa·s einher. Darüber hinaus zeichnet sich diese Formulierung durch eine relativ niedrige Basisviskosität unter deutlich unter 100 mPa·s aus und ist somit vor dem anwendungstechnischen Hintergrund von großem Interesse.

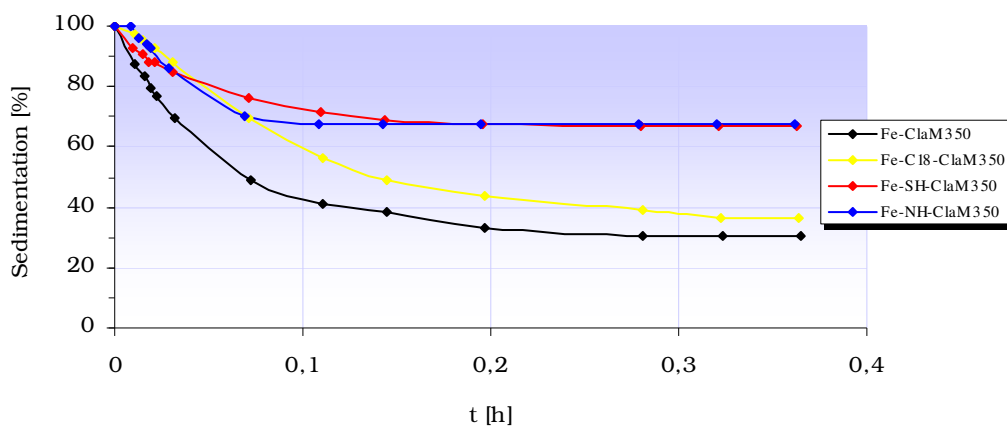


Abb.Z 1: Sedimentationsverhalten magnetorheologischer Formulierungen mit einem Volumenanteil an Carbonyleisenpartikeln von 20 % im Trägermedium Clariant M350



Offenbar ist eine Aushebelung des Zielkonfliktes zwischen Viskosität und Sedimentationsbeständigkeit durch die Immobilisierung von Verbindungen möglich, welche befähigt sind, den Aufbau von schwachen interpartikulären Netzwerken fördern, ohne gleichzeitig eine Agglomeration der Partikel zu verursachen. In diesem Zusammenhang stellen mercaptofunktionalisierte Siloxane eine geeignete Verbindungsklasse dar.

Diese Strategie eröffnet somit eine neue Perspektive zur Verbesserung der Beständigkeit und Leistungsfähigkeit der Suspensionen ohne gleichzeitige Erhöhung von Viskosität und Abrasivität.

Weiterführende Versuche zur Langzeitstabilität magnetorheologischer Suspensionen auf Basis organofunktionalisierter Carbonyleisenpartikel stehen noch aus.

Eine systematische Untersuchung der rheologischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Spacerlänge und funktionellen Gruppe würde zum tieferen Verständnis der Vorgänge an der Phasengrenze zwischen anorganischen Partikeln und organischem Trägermedium beitragen.

Die Wirkweise immobilisierter Reagenzien bedingt eine gewisse Anzahl an translatorischen Freiheitsgraden und ist somit oftmals an eine gewisse Kettenlänge des Moleküls gekoppelt. Die Verankerung hochmolekularer Verbindungen lässt infolge ihres hohen sterischen Anspruchs jedoch lediglich kleine Bedeckungsgrade zu. Eine nachgeschaltete Umsetzung mit sterisch anspruchslosen, nicht-funktionellen Nucleophilen sollte die Beständigkeit der verankerten Moleküle gegenüber Hydrolyse deutlich erhöhen.

Vor dem anwendungstechnischen Hintergrund ist die Aktivierung der Oberfläche der Carbonyleisenpartikel in einer Gasphasenreaktion gemäß Abschnitt 3.3.4, Einleitung, von großem Interesse.

## 2 Strukturklebstoffe auf Epoxidbasis für den Kraftfahrzeugbau

Im Focus einer Kooperation mit der Henkel KGaA, Düsseldorf, stand die Optimierung der Materialeigenschaften von Strukturklebstoffen auf Epoxidbasis für den Einsatz im Kraftfahrzeugbau. Dabei wurde die Organofunktionalisierung anorganischer Füllstoffe, welche in Strukturklebstoffen zur Anwendung gelangen bzw. von gewissem Interesse hinsichtlich eines Einsatzes sind, als Strategie zur Optimierung der mechanisch-dynamischen Eigenschaften von zähelastifizierten Strukturklebstoffen auf Epoxidharzbasis geprüft. Zu diesem Zweck erfolgte die kovalente Anbindung von ausgewählten organischen Molekülen bzw. Harzen auf der Partikeloberfläche, die befähigt sind, unter Polymerisationsbedingungen eine kovalente Anbindung an das Epoxidharz zu etablieren. I

Im Rahmen einer ersten Versuchssequenz wurde eine systematische Studie der Organofunktionalisierung von Titan(IV)-oxid-Partikeln unter Verwendung von Silicium(IV)-chlorid als Kuppelungsreagenz auf Grundlage eines analytisch gut zugänglichen Modellsystems durchgeführt. Dabei wurden verschiedenartige Strategien hinsichtlich einer Eignung zur gezielten Einstellung des Bedeckungsgrades geprüft und bewertet.

Das Produkt der Oberflächenfunktionalisierung unter Einsatz eines konventionellen, kommerziell erhältlichen Silans gleicher Kettenlänge (Triethoxyoctylsilan) zeigte in Relation zum Standardsystem  $\text{SiCl}_4/\text{n-Octanol}$  (0,63 %) einen um 33 % verminderten Massenanteil an Kohlenstoff (0,42 %).

Offenbar stellt das auf Silicium(IV)-chlorid basierende Verfahren zur Oberflächenmodifikation eine leistungsfähige Alternative zu konventionellen Silanen dar.

Die Umsetzung mit Silicium(IV)-chlorid in Gegenwart einer geringen, definierten Menge an Wasser führte insbesondere bei einem Silicium(IV)-chlorid-Wasser-Verhältnis von 10:1 zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes um eine Zehnerpotenz (0,63 % auf 8,13 %). Der erzielte Kohlenstoffgehalt bei der Verankerung einer  $\text{C}_8$ -Kohlenwasserstoffverbindung stellt im Hinblick auf die bekannte Literatur einen außerordentlich hohen Wert dar. Darüber hinaus wurde durch diese Maßnahme eine Erhöhung der BET-Oberfläche der Partikel von  $6,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf  $102,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  hervorgerufen. Bei der Bewertung dieser Zahl ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Ermittlung der spezifischen Oberfläche anhand einer organofunktionalisierten Probe vorgenommen wurde. Dabei kann eine Wechselwirkung zwischen Adsorptiv und immobilisierten Verbindungen nicht ausgeschlossen werden.

Diese Methode stellt somit eine effiziente Strategie zur Optimierung des Bedeckungsgrades dar und ist vermutlich weiterhin geeignet, die spezifische Oberfläche wahrscheinlich beliebiger oxidischer Verbindung unter geringem materiellen und zeitlichen Aufwand um ein Vielfaches zu erhöhen.

Darüber hinaus eröffneten sich weitere anwendungstechnische Perspektiven, wenn die Etablierung einer derartigen Chlorsiloxanhülle um die Titan(IV)-oxidpartikel eine Unterdrückung der UV-katalytische Aktivität dieses Materials zuließe. Eine Überprüfung dieser Hypothese steht noch aus.

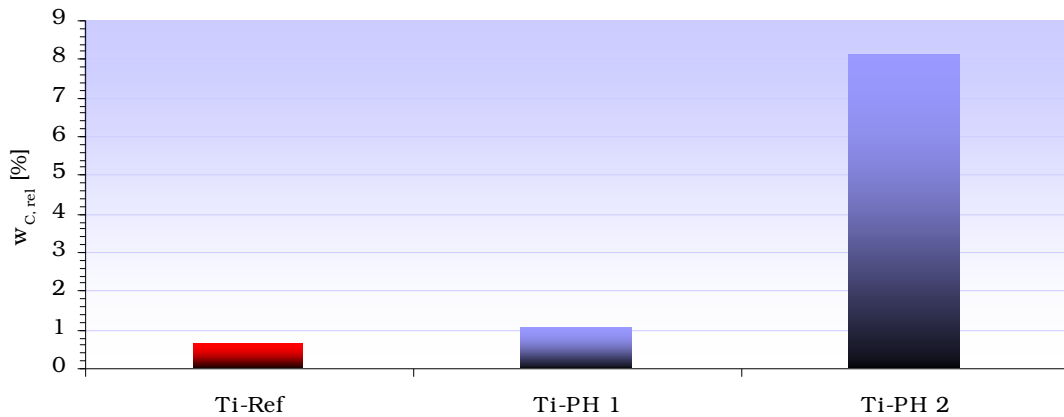


Abb. Z 2: Partielle Hydrolyse: PH1: SiCl<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O=1:5, PH2: SiCl<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O=10:1

Die Reaktion der Füllstoffpartikel mit Silicium(IV)-chlorid in der Gasphase gestattet eine sehr einfache Regulierung des Bedeckungsgrades durch die Einstellung des Dampfdruckes von Silicium(IV)-chlorid. Weiterhin sind durch dieses Verfahren im Vergleich zur Umsetzung in der flüssigen Phase weitaus höhere Bedeckungsgrade zugänglich. Die Gasphasenreaktion bei einem Dampfdruck des Kupplungsreagenzes von 1100 mbar führte zu einem Produkt, welches sich in Relation zur Reaktionsführung in der flüssigen Phase durch einen um Faktor zehn erhöhten Bedeckungsgrad auszeichnet.

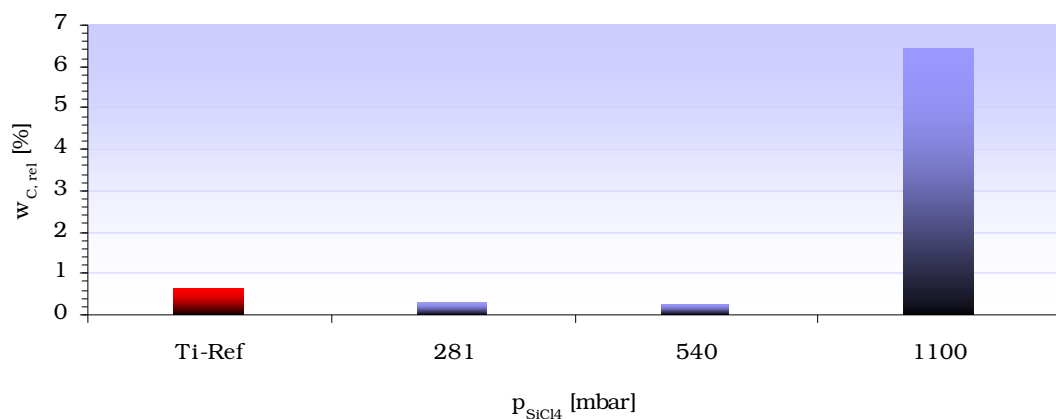


Abb. Z 3: Abhängigkeit des Bedeckungsgrades vom Dampfdruck des Silicium(IV)-chlorids

Die Versuchsequenz unter Variation der Reaktortemperatur zeigte auf, dass die Funktionalisierungsreaktion bei Temperaturen um 120 °C mit maximaler Effizienz abläuft.

Eine Kombination der optimalen Bedingungen hinsichtlich Temperatur von Kupplungsreagenz und Reaktor birgt weiteres Potential zur Erhöhung des Bedeckungsgrades.

Als verfahrenstechnische Vorzüge dieser Methode sind der geringe Verbrauch an Kupplungsreagenz sowie die extrem kurze Reaktionsdauer anzuführen. Zudem wird eine Aufarbeitung der Produkte überflüssig.

Im Rahmen einer zweiten Versuchsreihe erfolgte die Untersuchung des Potentials oberflächenmodifizierter Füllstoffpartikel in Strukturklebstoffen. Als Referenzsystem fungiert dabei eine 1K-Epoxid-Modellformulierung. Zur Beurteilung des dynamisch-mechanischen Verhaltens der Klebschichten wurde die Parameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie der Impact Peel Test als Maß für Schlagzähigkeit herangezogen.

Als Füllstoffverbindungen gelangten mikroskalige Titan(IV)-oxid- sowie Calciumcarbonatpartikel zum Einsatz.

Die Immobilisierung mercapto- sowie aminoterminierter Reagenzien auf der Oberfläche von mikroskaligen Titan(IV)-oxid-Partikeln führt im Wesentlichen zu identischen Resultaten. Es resultiert eine leichte Erhöhung der Zugscherfestigkeit bei kleinen und mittleren Füllgraden gegenüber der ungefüllten Referenzformulierung sowie der Klebungen auf Grundlage der nicht modifizierten Füllstoffe. Damit einhergehend wurde eine Verschiebung des kohäsiven Bruchverhaltens zu höheren Füllgraden verzeichnet.

Während die Winkelschälfestigkeit im Fall unbehandelter Füllstoffe mit steigendem Füllgrad einer nahezu linearen Abnahme unterliegt, durchläuft dieser Parameter im Fall einer Mercapto- bzw. Aminofunktionalisierung bei einem Füllgrad von 20 % ein Maximum.

Als Folge eines Zusatzes unmodifizierter Füllstoffpartikel auf Titan(IV)-oxidbasis wird eine Abnahme der Schlagschälfestigkeit mit steigendem Füllgrad registriert. Durch die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol kann die Winkelschälfestigkeit bis hin zu Füllgraden von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung gehalten werden.

Abb. Z 4 zeigt die prozentuale Zunahme des jeweiligen Prüfparameters infolge der Funktionalisierung mit 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol im Vergleich zu einem System auf Basis nicht-funktionalisierter Partikel.

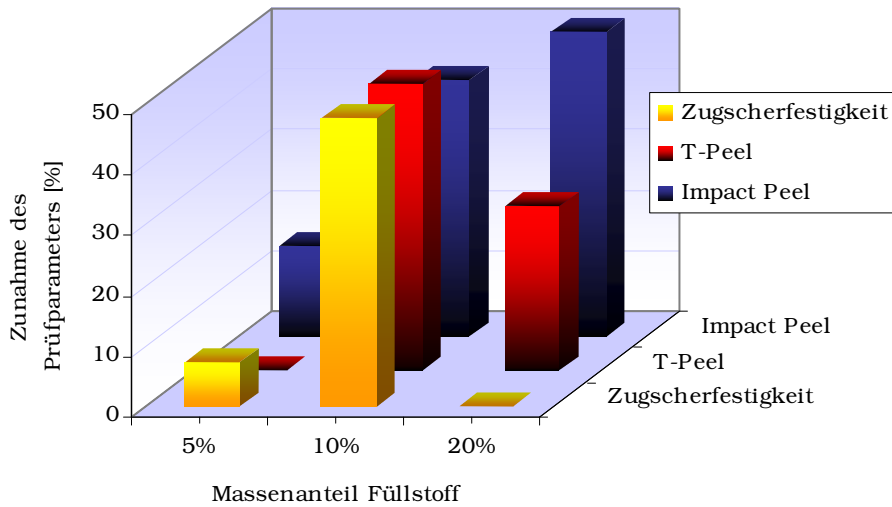


Abb. Z 5: Prozentuale Zunahme der Prüfparameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie Schlagschälfestigkeit in Relation zu unbehandelten Partikeln für Produkt Ti-SH

Die Aminofunktionalisierung der Titan(IV)-oxidpartikel führt bei einem Füllgrad von 5 % zu einer Erhöhung des Schlagschälwiderstandes um etwa 30 % bezüglich einer ungefüllten Klebung und etwa 40 % in Relation einer Klebung auf Basis der unmodifizierten Partikel. Bei hohen Füllgraden (20 %) rangiert dieser Parameter auf dem Niveau der ungefüllten Klebung. Gegenüber einer Formulierung auf Basis unbehandelter Füllstoffpartikel entspricht dieser Wert einer Zunahme der Schlagschälfestigkeit um ca. 1000 %.

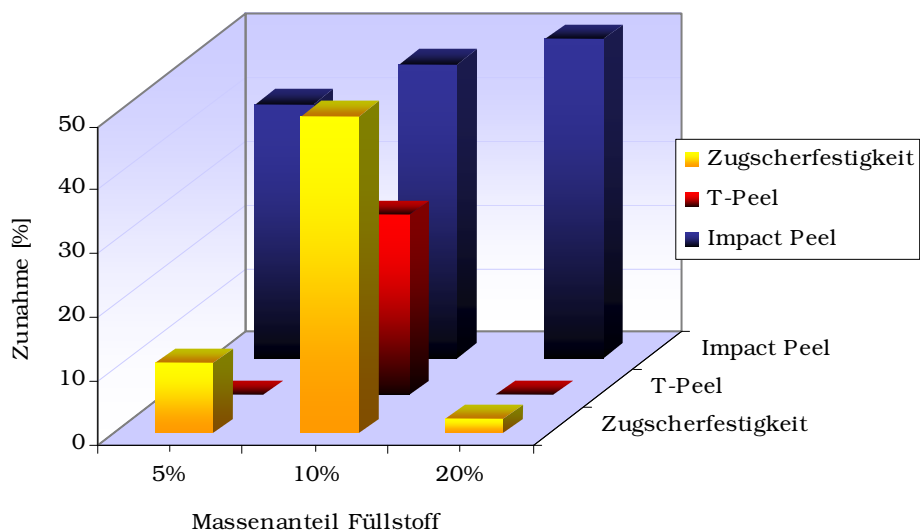


Abb. Z 6: Prozentuale Zunahme der Prüfparameter Zugscherfestigkeit, Winkelschälfestigkeit sowie Schlagschälfestigkeit in Relation zu unbehandelten Partikeln für Produkt Ti-NH

Die Beimengung unbehandelter Füllstoffpartikel auf Grundlage von Calciumcarbonat übt nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Zugscherfestigkeit der Klebschicht aus.

Die Aminofunktionalisierung der Kreidepartikel geht unabhängig vom Füllgrad der Formulierung mit einer Erhöhung der Zugscherfestigkeit um etwa 10 % einher, während eine Mercapto-funktionalisierung keinerlei Auswirkung auf diesen Parameter zeigt.

Die Beimengung unmodifizierter Kreidepartikel geht mit einer stetigen Abnahme der Winkelschälfestigkeit bis auf 60 % des Ursprungswertes im Fall einer 20 %igen Formulierung einher. Durch die Immobilisierung von 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol kann die Winkelschälfestigkeit bis hin zu Füllgraden von 10 % auf dem Niveau der ungefüllten Klebung gehalten werden. Der Austausch unbehandelter Kreidepartikel gegen die aminomodifizierte Variante führt zu einer deutlichen Zunahme der Winkelschälfestigkeit insbesondere bei mittleren und hohen Füllgraden. Bei einem Füllgrad von 20 % wurde eine Erhöhung dieses Prüfparameters um 20 % bezüglich des ungefüllten Systems bzw. um 90 % in Relation zum unbehandelten Füllstoff registriert.

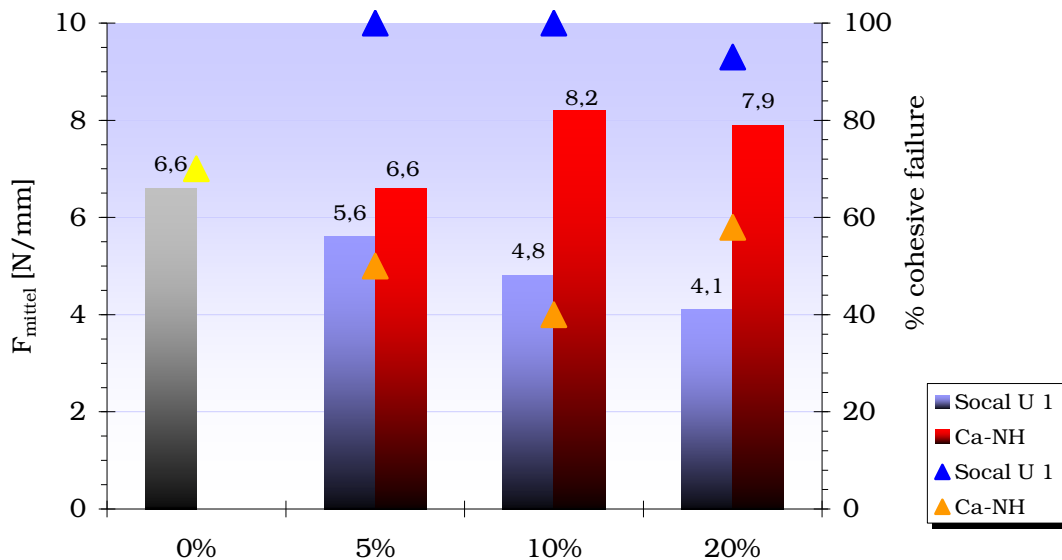


Abb. Z 7: Erhöhung der Winkelschälfestigkeit durch Immobilisierung von Jeffamine T-403 auf Kreidepartikeln im Vergleich zum System auf Basis nicht funktionalisierter Partikel

Die Schlagschälfestigkeit bei tiefen Temperaturen wird als Indikator für die Zähigkeit und Tief-temperaturflexibilität eines Klebstoffs herangezogen.

Bei einer Temperatur von -20 °C führt die Mercaptofunktionalisierung der Kreidepartikel zu einer erheblichen Verbesserung dieses Prüfparameters gegenüber einer ungefüllten Formulierung und insbesondere gegenüber Klebungen auf Basis unbehandelter Füllstoffe.

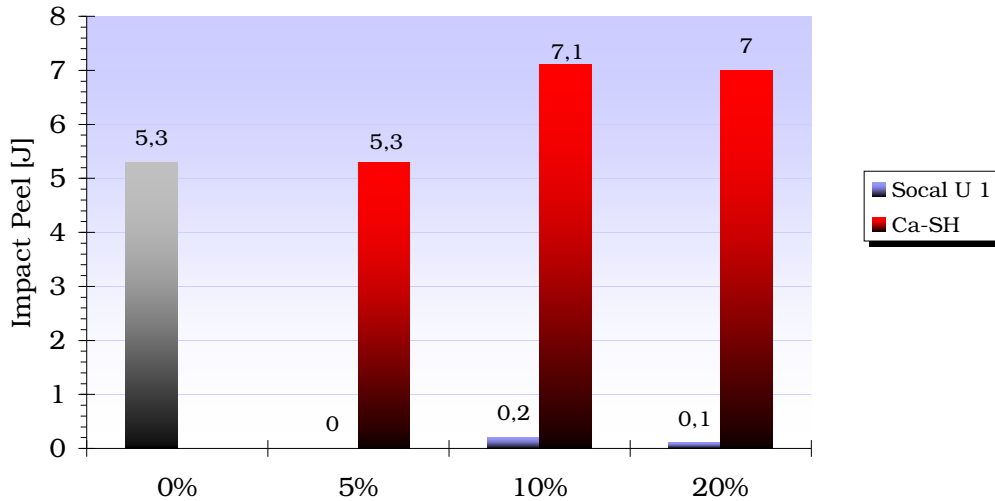


Abb. Z 8: Schlägschälfestigkeit einer Klebschicht auf Basis mercapto-funktionalisierter Kreidepartikel bei einer Temperatur von  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zum System auf Basis nicht-funktionalisierter Partikel

Die Darstellung eines Blindproduktes durch Nachstellung der Reaktionssequenz zur Synthese von Produkt Ca-NH unter Auslassung des Umsetzungsschrittes mit Silicium(IV)-chlorid sollte Aufschluss geben hinsichtlich der Fragestellung, ob die beobachteten Effekte tatsächlich aus einer kovalenten Füllstoffanbindung hervorgehen. Tatsächlich wiesen Klebungen auf Basis des Blindproduktes ähnliche Zugscherfestigkeiten auf wie Kreidepartikel, welche unter Einsatz von Silicium(IV)-chlorid als Kupplungsreagenz modifiziert wurden. Hinsichtlich der Schälfestigkeit zeigten Kreidepartikel mit Reaktivanbindung erst bei höheren Füllgraden Vorteile gegenüber der Variante ohne Reaktivanbindung.

Vor dem Hintergrund dieser Resultate wird die Frage aufgeworfen, ob die beobachteten Effekte zumindest partiell auf eine Beeinflussung der Vernetzungscharakteristik der Klebschichten infolge von überschüssigem, lediglich physisorbierten Funktionalisierungsreagenz zurückzuführen sind.

Zumindest im Fall der mercapto-funktionalisierten Kreidepartikel liegen deutliche Hinweise auf die Wirkweise kovalent angebundener Moleküle vor. Dieses Produkt führt auch nach einer sorgfältigen Entfernung von physisorbiertem Funktionalisierungsreagenz im Hochvakuum ( $10^{-5}$  mbar) zu einer signifikanten Erhöhung der Prüfparameter in Relation zu nicht funktionalisierten Partikeln

Zur abschließenden Beurteilung dieser Frage sind weitere, grundlegendere Studien erforderlich.

Bisher liegen keinerlei Erfahrungen zur Langzeitstabilität von Klebungen auf Basis mittels Silicium(IV)-chlorid funktionalisierter Partikel vor. Diese Untersuchungen haben aufgrund der Tat-

sache, dass die Anwesenheit von Chlorspuren in den Klebschichten nicht ausgeschlossen werden kann, insbesondere im Fall von Blechklebungen eine gewisse Brisanz.

SRENGER et al. [EPO 5] untersuchten den Einfluss von funktionalisierten Nanopartikeln auf die Leistungseigenschaften von zähelastifizierten Klebungen. Dabei wurden maximale Effekte bei einem Füllgrad unter 5 % beobachtet. Vor diesem Hintergrund sollten nachfolgende Studien diesen Bereich geringer Füllgrade ebenfalls berücksichtigen.



### 3 Etablierung eines leitfähigen Coatings sowie einer Siliciumcarbidschicht auf Chlorsiloxanpartikeln

In Kooperation mit der ContiTech AG wurde angestrebt, Chlorsiloxanpartikel (CSN) mit speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften auszustatten. Im Focus des Interesses stand dabei die Etablierung einer elektrisch leitfähigen Schicht auf der Oberfläche nanoskaliger Chlorsiloxanpartikel. Zu diesem Zweck wurden organofunktionalisierte CSN-Partikel einer Pyrolyse unter Inertgasbedingungen bei einer Temperatur von 800 °C unterworfen, in deren Verlauf die organische Verbindung unter zunehmender Kondensation in eine graphit- oder rußartige Schicht überführt werden sollte.

Durch die Immobilisierung von 1-Hexadecanol auf Chlorsiloxanpartikeln, welche sich durch einen durchschnittlichen Primärpartikeldurchmesser von ca. 50 nm und einen Massenanteil an Chlor von 17 % auszeichnen, und nachfolgende Pyrolyse bei 800 °C unter Inertgasbedingungen wurde ein Produkt schwarzer Färbung erhalten. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen offenbaren, dass die Pyrolysereaktion keine Morphologieänderung der Partikel zur Folge hat. XRD-Messungen deuten auf die Gegenwart einer graphitischen Phase hin, wobei eine Eingrenzung der vorliegenden Modifikation nicht möglich ist. Messungen des komplexen Widerstandes der modifizierten Partikel zeigen eine Frequenzabhängigkeit dieser Größe auf. Das Ohm'sche Verhalten der Graphitschichten wird vermutlich durch kapazitative Effekte infolge von Verschiebungsströmen innerhalb der CSN-Partikel überlagert.

Vor dem Hintergrund dieser Befunde ist davon auszugehen, dass die Etablierung eines graphitartigen Coatings auf der Oberfläche der CSN-Partikel gelungen ist.

Diese Aussage gilt es zukünftig durch transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen zu untermauern. Weiterhin würde die Kenntnis des frequenzabhängigen komplexen Widerstandes un behandelter CSN-Partikel zum Verständnis der auftretenden Leitungsmechanismen beitragen.

Eine weitere Versuchssequenz sollte aufzeigen, ob die Pyrolyse organofunktionalisierter CSN-Partikel bei hohen Temperaturen eine geeignete Methode zur Darstellung von Siliciumcarbids-Core-Shell-Partikeln darstellt.

Durch sukzessive Erhöhung der Pyrolysetemperatur in 100 °C-Intervallen bis hin zu 1600 C konnte dabei eine Eingrenzung des Temperaturbereiches, an welchen das Auftreten einer carbidschen Phase gekoppelt ist, vorgenommen werden.

Bei Pyrolysetemperaturen ab 1400 °C nahm das zuvor rein schwarze Produkt partiell eine weiße bzw. blau-grüne Farbe an. Röntgenpulverdiffraktogramme wiesen auf die Existenz einer neuen Phase hin, welche als  $\alpha$ -Siliciumcarbids identifiziert werden konnte.

Das Auftreten von Siliciumcarbid in verschiedenen farblichen Erscheinungsformen infolge von Verunreinigungen wurde vielfach beschrieben [CSN 7, 21, 22].

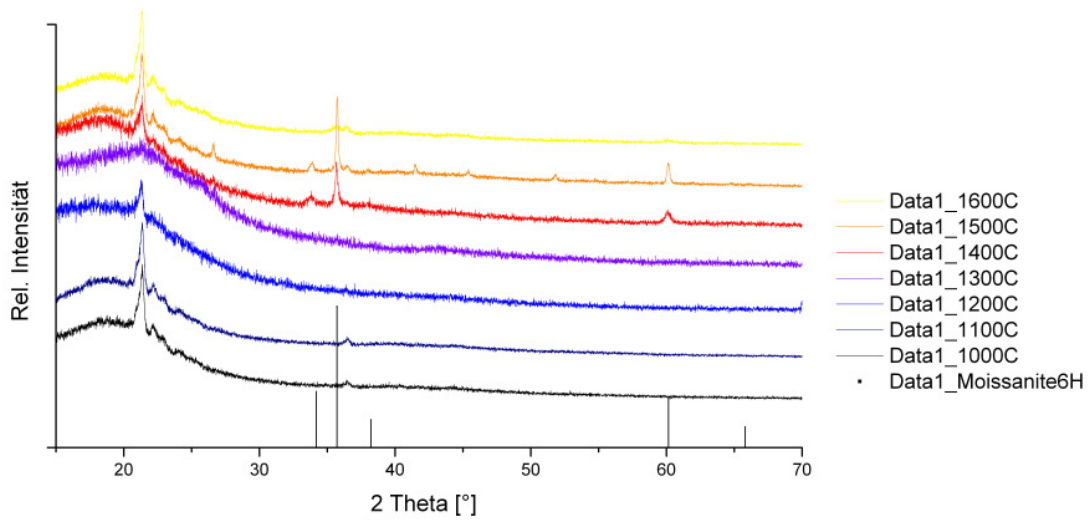


Abb. Z 9: Gegenüberstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte der Pyrolysereaktionen bei unterschiedlichen Temperaturen sowie einer Referenz  $\alpha$ -SiC [CSN 21]

Die vorliegenden Resultate lassen den Schluss zu, dass eine thermische Behandlung organofunktionalisierter CSN-Partikel bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1500 °C die Darstellung Siliciumcarbid-haltiger Partikel gestattet. Die Frage, ob die carbidische Phase tatsächlich in Form einer oberflächlichen Schicht auf den CSN-Partikeln vorliegt, kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht beantwortet werden.

Auch im Fall dieser Versuchssequenz würden transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen weiterführende Aussagen zulassen.





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Lena Müller  
geboren am 18.12.1978  
Geburtsort: Minden

## Promotion und Studium

ab 07/2005 Anfertigung der Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover  
10/2004 – 04/2005 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover  
Thema: Oberflächenfunktionalisierung von Kieselsäuren  
10/2000 – 04/2005 Chemiestudium an der Universität Hannover

## Berufliche Tätigkeiten

02/2001 – 05/2004 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover  
seit 12/2008 Materialentwicklung, Continental AG, Hannover

## Industriepraktikum

08/2005 – 10/2005 Henkel KGaA, Düsseldorf, Zentrale Forschung, Advanced Polymers

## Berufsausbildung

02/2001 – 05/2004 Ausbildung zur Chemielaborantin, BASF PharmaChemikalien GmbH & Co.KG, Werk Minden

## Schulbildung

09/1989 – 06/1998 Gymnasium Petershagen, Abschluss: Abitur

## Publikation

R. Wartchow, L. Müller, M. Binnewies, Crystal structures of

$\text{Mn}_3(\text{Ga}_{2-y}\text{Mn}_y)(\text{Ge}_{3-z}\text{Si}_z\text{O}_{12})$  and  $\text{Mn}_{6-y}\text{Ga}_y(\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z)\text{O}_{12}$

*Z. Krist.* **2003**, 218, 373

## Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 23. April 2008

Lena Müller