

Modifizierung anorganischer Oberflächen für Anwendungen in nanostrukturierten Kompositmaterialien

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

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Ann-Christin Möller
geboren am 18.05.1986 in Bückeburg

2018

Referent: Prof. Dr. Michael Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. Franz Renz

Tag der Promotion: 18.12.2017

- Meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Oma -

„Science and everyday life cannot and should not be separated.“

- Rosalind Franklin -

Danksagung

Die hier vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover erarbeitet. Prof. Binnewies gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung und die stetige Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Des Weiteren bedanke ich mich bei Prof. Dr. Franz Renz, Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover, für die Übernahme des Korreferats.

Bei Prof. Dr. Detlef W. Bahnemann, Institut für Technische Chemie der Leibniz Universität Hannover, bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dem Arbeitskreis Binnewies danke ich für die anregende Arbeitsatmosphäre. Hervorzuheben sind hier Dr. Dennis Schünemann für die gute Unterstützung am Anfang der Arbeit und die Erörterung von wissenschaftlichen Fragestellungen, Dr. Stephen Witte für eine kurze Einführung in Silanisierungsmethoden und Dr. Nele Schwarzbürger für die gute Laboratmosphäre.

Den Projektpartnern des Innovationsverbundes NANOKOMP danke ich für die intensive und freundliche Zusammenarbeit. Besonders danke ich dabei Jutta Hesselbach und Dr. Nina Barth vom Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig und Jens Wolters von der Firma BÜFA für die enge und gute Zusammenarbeit bei der Herstellung und Charakterisierung von Beschichtungen.

Dr. Dennis Schünemann, Marc Krey und Claudia Schulze danke ich für die Durchführung der TG-Messungen und Hilfestellung bei deren Auswertung. Marc Krey danke ich außerdem für die Durchführung von BET-Messungen. Claudia Schulze und Petra Zoch danke ich für die Messungen des Kohlenstoffmassenanteils meiner Proben. Dr. Sonja Locmelis danke ich für die Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen. Dr. Edgar Milke danke ich für seine Unterstützung bei

der Wartung und Reparaturen von Vakuumpumpen. Frank Steinbach vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie und Dennes Nettelroth vom Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover danke ich für die REM-Aufnahmen und EDX-Spektren der Beschichtungen.

Meinen Hiwis Norman Herrmann, Franziska Lübke und Kristin Kirchberg sowie Carina Brück danke ich für die engagierte und selbstständige Mitarbeit bei der Durchführung von Experimenten und der Charakterisierung der Proben. Der Erasmus-Studentin Élodie Dalodière danke ich ebenfalls für ihre Mitarbeit bei Experimenten. Bei Franziska Lübke bedanke ich mich außerdem für viele fachliche Diskussionen, die Durchsicht dieser Arbeit und für die zahlreichen Feierabendbiere.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bedanke ich mich außerdem bei Dr. Hendrik Fullriede und Dr. Gesa Zahn.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Schwester und meiner Großmutter, ohne die ich heute nicht da wäre, wo ich bin.

Kurzzusammenfassung

Oberflächen-modifizierte Nanopartikel zeigen oft andere Eigenschaften als nicht-funktionalisierte Partikel. Sie können in vielen Anwendungen, wie z.B. Energiespeichermaterialien, benutzt werden. Die Funktionalisierung kann auch für eine verbesserte Einbettung von Nanofüllstoffen in Harzsystemen sorgen. In dieser Arbeit wurden oberflächen-modifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel verwendet, um die Füllstoff-Polymer-Kompatibilität, die mechanischen und die *Easy-to-clean*-Eigenschaften der resultierenden Nanokompositbeschichtungen zu untersuchen und zu verbessern.

Die Oberflächeneigenschaften der Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden mithilfe von verschiedenen Alkoxysilanen verändert. Diese Silan-Kupplungsreagenzien (*Silane Coupling Agents*, SCA) tragen hydrolysierbare Gruppen. Nach erfolgter Hydrolyse bilden sich Silanolgruppen, die dann mit den Hydroxylgruppen der anorganischen Partikeloberfläche kondensieren. Bestimmte organische Gruppen können darüber hinaus z.B. mit einem Polymersystem wechselwirken. Die oberflächen-modifizierten Partikel wurden mittels Elementaranalyse (Gesamtkohlenstoffmassenanteil), Infrarot- und RAMAN-Spektroskopie, Thermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, und durch die Bestimmung der spezifischen Oberfläche charakterisiert. Eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel mit verschiedenen Organosilanen konnte somit bestätigt werden.

Der Effekt der funktionalisierten Partikel auf die resultierenden Eigenschaften einer damit hergestellten Nanokompositbeschichtung wurde mittels Kontaktwinkelmessung sowie Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit untersucht. Die Beschichtungen wiesen eine moderate Benetzbarkeit und waren abrieb- und kratzbeständig. Untersuchungen mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie zeigten eine homogene Verteilung der Partikel im Polymer.

Diese Ergebnisse demonstrieren die Bedeutung einer sorgfältigen und geeigneten Anpassung der Funktionalisierung, Formulierung und Verarbeitung der Nanopartikel, da diese die Eigenschaften einer Oberfläche erheblich beeinflussen.

Stichworte: Nanokompositmaterialien, Oberflächenfunktionalisierung, Silanisierung, Aluminiumoxid-Nanopartikel, *Easy-to-clean*-Effekt.

Abstract

Surface-modified nanoparticles often exhibit different properties in comparison with the non-functionalized particles. They can be used in various applications such as energy storage materials or to enhance embedding of filler materials in resin systems. Therefore, surface-modified aluminum oxide nanoparticles were incorporated in nanocomposite coatings to investigate and to improve the filler-polymer compatibility, the mechanical and the easy-to-clean properties of the resulting coatings.

To alter the surface properties of the aluminum oxide nanoparticles, different alkoxysilanes were used. These silane coupling agents (SCA) contain hydrolyzable groups. Following hydrolysis, silanol groups are formed, which then condense with hydroxyl groups on the surface of the inorganic particles. Certain organic groups can interact e.g. with a polymer system. Surface-modified particles were characterized using carbon analysis, infrared and RAMAN spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, and surface area measurements. Thus a successful functionalization of the particles using different organosilanes was confirmed.

The effect of functionalized particles on the resulting properties of a nanocomposite coating containing these particles was analyzed by contact angle measurements, as well as by abrasion and scratch resistance measurements. Energy dispersive X-ray spectroscopy showed a homogeneous distribution of the particles in the polymer. The coatings had a moderate wettability and they were scratch and abrasion resistant. These results demonstrate the importance of a careful and appropriate adaptation of the functionalization, formulation, and processing of the particles, which influence surface properties.

Keywords: Nanocomposite materials, surface functionalization, silanization, aluminum oxide nanoparticles, easy-to-clean effect.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Zielsetzung	1
2	Allgemeine Grundlagen	5
2.1	Anorganisch-organische Hybridmaterialien	5
2.1.1	Definition anorganisch-organischer Hybridmaterialien	5
2.1.2	Nanotechnologie und Nanopartikel	7
2.1.3	Nanokompositmaterialien	7
2.1.4	Einbringung der Partikel in Polymere	8
2.2	Herstellung von Nanopartikeln	9
2.2.1	<i>Top Down</i> -Verfahren	10
2.2.2	<i>Bottom Up</i> -Verfahren	10
2.2.3	AEROSIL-Verfahren	11
2.3	Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln	13
2.3.1	Oberflächeneigenschaften von Metalloxiden	14
2.3.2	Überblick über Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung	14
2.3.3	Oberflächenfunktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid	17
2.3.4	Oberflächenfunktionalisierung mit Organosilanen	17
2.3.5	Silanisierung von Aluminiumoxid	24
2.4	Herstellung und Charakterisierung von Beschichtungen	25
2.4.1	Herstellungsverfahren von Beschichtungen	26
2.4.2	Herstellung und Stabilisierung von Dispersionen und Formulierungen zur Beschichtung	28
2.4.3	Charakterisierung von Beschichtungen	31
2.5	Oberflächeneffekte	36
2.5.1	<i>Easy-to-clean</i> -Effekt	36
2.5.2	Lotus-Effekt®	37

2.5.3	Antibeslag-Effekt	38
2.5.4	Superhydrophile Oberflächen	39
2.5.5	Photokatalytische Effekte	39
2.5.6	Antibakterielle Effekte.....	41
3	Analytische Methoden	42
3.1	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	42
3.2	Elementaranalyse	43
3.3	Bestimmung der Oberflächenbelegung.....	44
3.4	Infrarot (IR)-Spektroskopie.....	44
3.5	RAMAN-Spektroskopie	46
3.6	Thermische Analyse (TG/DSC).....	47
3.7	BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche	48
3.8	Zeta-Potenzial	49
3.9	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	50
3.10	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	51
3.11	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	51
3.12	pH-Wert-Bestimmung an Füllstoffpartikeln	52
3.13	Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test	53
3.14	Dispersionsverhalten der modifizierten Partikel	54
4	Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen	56
4.1	Eigenschaften der Aluminiumoxid-Nanopartikel	56
4.2	Konzeptionierung der Versuche.....	59
4.3	Allgemeine Funktionalisierungsvorschriften	62
4.3.1	Verwendung von Toluol als Lösungsmittel.....	62
4.3.2	Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel	63
4.3.3	Ermittlung der benötigten Anzahl an Waschsritten	63

4.3.4	Röntgendiffraktometrie.....	65
4.4	Charakterisierung der funktionalisierten Partikel	66
4.4.1	Kohlenstoffmassenanteil.....	66
4.4.2	Variation der Trialkoxysilan-Konzentration.....	69
4.4.3	Oberflächenbelegung	71
4.4.4	IR-Spektroskopie	74
4.4.5	RAMAN-Spektroskopie.....	83
4.4.6	Thermogravimetrie	86
4.4.7	Verhalten der Partikel in einem Gemisch aus Toluol und Wasser	90
4.4.8	Rasterelektronenmikroskopie	92
4.4.9	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	93
4.4.10	Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test.....	94
4.4.11	pH-Wert-Bestimmung von Säure-Base-empfindlichen Partikeln	95
4.4.12	Zeta-Potenzial	96
5	Dispergierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel vor der Funktionalisierung ..	99
5.1	Dispergierung in technischem Ethanol in einer Korbmühle.....	100
5.1.1	Allgemeine Funktionalisierungsvorschrift	100
5.1.2	Charakterisierung der funktionalisierten Partikel	101
5.2	Vordispergierung in Ethanol mittels Ultraschallsonotrode.....	106
5.2.1	Allgemeine Funktionalisierungsvorschrift	106
5.2.2	Charakterisierung der funktionalisierten Partikel	107
6	Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Monoalkoxysilanen.....	111
6.1	Konzeptionierung der Versuche.....	111
6.2	Allgemeine Funktionalisierungsvorschriften	112
6.2.1	Verwendung von Toluol als Lösungsmittel.....	112
6.2.2	Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel	112

6.3	Charakterisierung der funktionalisierten Partikel	113
6.3.1	Kohlenstoffmassenanteil.....	113
6.3.2	Variation der Monoalkoxysilan-Konzentration	114
6.3.3	IR-Spektroskopie	115
6.3.4	Thermogravimetrie	116
7	Nanokompositbeschichtungen mit funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln.....	118
7.1	Herstellung der Nanokompositbeschichtungen.....	119
7.2	Eigenschaften der Nanokompositbeschichtungen.....	119
7.2.1	Farbe und Aussehen der Beschichtungen	120
7.2.2	Mechanische Untersuchungen	121
7.2.3	Kontaktwinkel.....	122
7.2.4	Verteilung der Partikel in der Schicht und Schichtdicke.....	125
8	Zusammenfassung und Ausblick	130
9	Literaturverzeichnis	136
10	Anhang.....	143
10.1	Weitere Analysenergebnisse aus den Kapiteln 4 und 5.....	143
10.1.1	Zuordnung und Vergleich der IR-Banden (Kapitel 4).....	143
10.1.2	Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden (Kapitel 4)	147
10.1.3	IR-Spektren sowie Zuordnung und Vergleich der IR-Banden (Kapitel 5).....	148
10.1.4	RAMAN-Spektren sowie Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden (Kapitel 5).....	150
10.1.5	Thermogravimetrie (Kapitel 5).....	151
10.1.6	Zeta-Potenzial (Kapitel 5).....	152
10.2	Abkürzungsverzeichnis	153
10.3	Verwendete Chemikalien	156

10.4	Verwendete Analysengeräte	157
10.5	Abbildungsverzeichnis	159
10.6	Tabellenverzeichnis	165

1 Motivation und Zielsetzung

In Zeiten neuer technologischer Herausforderungen, wie der Einsparung von Energie, der Herstellung umweltverträglicher Stoffe und der Anwendung von Produktionsverfahren, die die Umwelt schonen, spielen kreative und neuartige Lösungskonzepte eine immer größere Rolle. Konventionelle Materialien werden allen Herausforderungen heutzutage nicht mehr gerecht. Daraus entsteht ein Bestreben, neue Herstellungskonzepte zu entwickeln. Durch die Kombination von verschiedenen Komponenten in ein und demselben Material können dabei andere, neue oder verbesserte Eigenschaften generiert werden. Solche Stoffe, die aus zwei oder mehreren verschiedenen Bestandteilen bestehen, werden als Hybridmaterialien bezeichnet.^[1] Eine Komponente ist dabei meist anorganischer, die andere organischer Natur. Besonders Nanopartikel werden seit einigen Jahren vermehrt in solche Systeme integriert. Aufgrund ihres großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses zeigen Nanopartikel oft andere Eigenschaften als ihre nicht-nanoskaligen Analoga. Werden Nanopartikel in ein Hybridmaterial eingebracht, so beeinflussen sie dort verschiedene Eigenschaften der Hybride, wie beispielsweise die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Nanokompositmaterialien.^[2-4]

Gerade im Bereich Oberflächenbeschichtungen wurde in den letzten Jahren viel untersucht. So dienen Beschichtungen nicht nur zu dekorativen Zwecken, sondern sie können ebenfalls funktionelle oder gar multifunktionelle Eigenschaften aufweisen. Neben ästhetischen Gründen können sie also vor mechanischen, chemischen oder witterungsbedingten Belastungen schützen.^[5]

Da sämtliche Oberflächen Grenzflächen darstellen, also einen Übergang zwischen verschiedenen Phasen, ist es hier besonders wichtig, die Eigenschaften der Oberfläche anzupassen und die Wechselwirkungen zwischen den Phasen an der Grenzfläche zu optimieren. Die Schichtdicken dieser Beschichtungen können sowohl im Bereich von Molekülen liegen, als auch einige Nanometer oder Mikrometer dick sein. Werden sehr dünne Schichten mit Dicken im Bereich der Abmessungen von Molekülen auf einem Substrat aufgebracht, so trifft dann eher der Begriff Funktionalisierung zu.

Besonders für stark beanspruchte Flächen sind Beschichtungen notwendig, die je nach Anwendungsgebiet besonders robuste Oberflächenbeschaffenheiten aufweisen.

Beispiele hierfür sind optische Eigenschaften, wie Glanz und Transparenz, chemische und mechanische Beständigkeit, Temperatur-, Korrosionsbeständigkeit und Leitfähigkeit. Gerade selbstreinigende oder leicht zu reinigende (*Easy-to-clean*-) Beschichtungen sind in Kombination mit anderen Schichteigenschaften, wie z.B. Kratzfestigkeit, von großem Interesse. An *Easy-to-clean*-Oberflächen haften Schmutz und Verunreinigungen nur wenig oder gar nicht. Dadurch wird der Reinigungsaufwand minimiert, Reinigungsmittel können eingespart werden und die Lebensdauer der Bauteile wird verlängert.^[6-8] Solche Schichten eignen sich vor allem im Sanitärbereich, z.B. bei der Beschichtung von Waschbecken oder von Duschfliesen.

Den steigenden Anforderungen an moderne, funktionelle Beschichtungen kann mit Hilfe der Nanotechnologie begegnet werden.^[9,10] In Beschichtungen werden Nanopartikel beispielsweise als Füllstoffe verwendet. Dadurch beeinflussen sie beispielsweise die Fließfähigkeit von Beschichtungssuspensionen oder die Materialeigenschaften der resultierenden Schicht.^[11] Zur Erzeugung solcher Beschichtungen gibt es vielfältige Möglichkeiten. Es werden geeignete Beschichtungssuspensionen hergestellt und diese mittels eines geeigneten Beschichtungsverfahrens auf ein Substrat aufgetragen. Beispiele für Beschichtungsverfahren sind Tauch-, Sprüh-, Rotations- und Rakelbeschichtungen.^[12,13]

Viele anorganische Nanofüllstoffe, die in solche Beschichtungen integriert werden, zeigen aufgrund der Hydroxylgruppen an ihrer Oberfläche hydrophile Eigenschaften und sind daher zunächst inkompatibel mit einer hydrophoben organischen Harzmatrix. Durch eine gezielte Oberflächenfunktionalisierung kann die Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit der Harzmatrix verändert werden. Zusätzlich können über die eingebrachten Füllstoffe neue Eigenschaften oder Effekte generiert werden. Die richtige Formulierung, Funktionalisierung und produktionstechnische Verarbeitung der Nanopartikel ist im besonderen Maße ausschlaggebend für die Einstellung bestimmter Materialeigenschaften. Ein sicherer Umgang mit den Nanopartikeln und Nanomaterialien ist dabei ebenso wichtig, wie die Abschätzung möglicher Risiken für Mensch und Umwelt.

Als ein wichtiger Schritt in der Prozesskette wurde die hier vorliegende Arbeit im Rahmen des Innovationsverbundes NANOKOMP „Nanostrukturierte Kompositmaterialien – von der Entwicklung in die Produktion und Anwendung“ durchgeführt. Ziel dieses Innovationsverbundes war die Bündelung von Kompetenzen im niedersächsischen Raum sowie die Förderung des Wissenstransfers und des Technologietransfers zwischen Universitäten und mittelständischen Industrieunternehmen. In den drei Teilbereichen Nanokompositstrukturen, Nanokompositbeschichtungen und nanostrukturierte Klebstoffe sollten dabei geeignete Methoden und Verfahren für die Herstellung neuartiger Nanokompositbauteile entwickelt und etabliert werden. Begleitend wurden in einem Screening-Programm toxikologische Wirkungen der Materialien auf Zellen erforscht.

In diesem Teilprojekt geht es um die gezielte und geeignete Funktionalisierung von kommerziell erhältlichen Aluminiumoxid-Nanopartikeln als Füllstoffpartikel für Nanokompositbeschichtungen. Dazu wurden Alkoxysilane mit verschiedenen funktionellen Gruppen als Kupplungsreagenzien verwendet. Alkoxysilane besitzen hydrolysierbare Gruppen. Nach Hydrolyse entstehen daraus Silanolgruppen (Si-OH), die mit den an der Oberfläche der Aluminiumoxid-Nanopartikel vorhandenen Hydroxylgruppen Kondensationsreaktionen eingehen können. Außerdem können Silanolgruppen verschiedener Silanmoleküle untereinander Kondensationsreaktionen eingehen. Dies führt bei Verwendung von Silanen mit zwei oder drei hydrolysierbaren Gruppen zu einer Quervernetzung unter den Silaneinheiten. Neben den hydrolysierbaren Gruppen tragen diese Organosilane einen organischen Rest, der eine funktionelle Gruppe aufweisen kann. Über diesen Rest werden letztendlich Partikeleigenschaften, wie die Benetzbarkeit der Partikel, bestimmt.^[14-18]

Zur Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden als Kupplungsreagenzien sowohl Trialkoxysilane als auch Monoalkoxysilane verwendet. Die Untersuchung der Partikeleigenschaften nach der Modifikation mit verschiedenen analytischen Methoden schließt sich daran an. Als funktionelle Reste an den Alkoxysilanen eignen sich beispielsweise Gruppen mit polymerisierbaren Doppelbindungen, Aminofunktionen und Alkylketten. Als Basis für eine Beschichtungssuspension diente ein ungesättigtes Polyesterharz. Hier sind also Reaktionen mit polymerisierbaren Doppelbindungen möglich. Aminofunktionen sind

zur Reaktion mit Carbonsäuren befähigt, so dass die funktionalisierten Partikel mit der Matrix interagieren können. Des Weiteren können Alkylketten den Partikeln hydrophobe Eigenschaften verleihen und somit zu einem *Easy-to-clean*-Effekt der Beschichtung beitragen. Damit diese Funktionalisierungen auch im großtechnischen Maßstab realisierbar sind, soll besonderer Wert auf kostengünstige Ausgangskemikalien und eine möglichst einfache Prozessführung gelegt werden.

Die Benetzbarkeit der modifizierten Partikel wurde untersucht, um zu testen, ob die Partikel nach der Funktionalisierung hydrophile oder hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Des Weiteren ist zu erwarten, dass sich der Kohlenstoffmassenanteil der modifizierten Partikel im Vergleich zu dem der unfunktionalisierten Partikel erhöht. Eine erfolgreiche Funktionalisierung kann zudem anhand typischer IR-Banden der funktionellen Reste im Infrarotspektrum der Partikel nachgewiesen werden. Auch mit Hilfe von thermogravimetrischen Untersuchungen lässt sich auf die Anwesenheit von funktionellen Gruppen an der Partikeloberfläche schließen.

Des Weiteren sollte der Einfluss der verschieden modifizierten Partikel auf die Eigenschaften einer Nanokompositbeschichtung untersucht werden. Die Weiterverarbeitung der funktionalisierten Partikel zu beschichtungsfähigen Suspensionen und schließlich zu Beschichtungen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig und der Firma BÜFA. Für eine *Easy-to-clean*-Schicht spielt dabei vor allem die Benetzbarkeit der Oberfläche eine Rolle, die mit Hilfe von Kontaktwinkelmessungen untersucht werden kann. Außerdem ist die mechanische Beständigkeit einer solchen Schicht von Bedeutung, da gerade Oberflächen im Alltag oft stark beansprucht werden. Zudem sollten die Partikel fest in die Trägermatrix eingebaut sein, um eine Freisetzung der Nanopartikel zu vermeiden und das Umweltrisiko einzuschränken. Derzeit gibt es keine standardisierten, verlässlichen Methoden zur Untersuchung solcher Risiken für Mensch und Umwelt.^[19,20] Weiterhin stellt eine Beschichtung die Sichtseite eines entsprechenden Bauteils dar und muss deshalb auch optischen Ansprüchen genügen.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden Grundlagen zu Hybridmaterialien, der Herstellung von Nanopartikeln und deren Funktionalisierung vorgestellt. Des Weiteren werden Methoden zur Herstellung und Charakterisierung von Nanokompositbeschichtungen erläutert.

2.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Der Wunsch nach neuen Funktionen und Anwendungsmöglichkeiten fördert eine große Nachfrage an neuartigen Materialien. Ein Großteil der seit vielen Jahren etablierten Werkstoffe, wie Keramiken, Metalle oder Kunststoffe, können nicht allen technologischen Anforderungen und Anwendungen der heutigen Zeit standhalten. Sie hinterlassen somit gewisse Eigenschaftslücken. Durch die Erforschung und Herstellung von Nanokompositen und Hybridmaterialien konnte das Anwendungsspektrum bereits erheblich erweitert und Eigenschaftslücken so geschlossen werden.^[3]

2.1.1 Definition anorganisch-organischer Hybridmaterialien

Der Begriff Hybridmaterial wird für eine Vielzahl von Systemen und Materialien verwendet. Eine allgemeingültige Definition gibt es nicht. Meistens wird ein Material als Hybridmaterial bezeichnet, wenn mindestens zwei verschiedene Komponenten auf molekularer Ebene gemischt werden. Gewöhnlich ist eine Komponente dabei anorganischer und die andere organischer Natur. Durch die Kombination verschiedener Ausgangsmaterialien mit bestimmten Eigenschaften zu neuen Materialien können Stoffe mit verbesserten Eigenschaften hervorgehen. Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten kann eine optimale Anpassung der Eigenschaften an eine bestimmte Anwendung erzielt werden. Ein weiterer wichtiger Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit der Herstellung von multifunktionalen Materialien. So können anorganische Partikel mit bestimmten, beispielsweise optischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften in Polymersysteme eingebracht werden.^[1]

Eine andere Möglichkeit zur Klassifizierung von Hybridmaterialien besteht in der Unterscheidung bei den Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Komponenten. Materialien mit schwachen Wechselwirkungen zwischen den zwei Phasen, wie VAN-DER-WAALS-Kräften, Wasserstoffbrückenbindungen oder schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen, werden danach als *Class I* Hybride bezeichnet. Bei *Class II* Hybriden treten stattdessen starke chemische Bindungen zwischen den Komponenten auf. Es besteht dabei ein fließender Übergang zwischen *Class I* und *Class II* Hybriden, da die Stärke der Wechselwirkungen variiert (Abbildung 2-1).^[1,4]

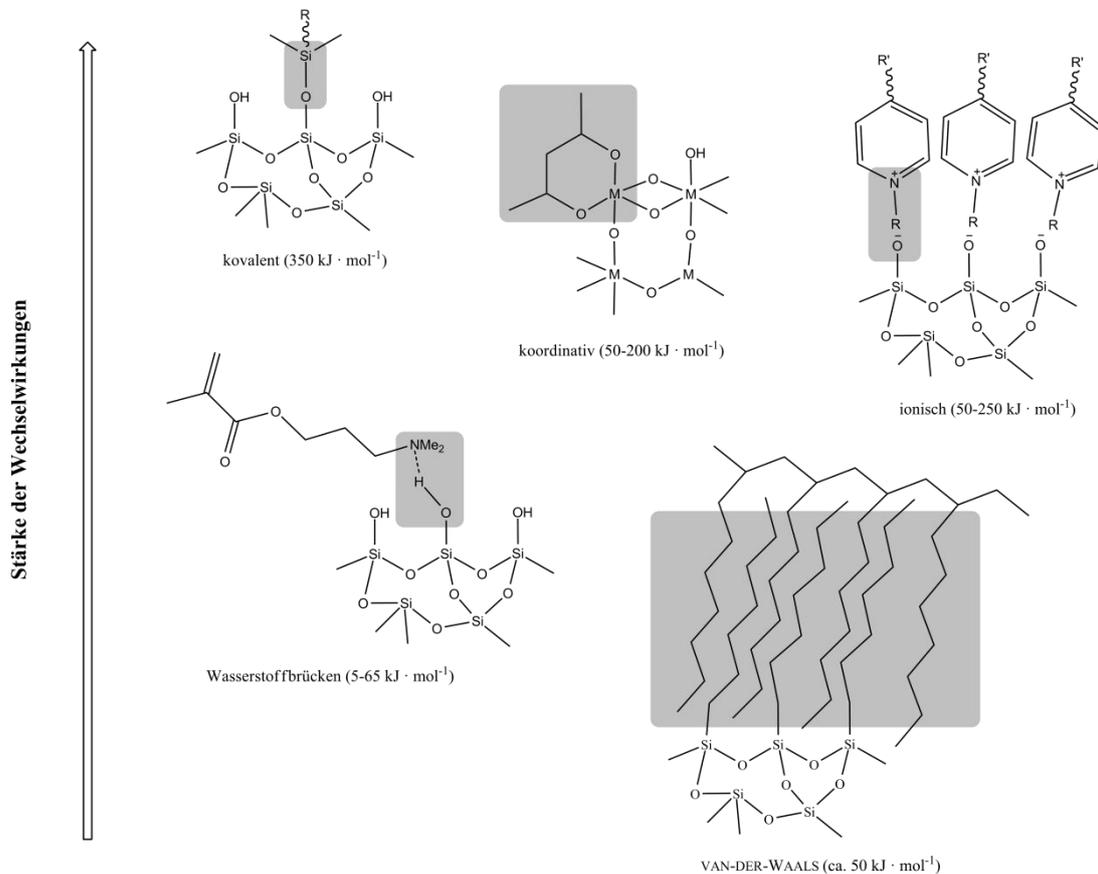


Abbildung 2-1: Wechselwirkungen in Hybridmaterialien und ihre relative Stärke.^[1]

Organische Moleküle und Polymere sind nur begrenzt thermisch stabil. Konventionelle Herstellungsverfahren für anorganische Stoffe erfordern hohe Temperaturen. Der Sol-Gel-Prozess ist eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen. Startmaterialien hierfür sind geeignete Präkursoren, wie z.B. Metallsalze oder -alkoxide, die durch anorganische Polykondensationen zu Netzwerken

reagieren. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse und Kondensation der Präkursoren können die Strukturen und Eigenschaften der resultierenden Materialien kontrolliert werden.^[9] Hierin zeigt sich auch die Vielseitigkeit und Flexibilität dieses Prozesses.

2.1.2 Nanotechnologie und Nanopartikel

Viele dieser neuartigen Hybridmaterialien fallen in den Bereich der Nanotechnologie, die sich insbesondere in den letzten zwei Jahrzehnten entwickelt hat. Allgemein betrachtet, liegt der Größenbereich von Nanopartikeln zwischen 1 und 100 nm.^[9]

Für den Begriff „Nanomaterial“ oder „Nanopartikel“ gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Definitionen. Zum einen werden kleinste Feststoffteilchen als Nanopartikel bezeichnet, wenn sie in mindestens einer Eigenschaft eine deutliche oder sprunghafte Eigenschaftsänderung aufweisen. Deutlich gängiger ist die zweite Definition, dass die Abmessungen von Nanopartikeln in mindestens einer Dimension im Bereich zwischen 1 und 100 nm liegen müssen.^[21] Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses von Nanopartikeln oder Nanomaterialien im Gegensatz zu Mikropartikeln bzw. dem Bulk-Material fällt den Oberflächeneigenschaften bei Nanopartikeln eine größere Rolle gegenüber denen der Volumenphase zu.

2.1.3 Nanokompositmaterialien

Eine Vielzahl von Polymermaterialien sind in unserem täglichen Leben stark verbreitet und unverzichtbar geworden. Sie besitzen eine geringe Dichte, sind korrosionsbeständig und zeigen elektrisches und thermisches Isolationsverhalten. Sie lassen sich außerdem leicht verarbeiten und in jede denkbare Form bringen. Die Produktion ist zudem wenig energieaufwändig. Oft werden sie nicht alleine, sondern in Kombination mit im Polymer eingeschlossenen anorganischen Materialien als Füllstoffe oder Additive verwendet. Diese Multiphasensysteme haben den Vorteil, dass Eigenschaften beider Materialien kombiniert und verbessert werden können.

Werden Nanopartikel als Füllstoffe eingesetzt, so tritt oft anstatt der Bezeichnung Hybridmaterial eher der Begriff Nanokompositmaterial oder Nanokomposit auf. Ein weiterer Vorteil für den Einsatz von Kompositen anstatt der reinen Polymere ist eine Kostenreduktion, da anorganische Partikel oft günstiger sind als Polymere. In Polymerkompositen bildet das Polymer die kontinuierliche Phase, die sogenannte Matrix, in der die anorganische Komponente eingebunden ist.^[1]

So lassen sich z.B. Nanopartikel mit bestimmten optischen, elektronischen oder magnetischen Eigenschaften in Polymersysteme integrieren. Da Polymere bezüglich ihrer Form sehr flexibel sind, können sowohl Bulk-Materialien als auch Beschichtungen hergestellt werden.

2.1.4 Einbringung der Partikel in Polymere

Da sich die Wechselwirkungen der Partikel mit der organischen Matrix unterscheiden können, gibt es verschiedene Arten der Einbringung. Diese sind in Abbildung 2-2 dargestellt.^[1,2]

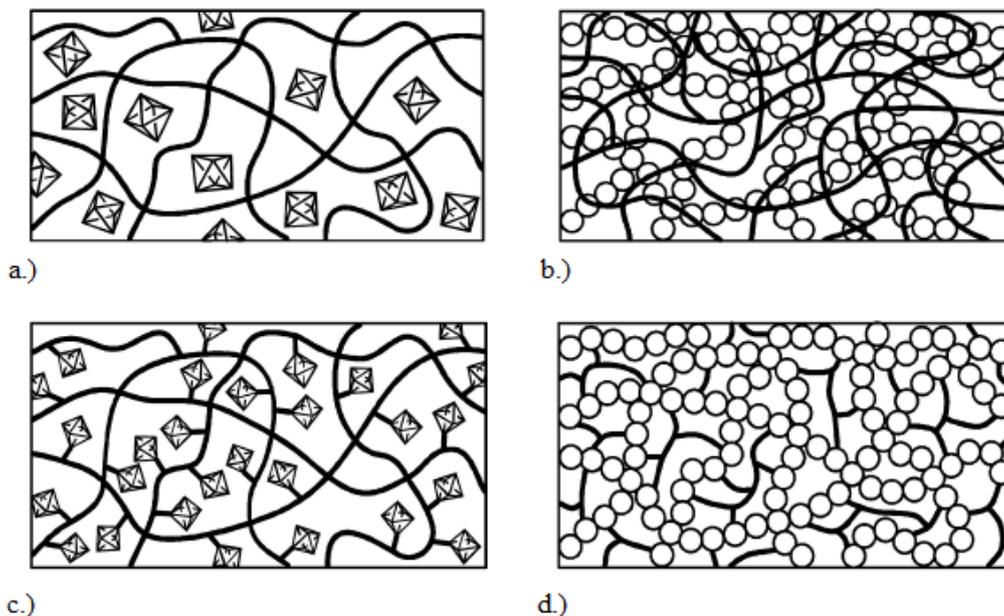


Abbildung 2-2: Verschiedene Möglichkeiten von anorganisch-organischen Hybridmaterialien. a.) Einbettung der Partikel in das organische Polymer, b.) *Interpenetrating Networks* (IPNs), c.) Einbindung der Partikel durch Bindung an das Polymergerüst, d.) kovalente Bindung zwischen anorganischem und organischem Netzwerk.^[1,2]

Ohne starke chemische Wechselwirkungen zwischen anorganischer Komponente und organischem Polymer sind die anorganischen Partikel in der organischen Matrix eingeschlossen (Abbildung 2-2 a). Wenn das anorganische und das organische Netzwerk sich gegenseitig ohne starke Wechselwirkungen durchdringen, handelt es sich um sogenannte *Interpenetrating Networks* (INPs) (Abbildung 2-2 b). Fall a und b gehören zu den *Class I* Hybriden. Binden die anorganischen diskreten Bestandteile kovalent an das Polymernetzwerk an (Abbildung 2-2 c) oder sind anorganisches und organisches Netzwerk kovalent miteinander verbunden (Abbildung 2-2 d), so handelt es sich um *Class II* Hybride.^[1,2]

In dieser Arbeit werden Trialkoxysilane mit einer funktionellen organischen Gruppe zur Modifizierung der anorganischen Partikel verwendet. Diese haben im Wesentlichen zwei Aufgaben. Einerseits werden auf diese Weise die anorganischen Partikel, welche aufgrund von Oberflächenhydroxylgruppen oft hydrophil sind, mit beispielsweise einer hydrophoben Polymermatrix kompatibelisiert. Andererseits kann über die funktionelle Gruppe eine kovalente Anbindung an das Polymer erfolgen.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Herstellung von Nanopartikeln erläutert, bevor im übernächsten Abschnitt die oben angesprochene Funktionalisierung der Nanopartikel beschrieben wird.

2.2 Herstellung von Nanopartikeln

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind Nanopartikel für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten, wie z.B. in der Katalyse, der Elektrotechnik oder in Nanokompositen zur Verbesserung der Materialeigenschaften interessant. Daher besteht ein großes Forschungsinteresse in der Entwicklung von effizienten, kostengünstigen und umweltschonenden Herstellungsverfahren solcher Partikel. Im Folgenden werden grundsätzliche Methoden zur Herstellung nanoskaliger Materialien genannt und das AEROSIL-Verfahren, über das die in dieser Arbeit verwendeten Aluminiumoxid-Nanopartikel hergestellt werden, kurz vorgestellt.

In der Literatur wird im Allgemeinen zwischen *Bottom Up*- und *Top Down*-Methoden unterschieden sowie zwischen der Herstellung aus der festen Phase, der Gasphase oder der flüssigen Phase.

2.2.1 *Top Down-Verfahren*

Zu den *Top Down*-Verfahren zählen Herstellungsmethoden aus der festen Phase. Hier erfolgt eine mechanische Zerkleinerung größerer Partikel (z.B. von Mikropartikeln). Dazu eignen sich besonders Kugelmühlen mit Mahlkörpern aus harten Keramiken wie Zirconiumdioxid, Stahl oder Wolframcarbid. Faktoren, die die resultierende Partikelgröße bzw. Partikelgrößenverteilung und die Effizienz des Mahlprozesses beeinflussen, sind die Mahldauer, die Größe und Art der Mahlkörper, sowie Art der zu zerkleinernden Partikel und die Umfangsgeschwindigkeit der Mühle. Die Scherbeanspruchung und der oftmals hohe Energieeintrag können beispielsweise zu morphologischen Veränderungen oder Kristallstrukturänderungen der Partikel führen. Nachteilig bei dieser Methode ist der anfallende Abrieb der Mahlkörper, der zu Verunreinigungen im Produkt führen kann.^[9]

2.2.2 *Bottom Up-Verfahren*

Partikel aufbauende Synthesen aus molekularen Vorläuferspezies gehören zu den *Bottom Up*-Verfahren. Dazu zählen Herstellungsmethoden aus der Gasphase, wie das AEROSIL-Verfahren, und Herstellungsmethoden aus der flüssigen Phase, wie die Partikelsynthese durch chemische Fällung und der Sol-Gel-Prozess.

Bei der Herstellung von Nanopartikeln aus der Gasphase werden feste Edukte durch Verdampfung in die Gasphase überführt. Durch schnelle Abkühlung kommt es dann zur Übersättigung. Durch Kondensation entstehen Nukleationskeime, an denen das Wachstum der Partikel fortschreitet.

Bei der chemischen Fällung werden wässrige oder nicht-wässrige Lösungen von Metallsalzen hergestellt, aus denen dann durch Auslösung von Nukleations- und Keimbildungsprozessen feste Partikel ausfallen. Dabei wird die Ausfällung der Partikel über die abrupte Änderung des pH-Wertes ausgelöst. Einflussgrößen auf die Partikelgröße und -verteilung sind z.B. die Konzentration des Metallsalzes, die Temperatur und der pH-Wert.

Der Sol-Gel-Prozess stellt ebenfalls eine wichtige und vielfach angewandte nasschemische Methode zur Herstellung von Nanopartikeln dar. Als Präkursoren dienen (Halb-)Metallchloride oder -alkoxide, die durch Hydrolyse und

Kondensationsschritte zunächst zu Sol-Partikeln reagieren. Durch Aggregation von Sol-Partikeln mittels weiterer Hydrolyse- und Kondensationsschritte an der Oberfläche entsteht ein Gel, das unter verschiedenen Bedingungen getrocknet werden kann. Die Herstellung monodisperser Mikro- und Nanopartikel aus SiO₂ mit sphärischer Gestalt wurde 1968 von STÖBER beschrieben.^[22] In dem Verfahren werden aus Orthosilikaten Si(OR)₄, wie z.B. dem Tetraethylorthosilikat (TEOS), durch ammoniakalische Hydrolyse und Kondensation Partikel mit einer engen Partikelgrößenverteilung hergestellt.

2.2.3 AEROSIL-Verfahren

Die in dieser Arbeit verwendeten kommerziellen Aluminiumoxid-Nanopartikel werden nach dem sogenannten AEROSIL-Verfahren hergestellt. Das Verfahren wurde 1942 von dem Degussa-Chemiker HARRY KLOEPFER entwickelt.^[23] Dieser war auf der Suche nach einer Alternative für Industrieruße als Verstärkerfüllstoffe für Autoreifen im Zuge der Verknappung der Rohstoffe auf der Erde. AEROSIL[®] ist eine extrem feinteilige Kieselsäure, die durch Flammenhydrolyse flüchtiger Siliciumverbindungen in der Gasphase hergestellt wird.

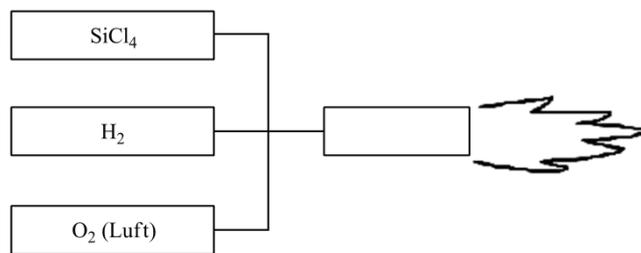
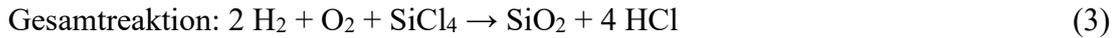


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des AEROSIL-Verfahrens.

Wie in Abbildung 2-3 dargestellt, wird während des Prozesses ein homogenes Gemisch aus SiCl₄-Dampf, Wasserstoff und Sauerstoff bzw. Luft verbrannt. Es laufen dabei folgende Reaktionen ab (Schema 1 – 3).





Bedingt durch die Homogenität des Gasgemisches werden mit dem Verfahren Partikel mit einer einheitlichen Teilchengröße erzeugt. Zudem weisen die sphärischen Produkte eine hohe chemische Reinheit auf. Einflussnehmende Faktoren auf die Teilchengröße und die Oberflächenbeschaffenheit und -größe der Produkte sind hierbei die SiCl_4 -Konzentration, die Temperatur und die Verweilzeit der Keime in der Flamme. Das zunächst entstehende Aerosol wird durch die Koagulationszone geleitet, flockt aus und wird dann durch Fliehkraftabscheidung bzw. Filtration gewonnen. Die Entfernung von Salzsäure (HCl)-Resten erfolgt durch Nachbehandlung mit feuchter Heißluft, so dass der Chlor-Gehalt der Partikel unter 0,025 % liegt.

Die Herstellung anderer hochdispenser pyrogener Metalloxide gelingt ebenfalls mit dem AEROSIL-Verfahren, sofern flüchtige hydrolysierbare Chloride der entsprechenden Metalle zur Verfügung stehen. Dies ist bei Aluminium, Titan, Zirconium und Eisen der Fall. Auch „Mischoxide“ und andere dotierte Materialien sind mit dem Verfahren zugänglich.^[23,24] Für die in dieser Arbeit verwendeten Aluminiumoxid-Nanopartikel gilt folgende Gesamtreaktionsgleichung für den Prozess (Schema 4).



Bei den hergestellten Partikeln wird zwischen der Primärpartikelgröße, der Aggregatgröße (Primärpartikel über Sinterhalse miteinander verbunden) und der Agglomeratgröße (lose Vergesellschaftungen von Aggregaten und Primärpartikeln) unterschieden (Abbildung 2-4).

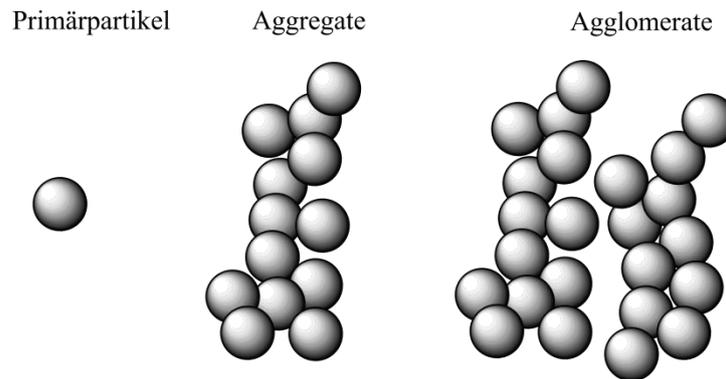


Abbildung 2-4: Unterscheidung zwischen Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten.

Bedingt durch das Herstellungsverfahren werden meist Agglomerate erhalten. Grund hierfür sind die an der Partikeloberfläche befindlichen Hydroxylgruppen, die den Partikeln einen sehr hydrophilen Charakter verleihen und untereinander stabile Wasserstoffbrücken ausbilden können. Mittlerweile sind zahlreiche Produktpaletten mit einem breiten Anwendungsspektrum kommerziell erhältlich. Neben den hochdispersen, pyrogenen Metalloxiden mit hydrophilen Eigenschaften werden auch hydrophobe Metalloxide vertrieben.^[9] Im Anschluss an das AEROSIL-Verfahren zur Herstellung der Partikel erfolgt hier ein Nachbehandlungsschritt. Dabei findet eine Reaktion mit organischen Resten statt, die fest auf der Oberfläche verankert werden. Solche Funktionalisierungsstrategien werden im nächsten Abschnitt behandelt.

2.3 Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln

Im Allgemeinen wird bezüglich der Änderung von Oberflächeneigenschaften eines Stoffes zwischen Funktionalisierung und Beschichtung unterschieden. Eine Funktionalisierung der Oberfläche bezieht sich dabei auf die Aufbringung funktioneller Gruppen an der Oberfläche, wobei die Schichtdicke im Bereich der Größenordnung von Molekülen liegt. Bei Beschichtungen beträgt die Schichtdicke dagegen oft über 100 nm bis zu einigen Mikrometern.

Im Folgenden werden zunächst Eigenschaften anorganischer Oberflächen erläutert und dann ein Überblick über die gängigsten Methoden zur Funktionalisierung anorganischer Materialien gegeben, bevor die hier angewandte Methode, die

Silanisierung, genauer beschrieben wird. Methoden zur Herstellung von Beschichtungen werden in Abschnitt 2.4 näher erläutert.

2.3.1 Oberflächeneigenschaften von Metalloxiden

Um Aussagen über die Reaktivität und das Verhalten von anorganischen Materialien treffen zu können, ist es hilfreich, die Eigenschaften des jeweiligen Stoffes zu kennen. Kenntnisse der Struktur und Zusammensetzung der Oberfläche sind dabei essentiell. Der Einfluss der Grenzphase ist gerade bei Feststoffen mit nanoskaligen Abmessungen besonders groß. Aufgrund des sehr großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses haben solche Stoffe auch bei geringen Feststoffanteilen eine extrem große Oberfläche. Zudem können verschiedene Kristallflächen eines Feststoffes unterschiedlich reagieren. Die Oberfläche eines Feststoffes kann vereinfacht als große Fehlordnung oder Defekt angesehen werden. Auf ihr befinden sich viele ungesättigte Valenzen, die reaktiv sein können. Meist werden an Luft bei Normaldruck und Standardbedingungen die ungesättigten Valenzen (z.B. O^{2-} -Ionen) als Carbonate, Hydroxide oder Oxide abgesättigt. An der Oberfläche von Metalloxiden befinden sich daher im Wesentlichen Hydroxylgruppen.

Für die hier verwendeten pyrogenen Aluminiumoxid-Nanopartikel bedeutet dies, dass an der Oberfläche Aluminolgruppen (Al – OH) zu finden sind. Typischerweise befinden sich an dieser Hydroxyl-terminierten Oberfläche 12,5 OH-Gruppen pro nm^2 .^[25] Werden die Partikel unter Standardbedingungen an Luft aufbewahrt, so werden Wassermoleküle an der Partikeloberfläche adsorbiert.^[26,27]

Methoden zur Funktionalisierung solcher Oberflächen, durch die sich z.B. das Benetzungsverhalten ändert, werden im Folgenden näher erläutert.

2.3.2 Überblick über Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung

Die Auswahl an Reagenzien zur Funktionalisierung von anorganischen Oberflächen richtet sich nach der Art und den Eigenschaften des zu funktionalisierenden Substrates. Stoffe, die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche tragen, lassen sich gut mit Reagenzien funktionalisieren, die eine gewisse Reaktivität gegenüber diesen Gruppen aufweisen. So lässt sich die Oberfläche eines Oxids z.B. mit Reagenzien

wie Silanen, Phosphonaten, Aminen, Carboxylaten, Catecholen oder auch photochemisch mit Alkinen oder Alkenen funktionalisieren. Eine gute Übersicht über Anbindungsmethoden für Oxidoberflächen bietet ein Übersichtsartikel von ZUILHOF *et al.*^[28] Bei einigen Substraten reicht die Anzahl der auf einer solchen Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen nicht aus oder es sind keine Hydroxylgruppen auf der Oberfläche vorhanden. Dies ist z.B. bei Materialien mit sauerstofffreier Volumenphase, wie Chromnitrid (CrN) oder Siliciumcarbid (SiC), der Fall. Hier kann durch eine Aktivierung der Oberfläche durch Säuren oder Basen, sowie Wasserstoffperoxid, die Anzahl der Oberflächenhydroxylgruppen erhöht werden.

Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung lassen sich auf verschiedene Arten unterscheiden. Zum einen richtet sich die Methode nach dem Aggregatzustand, aus dem die Funktionalisierungsreagenzien auf einer Oberfläche abgeschieden oder gebunden werden. Zum anderen richtet sich die Funktionalisierung nach der Art und Reaktivität des Substrates und der Reaktivität der verwendeten Funktionalisierungsreagenzien.

Bei der chemischen Lösungsabscheidung (*chemical solution deposition*) werden Substanzen auf einem Substrat aus einer Lösung abgeschieden. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (*chemical vapor deposition*) erfolgt die Abscheidung aus der Gasphase. Es gibt aber auch Verfahren, bei denen eine leicht zersetzbare, meist organische Substanz mit einem Feststoff zunächst vermengt wird und anschließend bei erhöhter Temperatur behandelt wird. Durch die Zersetzung der organischen Verbindung findet dann eine Abscheidung der Zersetzungsprodukte auf der Oberfläche statt, sofern sie nicht flüchtig sind. Flüchtige Nebenprodukte können durch einen Gasstrom entfernt werden.

Sehr dünne Schichten bzw. orientierte Monolagen mit hoher Ordnung können mit Hilfe des LANGMUIR-BLODGETT-KUHN-Verfahrens (LBK-Verfahren) aufgebracht werden.^[29,30] Eine amphiphile Substanz, die auf einer Wasseroberfläche gespreitet ist, wird dabei durch Eintauchen und Herausziehen eines Substrates auf dieses übertragen. Mehrmaliges Eintauchen und Herausziehen führt zu Multilagen.^[31,32] Bedingt durch die relativ schwachen Wechselwirkungen zwischen amphiphiler

Substanz und Substrat sind solche Schichten mechanisch, thermisch und chemisch nicht stabil.

Bei der Herstellung von selbst-organisierten Monoschichten (SAMs, *Self-Assembled Monolayers*) werden oberflächenaktive Verbindungen durch spontane Adsorptionsprozesse in einer Monolage auf einem Substrat aus einer Lösung oder aus der Gasphase abgeschieden.^[33]

Des Weiteren wird zwischen *Grafting-from-* und *Grafting-to-*Verfahren unterschieden. Beim *Grafting-from-*Verfahren werden aus einer Monomerlösung Polymerketten direkt auf einer Feststoffoberfläche gebildet. Beim *Grafting-to-*Verfahren, das ebenfalls zu den chemischen Lösungsabscheidungsverfahren gehört, werden Polymere mit funktionellen Gruppen kovalent auf einer reaktiven Oberfläche aufgepfropft.^[34] Diese beiden Methoden sind schematisch in Abbildung 2-5 und Abbildung 2-6 dargestellt.

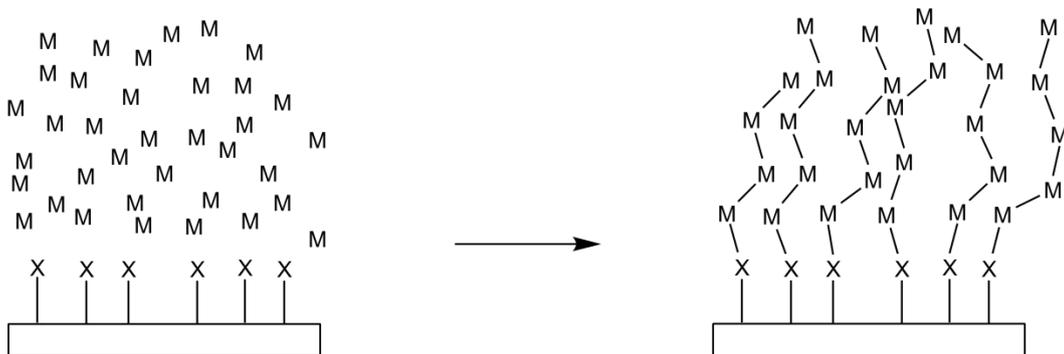


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des *Grafting-from-*Verfahrens (M = Monomer, X = funktionelle Gruppe an der Substratoberfläche (z.B. Hydroxylgruppe)).

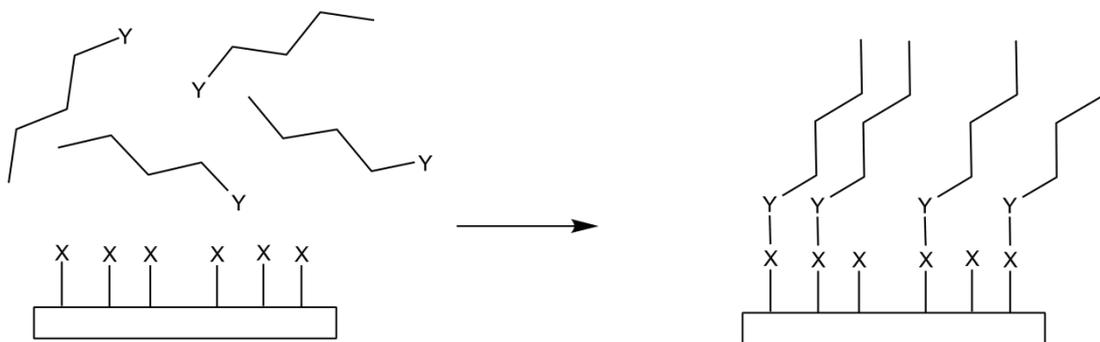


Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des *Grafting-to-*Verfahrens (X = funktionelle Gruppe an der Substratoberfläche, Y = funktionelle Gruppe am Polymer).

2.3.3 Oberflächenfunktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid

Eine flexible Methode zur Oberflächenfunktionalisierung wurde von BINNEWIES und GIESENBERG entwickelt.^[35] In diesem zweistufigen Verfahren wird eine Oberfläche zunächst mit Siliciumtetrachlorid (SiCl_4) als Kupplungsreagenz aktiviert und anschließend mit einem Nukleophil umgesetzt. Im ersten Schritt entstehen durch Reaktion des SiCl_4 mit den Hydroxylgruppen der Feststoffoberfläche sehr reaktive elektrophile Si–Cl-Bindungen auf der Oberfläche. Diese werden im zweiten Schritt mit einem geeigneten Nukleophil umgesetzt. Als Nukleophile kommen eine Vielzahl verschiedener Reagenzien in Frage. Eine Reaktion mit Alkoholen ($\text{R} - \text{OH}$) oder Aminen ($\text{R}_2 - \text{NH}$) führt zu $\text{O} - \text{Si} - \text{OR}$ - bzw. $\text{O} - \text{Si} - \text{NR}_2$ -Bindungen, die allerdings hydrolyseinstabil sind. Hydrolyse stabile $\text{O} - \text{Si} - \text{C}$ -Bindungen lassen sich mit metallorganischen Verbindungen (GRIGNARD-, Organolithium-Verbindungen) erzeugen. Durch eine Reaktionskaskade, die zunächst eine Umsetzung mit SiCl_4 , gefolgt von einer Hydrolyse mit Wasser und wiederum einer Umsetzung mit SiCl_4 beinhaltet, lässt sich zudem die Anzahl der reaktiven Si – Cl-Bindungen erheblich steigern. Aber auch eine einfache Umsetzung mit SiCl_4 führt bereits dazu, dass aus einer Hydroxylgruppe an der Oberfläche drei Si – Cl-Bindungen entstehen, die, falls sie nicht sterisch gehindert sind, weitere Reaktionen eingehen können. Daher eignet sich dieses Verfahren besonders bei anorganischen Stoffen mit einer geringen OH-Gruppendichte auf der Oberfläche. Vorteile dieser kostengünstigen Methode sind die Vielfältigkeit bezüglich möglicher Nukleophile und die Möglichkeit einer Funktionalisierung in der Gasphase und in der flüssigen Phase. Nachteile sind der erhöhte präparative Aufwand; es sind zwei Reaktionsschritte erforderlich und es muss unter Wasserausschluss gearbeitet werden.

2.3.4 Oberflächenfunktionalisierung mit Organosilanen

Eine gängige Methode zur Oberflächenmodifizierung anorganischer Stoffe ist die Funktionalisierung mit Organosilanen. Einer der Hauptvorteile ist die rasche kovalente Anbindung zwischen dem Substrat und dem Kupplungsreagenz. Außerdem ist das Verfahren günstig und umweltschonend, da in wässrigen Systemen gearbeitet werden kann.

Der erste Bericht der Herstellung von Silanmonoschichten aus der Lösung mit Bicyclohexan als Lösungsmittel stammt von SAGIV *et al.* im Jahr 1980.^[36] HALLER *et al.* beschrieben zuvor im Jahr 1978 die Abscheidung von Silanmonoschichten aus der Gasphase.^[37] Seitdem hat die Silanisierung ein breites und stetig wachsendes Anwendungsspektrum in diversen Bereichen. Die Deposition von Silanen auf Oberflächen kann sowohl aus der Lösung als auch aus der Gasphase erfolgen.

Im Gegensatz zur bereits gut erforschten Funktionalisierung von Siliciumdioxid gibt es zur Anbindung von Organosilanen an Aluminiumoxid weit weniger Literatur.^[38] Die Eignung von Organosilanen für die Anbindung an anorganische Substrate ist in Abbildung 2-7 schematisch gezeigt.

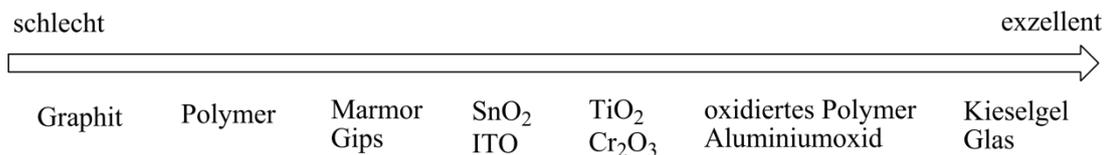


Abbildung 2-7: Effizienz der Anbindung von Organosilanen an diverse Substrate (angelehnt an Lit. ^[28]).

Die chemische Struktur eines Organosilans ist schematisch in Abbildung 2-8 dargestellt.

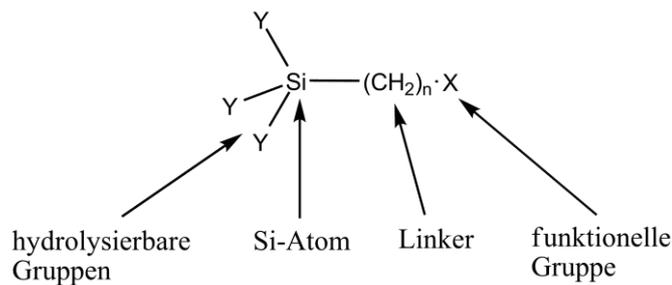


Abbildung 2-8: Chemische Struktur eines Organosilans.

Diese Moleküle tragen am Si-Atom zwei verschiedene Arten von funktionellen Gruppen. Auf der einen Seite befinden sich am Si-Atom hydrolysierbare Gruppen (Y). Nach der Hydrolyse entstehen daraus Silanolgruppen (Si – OH), die kovalente Bindungen mit den an der Oberfläche vorhandenen Hydroxylgruppen eingehen können. Die Zahl dieser reaktiven Abgangsgruppen ist üblicherweise eine oder drei. Oft werden Alkoxy- oder Chlorsilane benutzt, da diese aufgrund ihrer schnellen

Hydrolyse eine rasche Anbindung an die Oberfläche gewährleisten und somit kurze Reaktionszeiten die Folge sind. Die leichte Handhabbarkeit bezüglich des Umgangs mit den Silanen und der präparativen Durchführung solcher Funktionalisierungen stellt einen weiteren Vorteil dar. Andererseits befindet sich am Si-Atom ein organischer Substituent, der über eine hydrolysestabile Si – C-Bindung verknüpft ist. Sie kombinieren die Funktionalität einer organischen Gruppe mit der eines anorganischen Bestandteils. Diese herausragende Eigenschaft wird als molekulare Brücke benutzt, um anorganische Füllstoffpartikel mit organischen Stoffen oder Polymeren zu kompatibilisieren. Die Anwendung als Kupplungsreagenzien wird im Folgenden näher erläutert.

Monofunktionelle Silane haben nur eine hydrolysierbare Gruppe und können dementsprechend nach erfolgter Hydrolyse nur eine kovalente Bindung zu einer Oberfläche ausbilden (Abbildung 2-9). Eine Quervernetzung der Silane wie bei der im Folgenden beschriebenen Funktionalisierung mit trifunktionellen Silanen ist hier nicht möglich. Dies lässt eine geringere Oberflächenbedeckung erwarten. Alkyldimethylsilylgruppen (z.B. $\text{RSi}(\text{CH}_3)_2\text{Y}$, Y = hydrolysierbare Gruppe) limitieren zudem die Bedeckung der Oberfläche durch ihren sterischen Anspruch.

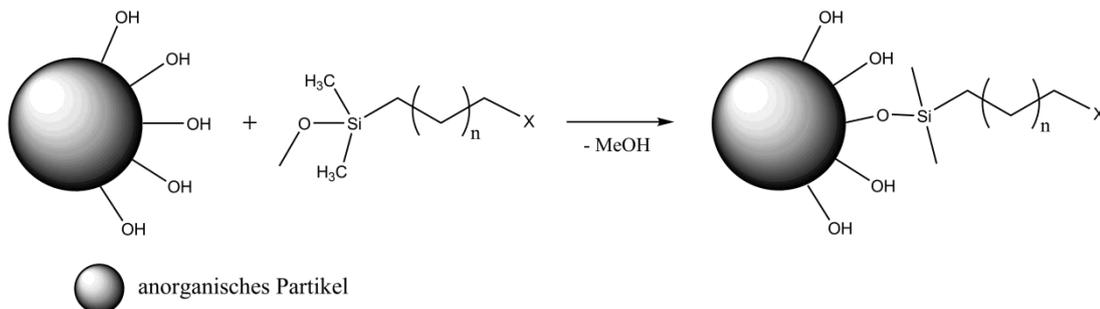


Abbildung 2-9: Reaktion einer anorganischen Oberfläche mit einem Monoalkoxysilan.

Trifunktionelle Silane tragen drei hydrolysierbare Gruppen. Zusätzlich zur Reaktion mit einer Oberfläche können hier Quervernetzungen ausgebildet werden, die zur Stabilität einer solchen Schicht beitragen. Durch die Befähigung zur Kondensation mit anderen Silanen (Homokondensation) tritt hier auch eine Oligomerisierung ein. Für die Funktionalisierung eines anorganischen Substrates, das Hydroxylgruppen an

der Oberfläche trägt, wird ein dreistufiger Mechanismus vorgeschlagen.^[28] Dieser ist schematisch in Abbildung 2-10 dargestellt.

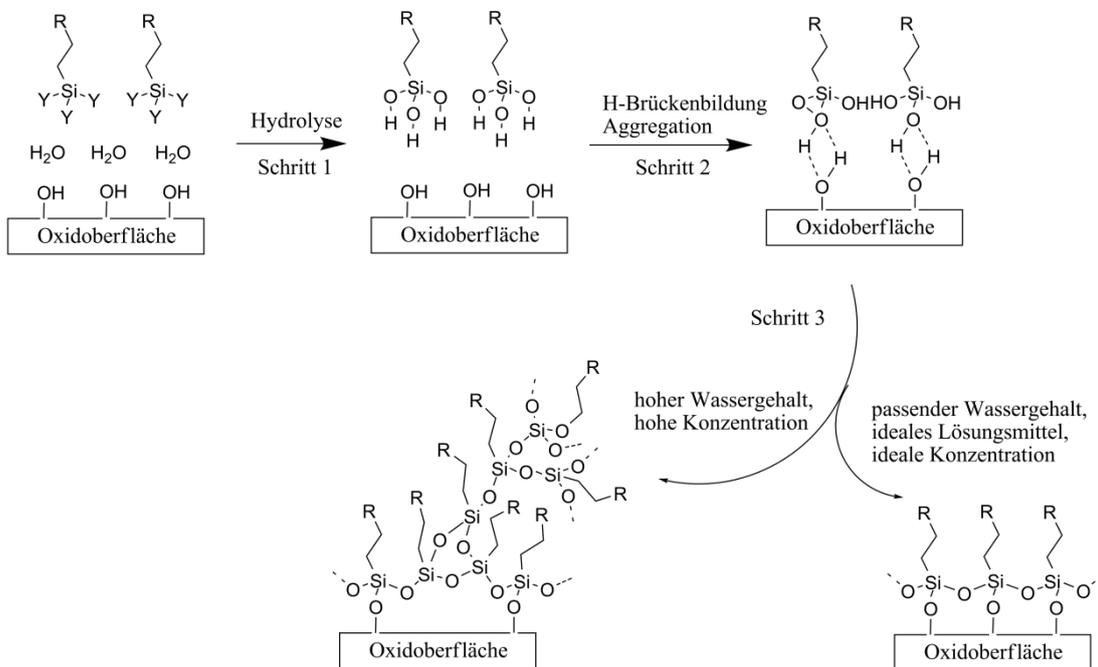


Abbildung 2-10: Mechanismus der Silanisierung einer anorganischen Oberfläche.^[28]

Zunächst werden die Silanmoleküle an der Oberfläche des Substrates adsorbiert. Das an der hydrophilen Substratoberfläche adsorbierte Wasser sorgt dann im ersten Schritt für die Hydrolyse der Silane. Auch durch vorhandenes Wasser in der Reaktionslösung erfolgt eine Hydrolyse der Silane. Es werden dabei Silanolgruppen gebildet ($Si-OH$). Oberflächen ohne adsorbiertes Wasser sind dagegen weniger reaktiv. Die bei der Hydrolyse entstandenen Hydroxysilane werden dann im zweiten Schritt durch Wasserstoffbrückenbindungen an die polare Substratoberfläche gebunden. Im dritten Schritt erfolgt dann die Kondensation der Silane sowohl mit der Substratoberfläche als auch die Kondensation der Silane untereinander. Beim Ausheilen der Oberfläche (Trocknung ggf. mit Temperatureinwirkung) entstehen kovalente Bindungen zum Substrat. Die Vernetzung zwischen den Silanen erfolgt unter Ausbildung relativ stabiler Siloxan- ($Si-O-Si$) Bindungen. Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen bilden also die Grundlage der Silan-Chemie. In den vereinfachten schematischen Darstellungen der Anbindung von Silanen an Oberflächen wird oft nur eine kovalente Bindung zum Substrat gezeichnet und die

ändern beiden Silanolgruppen bilden die Quervernetzung oder liegen in freier Form vor. Tatsächlich können sich viele verschiedene Spezies an der Oberfläche befinden. Dazu zählen einzelne Silanmoleküle, die über ein oder mehrere Silanol-Gruppen angebunden sind, quervernetzte Silane und Oligomere.

Die Tendenz der Silane zur Selbst-Kondensation und Oligomerisierung kann durch die Verwendung frischer Lösungen, alkoholischer Lösungsmittel, verdünnter Lösungen und Kontrolle des pH-Wertes gesteuert werden. Silantriole sind am stabilsten zwischen pH 3 und 6. Alkalische Bedingungen (pH 7-9) führen zur schnellen Kondensation.^[39]

Die Hydrolyse des Silans ist ein entscheidender Schritt, der Einfluss auf die Qualität und die Morphologie der resultierenden Funktionalisierung hat. OSTERHOLTZ und POHL haben verschiedene Studien zur Kinetik der Hydrolyse und Kondensation von organofunktionellen Alkoxysilanen zusammengefasst.^[40] Die Hydrolyse wird durch Säuren oder Basen katalysiert. Die Reaktionsrate ist bei pH 7 am geringsten. Pro pH-Einheit verzehnfacht sich in etwa die Hydrolyserate. Große Alkoxygruppen hydrolysieren zudem langsamer als kleinere. Die Kondensation ist ebenfalls abhängig vom pH-Wert, wobei die geringste Rate bei pH 4 liegt. Ist eine schnelle Hydrolyse und eine langsame Kondensation zu Oligomeren gewünscht, um beispielsweise die Silanisierungslösung lange haltbar zu machen, so sollten Säuren als Katalysatoren eingesetzt werden. Im umgekehrten Fall, also einer Basenkatalysierten Reaktion, erfolgt eine langsame Hydrolyse gefolgt von einer schnellen Kondensation. Hier findet die Kondensation zu Oligomeren statt, bevor alle Alkoxy-Gruppen hydrolysiert werden können. Hydrolyse- und Kondensationsreaktion sind reversibel. Alkoholische Lösungen kehren daher die Hydrolysereaktion um und wirken stabilisierend. Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen können mit Hilfe von ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht werden.^[41-44]

Die Menge des eingesetzten Silans zur Oberflächenfunktionalisierung richtet sich nach der Anzahl der reaktiven Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Substrates. Soll bei der Oberflächenfunktionalisierung möglichst eine Monolage des Silans entstehen, so ist es von Vorteil, die Anzahl der reaktiven Hydroxylgruppen an der Oberfläche zu kennen. An einer SiO_2 -Oberfläche befinden sich 5 OH-Gruppen pro nm^2 , bei Al_2O_3 sind es 12,5 OH-Gruppen.^[25,45] Die Anzahl der OH-Gruppen variiert

allerdings in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit steigender Temperatur sinkt diese aufgrund von Kondensationsprozessen an der Oberfläche unter Freisetzung von Wasser. Auch wenn beispielsweise eine Monolage erwünscht ist, so bildet sich in der Praxis doch meist eine Multischicht aufgrund der Anwesenheit von Wasser aus.

Amin-terminierte Silane verfügen über einen autokatalytischen Anbindungsmechanismus, da die Aminogruppe durch Wasserstoffbrückenbindungen an die hydrophile Substratoberfläche gebunden werden kann. Dadurch wird die Anbindung der Silane über die Silanol-Gruppen begünstigt, da das Silanmolekül auf diese Weise eine räumliche Nähe zum Substrat aufweist. Zunächst wird hier das Silan an der Oberfläche physisorbiert. Dabei tritt die Aminogruppe in Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen an der Oberfläche entweder durch Wasserstoffbrückenbindungen oder durch eine Protonenübertragung. Es erfolgt dann, wie in Abbildung 2-11 gezeigt, die Kondensation durch einen nukleophilen Angriff einer Hydroxylgruppe an der Oberfläche auf das Si-Atom des Silans.^[46,47]

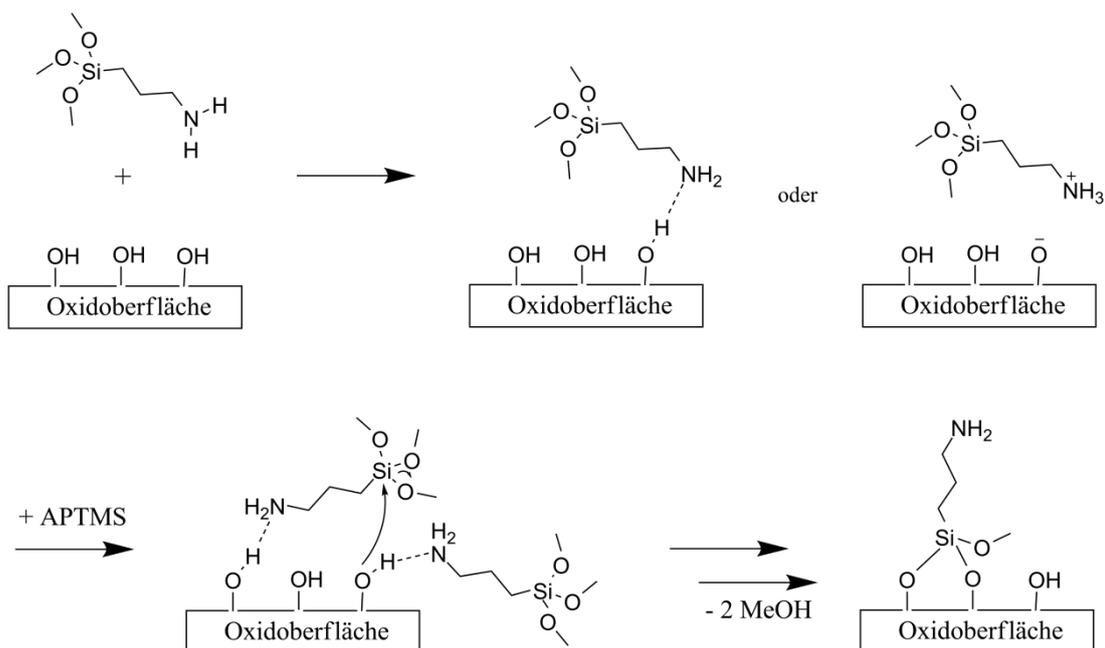


Abbildung 2-11: Autokatalytischer Mechanismus der Anbindung von Aminosilanen an eine Oxidoberfläche.^[46,47]

Auch Ammoniak und nicht-nukleophile Amine wie Triethylamin (NEt_3) oder Diazabicycloundecen (DBU) können die Silanisierung katalysieren. Bei Ammoniak, primären Aminen oder sekundären Aminen wird dabei ein 6-Ring-Übergangszustand

bevorzugt. Bei tertiären Aminen erfolgt ein anderer Mechanismus. Die Wirkung von Aminen in solchen Systemen wurde 1998 von BLITZ *et al.* untersucht.^[48] Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2-12 gezeigt.

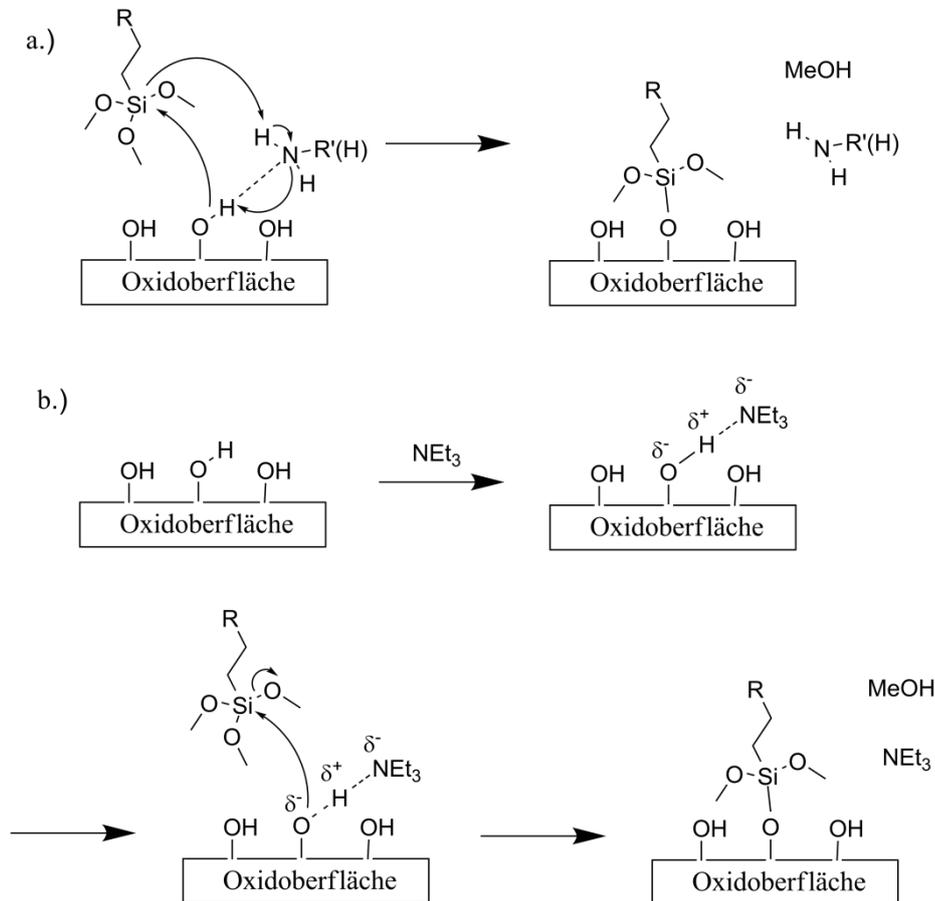


Abbildung 2-12: Mechanismus der Katalyse mit a.) primären oder sekundären Aminen und b.) mit tertiären Aminen.^[46-48]

Auf die in diesem Abschnitt erläuterte Art und Weise können mit relativ einfachen Methoden anorganische Oberflächen mit funktionellen organischen Resten versehen werden. So erhalten die behandelten Materialien eine Funktionalität. Für eine breite Vielfalt an angebondenen Oberflächengruppen gibt es im Wesentlichen zwei Vorgehensweisen. Entweder es werden zur Silanisierung bereits Silane verwendet, die die gewünschte Funktionalität mitbringen oder die erforderliche terminale Gruppe wird durch eine weitere Reaktion mit einer bereits an der Oberfläche angebondenen Funktionalität eingeführt.

Neben der Verwendung als Kupplungsreagenzien für die Funktionalisierung von Oberflächen sind Silane außerdem wichtige Stoffe für eine Reihe weiterer industrieller Anwendungen, wie der Herstellung von Silikonen und dem Sol-Gel-Prozess.^[49]

2.3.5 Silanisierung von Aluminiumoxid

Außer als Füllstoffe in Nanokompositen und anorganisch-organischen Hybridmaterialien^[50–55] kann modifiziertes Aluminiumoxid, wie eingangs erwähnt, beispielsweise als stationäre Phase in der Flüssigchromatographie verwendet werden.^[56–58]

Die ersten, die über die Funktionalisierung von Aluminiumoxid mittels eines Silanisierungsprozesses berichteten, waren KNOX und PRIDE.^[59] Dort wurde die Eignung von modifizierten Silica- und Aluminiumoxid-Materialien für stationäre Phasen in der Flüssigchromatographie untersucht. Die Funktionalisierung erfolgte mit Hilfe von verschiedenen Trichlorsilanen und einem Triethoxysilan.

LAURENT *et al.* behandelten Aluminiumoxid-Oberflächen mit monofunktionellen Chlorsilanen und stellten fest, dass diese gegenüber Aluminiumoxid unreaktiv waren.^[60]

Die Existenz einer Aluminosiloxan-Bindung (Al – O – Si) wird kontrovers diskutiert. FURUKAWA *et al.* untersuchten mittels inelastischer Tunnelspektroskopie die Wechselwirkung von Aminophenyltrimethoxysilan mit einer Al₂O₃-Oberfläche. Da sich die Signalintensität der OH-Gruppen der Oberfläche nicht verminderte, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Bildung einer Al – O – Si-Bindung unwahrscheinlich ist.^[61,62] BOERIO *et al.* gehen dagegen davon aus, dass sich eine Aluminosiloxan-Bindung ausbildet.^[63] Auch IR-spektroskopische Untersuchungen von NAVIROJ *et al.* deuten auf eine Al – O – Si-Bindung hin. In den Differenzspektren von mit 3-Aminopropyldimethylethoxysilan behandeltem und unbehandeltem Aluminiumoxid zeigt sich eine schwache Bande bei 963 cm⁻¹, die die Autoren auf eine Al – O – Si-Bindung zurückführen.^[64] Ein anderer Vorschlag kommt von PASHCHENKO *et al.*, wobei es sich bei der Al – O – Si-Bindung möglicherweise um eine zeitlich gemittelte Spezies handelt, deren Bindung einen eher ionischen als kovalenten Charakter haben könnte.^[65]

PARKER *et al.* schlagen einen weiteren Wechselwirkungsmechanismus unter Beteiligung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) vor. Als Carbonat an der Oberfläche gebundenes CO₂ dient dabei als Gegenion zu einer protonierten Aminofunktion eines an der Oberfläche gebundenen Aminosilans.^[66]

Im Rahmen dieser Arbeit sollen modifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel als funktionelle Füllstoffe in Nanokompositbeschichtungen eingesetzt werden, so dass daher im Folgenden näher auf die Herstellung und Untersuchung solcher Beschichtungen eingegangen wird.

2.4 Herstellung und Charakterisierung von Beschichtungen

Laut Definition ist eine Beschichtung eine durchgehende Schicht, die durch ein- oder mehrmaliges Auftragen eines sogenannten Beschichtungsstoffs auf einem Substrat entsteht. Als Beschichtungsstoffe kommen dabei flüssige, pastenförmige oder pulverförmige Produkte in Frage. Diese haften auf dem Substrat und verleihen der Oberfläche schützende, dekorative oder ganz spezielle Eigenschaften.^[5] Bestandteile eines typischen Beschichtungsstoffes sind Bindemittel, wie beispielsweise organische Polymere, die für eine durchgehende Beschichtung sorgen, Lösemittel, Pigmente zur Farbgebung, Füllstoffe zur Einstellung bestimmter Eigenschaften und Additive, die in kleinen Mengen zugesetzt werden und beispielsweise Einfluss auf das Fließverhalten oder die Stabilität nehmen.^[11]

Zur Herstellung und Charakterisierung von Beschichtungen gibt es vielfältige Möglichkeiten. Das gewählte Applikationsverfahren und die Substrate, auf denen die Beschichtungen aufgebracht werden können, richten sich dabei nach der gewünschten Anwendung. Eine Beschichtung kann zu dekorativen oder funktionellen Zwecken erfolgen und daher mehrere Funktionen haben. Es sind zudem dünne Schichten erzeugbar, so dass wenig Beschichtungsmaterial nötig ist.

Zu dekorativen Zwecken dienen Lacke oder Farbanstriche, die auf Innenwänden und Außenfassaden von Gebäuden aufgebracht werden können. Durch neue Entwicklungen, wie z.B. der Nanotechnologie, sind in den letzten Jahren neue Möglichkeiten entstanden, Beschichtungen neben dekorativen Zwecken auch funktionelle Zwecke zu verleihen. So können Beschichtungen hergestellt werden, die

schmutzabweisend, leicht zu reinigen oder gar selbstreinigend sind. Manche schmutzabweisenden Beschichtungen sind biologisch inspiriert und weisen eine Mikrostrukturierung auf. Beispiele hierfür sind der Lotus-Effekt® und die Nachahmung einer Haihaut. Des Weiteren gibt es Beschichtungen mit *anti-fouling*-Eigenschaften oder antibakterieller Wirkung. Oberflächen, die stark beansprucht werden, können mit korrosions-, wetter-, chemisch oder mechanisch beständigen Beschichtungen ausgestattet werden.^[10]

2.4.1 Herstellungsverfahren von Beschichtungen

Neben chemischen und physikalischen Gasabscheidungsverfahren, bei denen leicht flüchtige Substanzen unter definierten Bedingungen auf Substraten abgeschieden werden können, gibt es eine Reihe von Beschichtungsverfahren aus der flüssigen Phase. Dazu zählen Anstriche, Druckverfahren, Galvanisationsverfahren, Rakel-, sowie Tauch-, Rotations- und Sprühbeschichtungen.^[12,13] So können Schichten mit Dicken im Nanometer- bis Mikrometerbereich hergestellt werden. Die dabei jeweils gewählten Prozessparameter und -bedingungen haben einen erheblichen Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften. Durch automatische Verfahren können so definierte, personenunabhängige und reproduzierbare Beschichtungen hergestellt werden. Für anorganisch-organische Nanokompositbeschichtungen kommen vor allem Tauch-, Sprüh-, Rotations- oder Rakelbeschichtungen in Frage (Abbildung 2-13 und Abbildung 2-14).^[12]

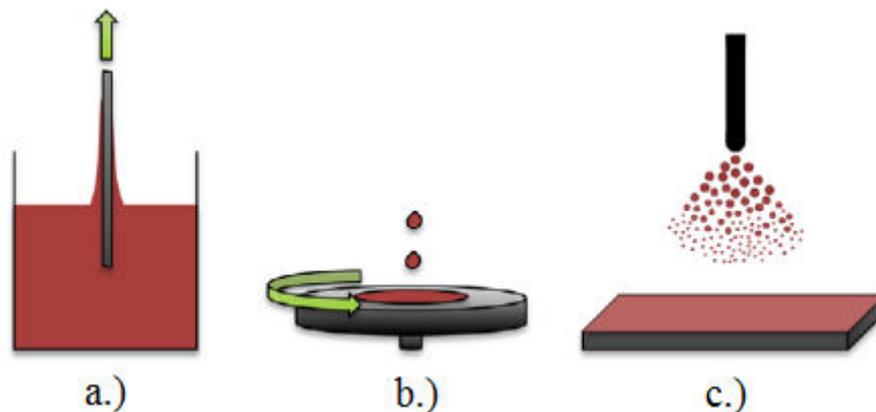


Abbildung 2-13: Schematische Darstellung von Beschichtungsverfahren: a.) Tauchbeschichtung, b.) Rotationsbeschichtung, c.) Sprühbeschichtung.^[13]

Tauchbeschichtung (*Dip-Coating*)

Bei der Tauchbeschichtung wird ein Substrat in eine Präkursoren-Lösung oder in eine Dispersion eingetaucht und anschließend mit konstanter Geschwindigkeit unter definierten Umgebungsbedingungen herausgezogen. Mit diesem Verfahren lassen sich einheitliche Filme mit hoher optischer Qualität herstellen. Die Kontrolle der Filmdicke ergibt sich über die Geschwindigkeit beim Herausziehen des Substrats aus der Dispersion. Die Schichtdicke ist abhängig von der Austrittsgeschwindigkeit des Substrats aus der Lösung, der Viskosität der Lösung und dem Anteil der festen Bestandteile in der Lösung. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entsteht ein Film auf dem Substrat. Mathematisch kann der Zusammenhang zwischen resultierender Filmdicke und Herausziehgeschwindigkeit über die LANDAU-LEVICH-Gleichung beschrieben werden.^[67] Bei einer hohen Tauchgeschwindigkeit bildet sich demnach eine dickere Schicht auf dem Substrat aus, da die Lösung nicht vollständig vom Träger ablaufen kann.

Rotationsbeschichtung (*Spin-Coating*)

Hier wird auf ein rotierendes Substrat die Beschichtungsdispersion oder -lösung gegeben. Über Zentrifugalkräfte breitet sich die Dispersion auf dem Substrat aus. Die Filmdicke kann über die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität der Dispersion kontrolliert werden.

Sprühbeschichtung (*Spray-Coating*)

Bei dieser Methode wird die Dispersion oder Lösung unter kontrollierten Bedingungen, wie dem Sprühdruk und der Temperatur, auf ein Substrat aufgesprüht. Hervorzuheben ist die Flexibilität des Verfahrens, da sowohl kleine als auch große Substrate besprüht werden können. Der Einsatz von Sprührobotern eignet sich ebenfalls. Bemängelt wird allerdings die oft unzureichende Homogenität der hergestellten Schichten.

Rakelbeschichtung

Beim Rakel- oder Filmziehverfahren wird die Beschichtungsdispersion auf einem Substrat platziert und anschließend eine Klinge mit konstanter Ziehgeschwindigkeit

über das Substrat geführt. Über die Spalthöhe kann die Nassfilmdicke im Mikrometer-Bereich eingestellt werden. Die Dispersion sollte hierbei nicht zu zähflüssig oder zu dünnflüssig sein, da sonst die Dispersion entweder überhaupt nicht oder zu schnell fließt. Schematisch ist das Verfahren in Abbildung 2-14 dargestellt.

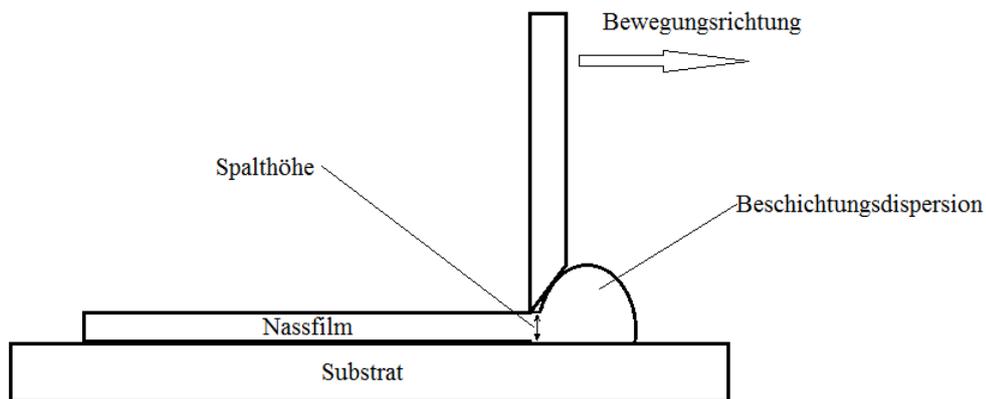


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Rakel- bzw. Filmziehverfahrens.

2.4.2 Herstellung und Stabilisierung von Dispersionen und Formulierungen zur Beschichtung

Um die Vorteile der Verwendung von Nanopartikeln in Beschichtungen geltend zu machen, müssen diese in der Beschichtungsformulierung in möglichst nanopartikulärer Form vorliegen. Dies ist in der praktischen Anwendung gerade beim Einsatz von pyrogen hergestellten Nanopartikeln schwierig, da sie, wie bereits in Abschnitt 2.3.3 diskutiert, aufgrund ihrer Oberflächeneigenschaften in agglomerierter Form vorliegen. Daher müssen bei der Herstellung der Beschichtungsformulierung die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln überwunden werden und die Agglomerate durch geeignete Methoden desagglomeriert und stabilisiert werden.^[68–70] Hierfür kommen z.B. Mahlprozesse oder eine Ultraschallbehandlung in Frage. Durch den mechanischen Energieeintrag der Mahlkörper auf die Agglomerate, die durch attraktive Wechselwirkungen, wie

VAN-DER-WAALS-Kräfte zusammengehalten werden, brechen die Agglomerate teilweise auf.

Eine Dispersion gilt dann als stabil, wenn innerhalb einer bestimmten Zeit keine Sedimentation oder Ausflockung der Partikel erfolgt. Die Stabilität einer Dispersion kann z.B. mit Hilfe von optischer Transmissions- und Rückstreuungsmessungen (z.B. Turbiscan) beurteilt werden. Hierbei werden die Lichttransmission und die Lichtrückstreuung in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Bei einer auftretenden Sedimentation tritt lokal eine Änderung der Konzentration der dispergierten Partikel auf und somit ändern sich auch die Transmission und die Rückstreuung.^[71]

Das Dispersionsverhalten von Nanopartikeln innerhalb eines Komposits wird im Wesentlichen durch Partikel-Partikel-, Partikel-Polymer- und Polymer-Polymer-Wechselwirkungen bestimmt. Partikel in einer Dispersion sind stets bestrebt, ihre Grenzflächenenergie zu verringern. Dies kann auf zweierlei Art und Weise erfolgen. Kontakte zwischen den Partikeln führen zur Agglomeration und damit zur Verminderung der Grenzflächenenergie. Eine weitere Möglichkeit diesbezüglich ist die attraktive Wechselwirkung der Partikel mit der umgebenden Matrix bzw. mit einem Funktionalisierungsagens. Die Tendenz funktionalisierter Partikel zur Aggregation ist bei organischen Materialien weitaus geringer, da die Oberflächenenergie organischer Materie ein bis zwei Größenordnungen geringer ist als die anorganischer Stoffe.^[1]

Zur Stabilisierung von Nanopartikeln in Dispersionen gibt es im Allgemeinen drei Mechanismen (Abbildung 2-15). Bei der elektrostatischen Stabilisierung befinden sich Ladungen an der Oberfläche der Partikel. Die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Partikeln verhindern eine Agglomeration. Befinden sich Partikel beispielsweise in einer wässrigen Lösung oder Dispersion, so erfolgt durch eine pH-Wert-Änderung eine Protonierung bzw. Deprotonierung der Oberfläche. Die zweite Möglichkeit ist die sterische Stabilisierung. Werden beispielsweise Polymerketten auf die Oberfläche aufgepfropft oder grenzflächenaktive Substanzen adsorbiert, so kann aufgrund sterischer Effekte eine Agglomeration verhindert werden. Bei der elektrosterischen Stabilisierung erfolgt eine Kombination aus beiden. Beispiele hierfür sind Funktionalisierungen mit sterisch anspruchsvollen Resten, die eine protonierbare oder deprotonierbare Gruppe tragen.

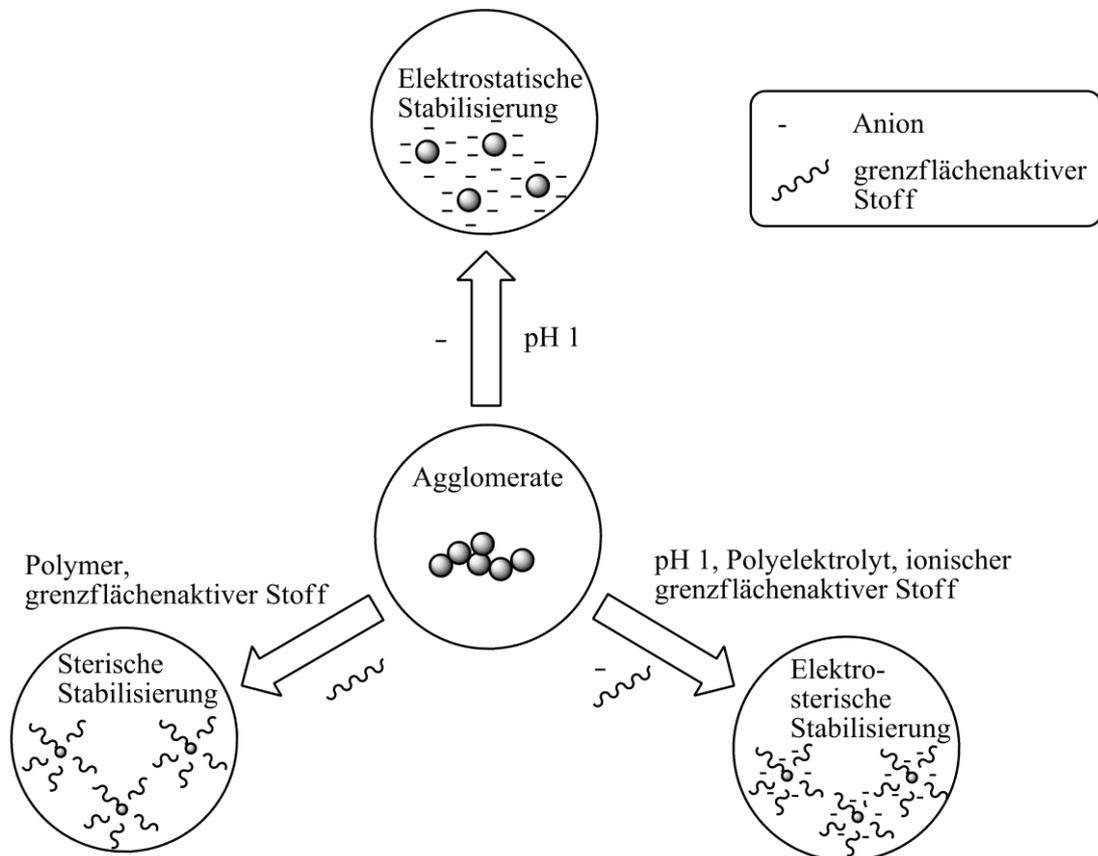
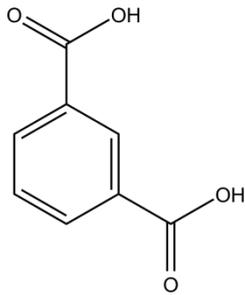


Abbildung 2-15: Stabilisierungsarten von Nanopartikeln.^[13]

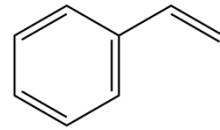
Für die Nanokompositbeschichtungen in dieser Arbeit wurden zunächst die Partikel in Styrol dispergiert und stabilisiert. Daran schließt sich die Weiterverarbeitung zu einer verarbeitbaren Beschichtungssuspension an. Die Herstellung eines Masterbatches aus funktionalisierten oder unfunktionalisierten Partikeln, dem Monomer Styrol und einem Stabilisator bildet dabei den ersten Schritt. Der Zusatz eines Inhibitors dient zur Verhinderung einer vorzeitigen Polymerisation. Aus dem Masterbatch und einem ungesättigten Polyesterharz auf Basis eines Harzes mit den Hauptkomponenten Isophthalsäure (ISO) und Neopentylglykol (NPG) (Abbildung 2-16) kann dann eine beschichtungsfähige Formulierung erzeugt werden.



Isophthalsäure (ISO)



Neopentylglykol (NPG)



Styrol

Abbildung 2-16: Chemische Struktur der Hauptkomponenten des ISO-NPG-Harzes (Isophthalsäure und Neopentylglykol) und des Monomers (Styrol).

Durch Polykondensationsreaktionen können aus Dicarbonsäuren und Dialkoholen ungesättigte Polyester entstehen. Diese werden in einem ungesättigten niedrigviskosen Monomer, wie z.B. Styrol, gelöst und bilden so das ungesättigte Polyesterharz. Das oben genannte ISO-NPG-Harz beinhaltet Isophthalsäure und Neopentylglykol. Es können auch Gemische aus verschiedenen Dicarbonsäuren und Dialkoholen eingesetzt werden, wobei der Anteil an ungesättigten Bindungen die Reaktivität des Harzes bestimmt. Bei den radikalischen Additionsreaktionen copolymerisieren die C=C-Doppelbindungen des Polyesters mit den C=C-Doppelbindungen des Monomers während der Aushärtung. Organische Peroxide dienen dabei als Radikalinitiatoren. Es bildet sich irreversibel ein dreidimensionales Netzwerk, das sich nach der Aushärtung nicht mehr verformen lässt. Das Produkt ist daher duroplastisch.^[72]

2.4.3 Charakterisierung von Beschichtungen

Eine Übersicht über einige mögliche Beschichtungseigenschaften und dazugehörige Methoden zur Charakterisierung der jeweiligen Eigenschaft ist in Tabelle 2-1 dargestellt.

Tabelle 2-1: Übersicht über Schichteigenschaften und mögliche Charakterisierungsmöglichkeiten.

Schichteigenschaften	Untersuchungsmethode
Schichtdicke	Ellipsometrie, Profilometrie, Konfokalmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM)
Oberflächenrauigkeit	Rasterkraftmikroskopie (AFM), Konfokalmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM)
Benetzbarkeit	Kontaktwinkelmessung
Härte, Kratzfestigkeit	Nanoindentation, Bestimmung der Kratzfestigkeit
mechanische Beständigkeit	Abriebbeständigkeitsmessung
chemische Beständigkeit	Inkubation mit versch. Substanzen, anschließend AFM, REM
Temperaturbeständigkeit	Erhitzen, Bestimmung der Temperatur, bei der eine Verformung eintritt
Schichthaftung	Wischtest, Beobachtung möglicher Rissbildung, optisches Aussehen
Leitfähigkeit	Leitfähigkeitsmessung
optische Eigenschaften	Bestimmung der Farbe und des Glanzes, Transparenzbeurteilung

Für anorganisch-organische Kompositbeschichtungen bzw. die in dieser Arbeit behandelten *Easy-to-clean*-Beschichtungen, die zudem eine mechanische Beständigkeit aufweisen sollten, sind vor allem Kontaktwinkelmessungen zur Benetzbarkeit der Oberfläche und der damit verbundenen möglichen schmutzabweisenden Oberflächen und Abrieb- und Kratztests von großer Bedeutung. Daher werden diese im Folgenden näher erläutert.

Kontaktwinkel

Zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens von Oberflächen dient die Bestimmung des Kontaktwinkels Θ . Der Kontaktwinkel ist der Winkel, den ein Tropfen einer Flüssigkeit mit einem festen Substrat bildet. Als Benetzung wird die Fähigkeit zur Ausbildung einer Grenzfläche flüssig/fest bezeichnet. Je niedriger die

Oberflächenenergie ist, desto schlechter ist die Benetzbarkeit eines Stoffes. Die Oberflächenenergie ist die Energie, die zum Erzeugen einer neuen Oberfläche pro Flächeneinheit unter Aufbrechen der chemischen Bindungen aufgewendet werden muss. Die zugehörige SI-Einheit ist $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$. Oberhalb des absoluten Nullpunktes muss eigentlich die Freie Energie der Oberfläche betrachtet werden. Dies ist allerdings vernachlässigbar. Allgemein betrachtet strebt jedes System stets in Richtung der Minimierung seiner Energie. Ein Tropfen auf einer Substratoberfläche nimmt deshalb stets Kugelgestalt an, da hier mit der Minimierung der Oberfläche eine Energieminimierung einhergeht.

Je nach Art und Stärke der Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen der festen und der flüssigen Phase variiert auch die Form und Spreitung des Tropfens. Je stärker die Wechselwirkung ist, desto kleiner ist der Kontaktwinkel und desto größer ist die Benetzbarkeit eines Substrates. In diesem Fall überwiegen die Adhäsionskräfte an der Oberfläche gegenüber den Kohäsionskräften innerhalb des Flüssigkeitstropfens. Sind die Kohäsionskräfte stärker als die Adhäsionskräfte, so sinkt die Benetzbarkeit des Substrates.

Es lassen sich mehrere Fälle unterscheiden (Abbildung 2-17). Im „Normalzustand“, wie z.B. bei einem Flüssigkeitstropfen auf einer unbehandelten Glasscheibe, liegt der gemessene Kontaktwinkel mit Wasser als flüssigem Medium zwischen 30° und 90° . Spreitet der Tropfen stark auf dem Substrat, so handelt es sich um eine hydrophile Oberfläche. Der Kontaktwinkel ist hierbei kleiner als 30° und die Oberfläche zeigt ein gutes Benetzungsverhalten. Bei Kontaktwinkeln kleiner 10° wird von superhydrophilen Oberflächen gesprochen. Hydrophobe Oberflächen haben einen Kontaktwinkel größer als 90° . Bei Kontaktwinkeln größer als 140° handelt es sich um superhydrophobe Oberflächen.^[9,73,74]

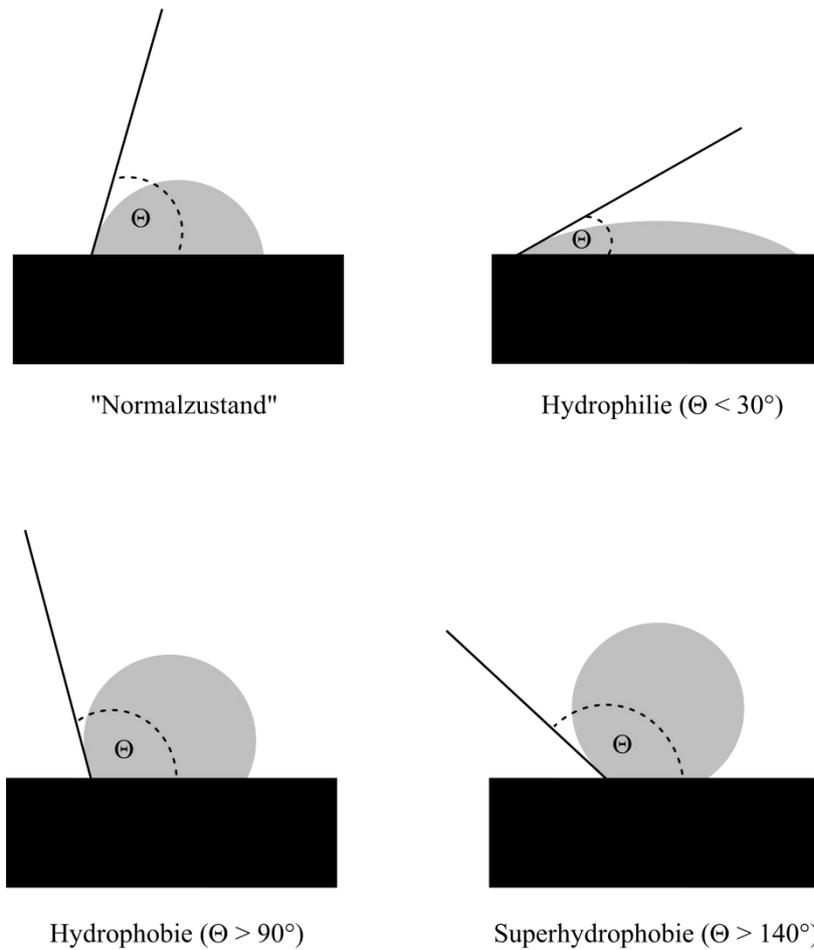


Abbildung 2-17: Klassifizierung der Benetzbarkeit von Oberflächen anhand des Kontaktwinkels.

Einen mathematischen Zusammenhang zwischen dem Kontaktwinkel Θ und den Grenzflächenenergien der beteiligten Phasen stellt die Gleichung nach YOUNG her (Gleichung 5a und 5b).^[75]

$$\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s} = \gamma_{l,g} \cdot \cos \Theta \quad (5a)$$

$$\cos \Theta = \frac{\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s}}{\gamma_{l,g}} \quad (5b)$$

Θ = Kontaktwinkel

$\gamma_{l,g}$ = Oberflächenspannung der Flüssigkeit zur Gasphase

$\gamma_{s,g}$ = Oberflächenenergie des Festkörpers zur Gasphase

$\gamma_{l,s}$ = Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörperoberfläche

Schematisch ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2-18 dargestellt. Die drei Oberflächenspannungen sind hier als Vektoren dargestellt, da der Kontaktwinkel sich als das Resultat der Wirkung dieser drei Vektoren ergibt.

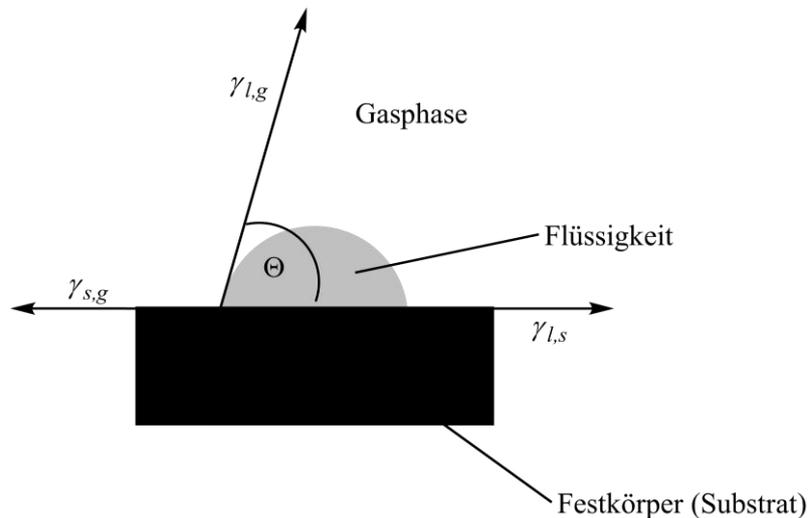


Abbildung 2-18: Darstellung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche unter Einbezug der Oberflächenspannungen nach der YOUNG'schen Gleichung.

Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit

Die Abriebbeständigkeit kann z.B. mit dem Taber Abraser ermittelt werden.^[76] Dabei wird durch Reibrollen mit einer definierten Kraft eine Abriebbeanspruchung auf der zu prüfenden Oberfläche erzeugt. Der Abrieb wird mittels einer Differenzwägung zwischen nicht-beanspruchter und abgeriebener Probe bestimmt.

Zur Testung der Kratzfestigkeit einer Oberfläche wird mit einer definierten Kraft ein Kratzer auf der Oberfläche erzeugt und die Breite des Kratzers beispielsweise mit einem Profilometer gemessen. Nach DIN EN 14688 ist die Tiefe des Kratzers als die Hälfte der Breite definiert.^[77] Diese Norm beschreibt Prüfverfahren zur Testung von Waschbecken, die einer mechanischen Belastung möglichst lange standhalten sollen. Zur Erzeugung von Kratzern auf der Oberfläche werden in dieser Vorschrift Diamanten verwendet. Es können aber z.B. auch Bleistifte mit unterschiedlicher Härte verwendet werden.^[78]

2.5 Oberflächeneffekte

Zur Einstellung von bestimmten Oberflächeneffekten gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten. Bei Beschichtungen können Änderungen in der Zusammensetzung des Beschichtungsmediums bzw. der -formulierung zu Eigenschaftsänderungen der Oberfläche führen oder die Änderung kann, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, durch Anpassung von Oberflächenenergien erfolgen. Alle Oberflächeneffekte, die durch Funktionalisierung und Beschichtung entstehen, zeigen dabei Auswirkungen auf die Oberflächeneigenschaften des jeweiligen Stoffes.

Es gibt eine große Vielfalt an Oberflächeneffekten, die auf verschiedene Arten hervorgerufen werden können. Im Zusammenhang mit nanostrukturierten Oberflächen werden oft Schlagwörter wie Lotus-Effekt[®], *Easy-to-clean*-Effekt, Selbstreinigung oder Antibeschlageffekt genannt. Die zugrundeliegenden Mechanismen, die zur Entstehung dieser Effekte führen, sind dabei ganz unterschiedlich.^[8,9]

2.5.1 *Easy-to-clean*-Effekt

Die Bezeichnung "*Easy-to-clean*" bezieht sich meist auf eine leichte Reinigbarkeit einer Oberfläche. Eine solche Oberfläche hat keine selbstreinigenden Eigenschaften. Der Reinigungsaufwand wird minimiert und der Reinigungsprozess vereinfacht. Besonders bei stark beanspruchten und oft zu reinigenden Oberflächen ist ein *Easy-to-clean*-Effekt von großem Vorteil. Zusätzlich werden Reinigungsmittel eingespart und die Umwelt geschont. Eine solche Oberfläche soll ebenfalls ein verbessertes Ablaufverhalten von Wasser und Schmutz jeglicher Art und ein verringertes Anschmutzverhalten aufweisen.

Mit einem *Easy-to-clean*-Effekt können Oberflächen des täglichen Gebrauchs versehen werden, wie z.B. Oberflächen im Sanitärbereich oder Mobiliar, als auch im Architekturbereich als Antigraffitienschutz. Die Oberfläche soll vor allem mechanisch, aber auch chemisch beständig und langzeitstabil sein und optischen Ansprüchen bezüglich der Farbe, des Glanzes und der Qualität genügen. Für bestimmte Anwendungen kann auch eine optische Transparenz der Oberfläche gewünscht sein.

Eine gute Verarbeitbarkeit bezüglich des Fließ- und Härteverhaltens ist vor allem für die Fertigungsprozesse von großer Bedeutung.

Durch den Einsatz von z.B. langen Alkylketten oder perfluorierten Ketten wird die Oberflächenenergie erniedrigt und eine hydrophobe Oberfläche erzeugt. Für solche Beschichtungen wird z.B. 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan verwendet, welches allerdings sehr teuer ist.

Im Handel sind sogenannte *Do-It-Yourself*-Lösungen erhältlich, deren Anwendungsgebiete regen- und schmutzabweisende Oberflächen sind, wie z.B. Autoscheiben oder Badezimmerfliesen. Letztere können auch mit permanenten Abperleffekten ausgestattet werden.^[6,7,9,79–81]

2.5.2 Lotus-Effekt®

Der Lotus-Effekt® leitet sich von der Lotus-Blume ab, auf dessen Blättern selbst kleinste Wassertropfen einfach abperlen. Oberflächen, die einen Lotus-Effekt® zeigen, sind nicht glatt, sondern erhalten ihre Eigenschaften erst durch die spezielle Strukturierung der Oberfläche. Solche superhydrophoben Oberflächen weisen bestimmte Strukturen auf der µm- oder nm-Skala auf. Die Lotus-Pflanze besitzt etwa 5 - 10 µm hohe und 10 - 15 µm voneinander entfernte Noppen. Es herrschen so geringe Adhäsionskräfte, dass es nahezu zu keiner Benetzung der Oberfläche kommt und ein Wassertropfen einfach abperlt, sobald die Oberfläche um einen kleinen Winkel geneigt wird. Dadurch wird auf einer Oberfläche anhaftender Schmutz im Tropfen aufgenommen, mitgerissen und weggespült. Es werden Kontaktwinkel bis zu 160° erhalten.^[9,81–85]

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Lotus-Blattes, sowie abperlende Tropfen auf einer Oberfläche mit Lotus-Effekt® sind in Abbildung 2-19 gezeigt.

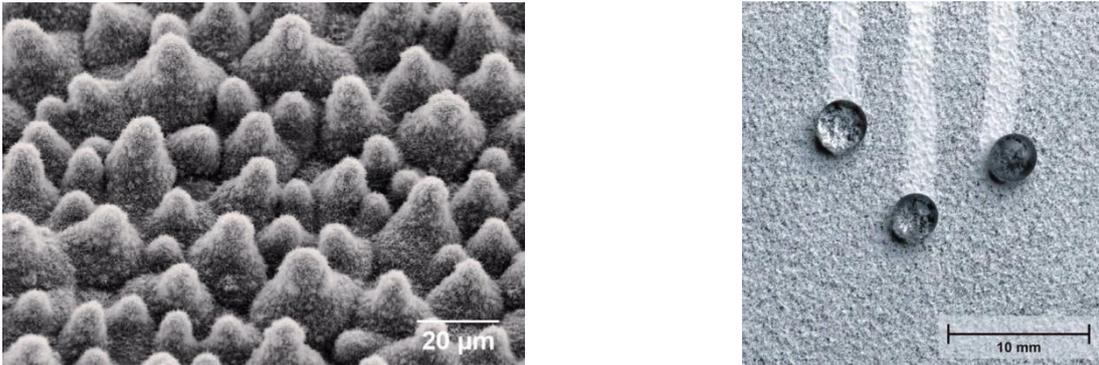


Abbildung 2-19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Lotus-Blattes^[86] und abperlende Wassertropfen an einer mit der Fassadenfarbe Lotusan[®] gestrichenen Oberfläche.^[81]

Ein Nachteil für die Anwendung dieses Effektes auf einer Oberfläche ist die Empfindlichkeit gegen mechanische Beschädigungen. Besonders fettige oder harzige Substanzen können sich in den Strukturen verfangen und somit den Abperleffekt stören oder gar unmöglich machen. Die Natur löst dieses Problem einfach durch nachwachsende Blätter. Technisch ist dies allerdings schwer umsetzbar, sodass dieser Effekt nur eine begrenzte Haltbarkeit hat.

2.5.3 Antibeschlag-Effekt

Oberflächen, die einen Antibeschlag-Effekt zeigen, haben einen hydrophilen Charakter mit Kontaktwinkeln kleiner als 15° und eine hohe Oberflächenenergie. Es bildet sich ein nicht sichtbarer Wasserfilm aus. Während an einer normalen Oberfläche einfallendes Licht durch Tropfen gestreut wird, erfolgt beim Antibeschlag-Effekt durch das Zusammenlaufen von Tropfen keine Streuung und somit keine optische Beeinträchtigung. Freie Valenzen an der Oberfläche können allerdings mit freien OH-Gruppen von Schmutzpartikeln reagieren, sodass diese durch ihre Anhaftung die Oberfläche vergiften können und somit den Effekt zunichtemachen.

Der Effekt kann durch den Einsatz von Tensiden, die sich in Form von Monolayern mit dem hydrophoben Ende an der Oberfläche anlagern und mit dem hydrophilen Ende von der Oberfläche weg zeigen, oder von Tensiden in Kombination mit Nanopartikelsystemen hervorgerufen werden. Anwendungsgebiete für Oberflächen mit einem Antibeschlag-Effekt sind Tauch-, Ski- und Schwimmbrillen,

Schutzbrillen, Helmvisiere, Objektive und Linsen sowie Abdeckscheiben für Straßenlaternen und Scheinwerfer.^[9]

2.5.4 Superhydrophile Oberflächen

Superhydrophile Oberflächen sind auf zwei Arten realisierbar. Entweder wird bei einer glatten Oberfläche die OH-Gruppendichte erhöht, so verringert sich der Kontaktwinkel im Fall von Wasser. Bei der anderen Möglichkeit wird die OH-Gruppendichte pro Flächeneinheit bei einer rauen Oberfläche durch eine Nanostrukturierung erhöht. Dadurch ist die effektive Oberfläche gegenüber einer glatten Oberfläche größer. Der resultierende Kontaktwinkel verringert sich ebenfalls. Der zuletzt genannte Effekt wird auch als inverser Lotus-Effekt bezeichnet. Es ist keine Vergiftung der Oberfläche möglich und die Oberfläche ist robuster, abriebbeständiger und bleibt durch die Nanostrukturierung transparent. Anwendungen hat der Effekt sowohl im Innenbereich (Küchenfliesen, Duschtrennungen) als auch im Außenbereich (Fassaden, Dächer, Mauerwerke). Bei einer permanenten hydrophilen Schicht fließt das Wasser flächig ab und es entsteht eine große Fläche, über die Wasser leichter verdunstet. Dies erleichtert die Trocknung der Oberfläche.^[9]

2.5.5 Photokatalytische Effekte

Anders als bei der permanenten Hydrophilschicht funktioniert der photokatalytische Effekt nur unter Lichteinwirkung. Die photokatalytische Wirkung beruht auf das 1972 von FUJISHIMA und HONDA entdeckte Phänomen, dass in einer elektrochemischen Zelle mit einer Elektrode aus TiO_2 und einer Platinelektrode unter Lichteinwirkung Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser gebildet wird.^[87] Diese Entdeckung bildet die Grundlage für die photokatalytische Wasserspaltung.

In einem Halbleitermaterial wie Titandioxid (TiO_2) werden durch Anregung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben. Es entsteht ein sogenanntes Elektronen-Loch-Paar. Die Löcher im Valenzband wirken oxidierend und die Elektronen im Leitungsband zeigen eine reduzierende Wirkung. Im Idealfall werden die Ladungen an der

Partikeloberfläche getrennt. Sowohl die Elektronen als auch die generierten Löcher sind nun zu Redoxreaktionen befähigt. An der Partikeloberfläche bilden sich aus den Löchern durch Reaktion mit Wasser reaktive Hydroxyradikale ($\bullet\text{OH}$) und durch die Reaktion der Elektronen mit Sauerstoff werden Sauerstoffsuperoxidradikale ($\bullet\text{O}_2\text{H}$) gebildet. Durch Korngrenzen und Fehlstellen im Kristallgitter kommt es anstatt der Ladungsseparation allerdings oft zur Rekombination der beiden Ladungen unter Wärmeentwicklung.

Photokatalytisch aktive TiO_2 -Schichten zeigen das Phänomen, dass sie durch Einwirkung von UV-Licht, Feuchtigkeit und Sauerstoff superhydrophil werden. Beschichtungen, die TiO_2 -Partikel enthalten, sind selbstreinigend und lassen sich im Prinzip durch Lichteinwirkung und Regen reinigen. Dadurch bildet sich ein geschlossener Wasserfilm auf der Oberfläche, der anhaftenden Schmutz einfach unterwandert, anlöst und abspült. Vor allem durch den Einsatz von TiO_2 -Partikeln im Nanometerbereich sind transparente Schichten herstellbar. Im gesamten Gebäudeaußenbereich kommen solche Schichten zum Einsatz, da durch den selbstreinigenden Effekt nur eine geringe Verschmutzung der Fläche (z.B. Gebäudeaußenseite oder Dach) über einen langen Zeitraum zu beobachten ist.

Neben der Wasserspaltung können die auf der Oberfläche des Photokatalysators generierten Elektronen und Löcher verschiedene organische Stoffe zersetzen und abbauen. Auch das Wachstum eines Biofilms auf einer photokatalytisch aktiven Oberfläche ist gehindert, so dass ebenfalls eine antibakterielle Wirkung vorhanden ist. Auch anorganische Luftschadstoffe wie Stickoxide (NO_x) können zu Nitraten abgebaut werden. Die photokatalytischen Eigenschaften machen vor allem den Einsatz solcher Schichten in der Luft- und Abwasserreinigung interessant.

Soll eine photokatalytisch aktive Schicht auf einem Kunststoffsubstrat aufgebracht werden, so ist zunächst eine Sperrschicht notwendig. Diese inerte Schicht verhindert vor allem eine Zerstörung der Kunststoffoberfläche durch die photokatalytische Wirksamkeit der TiO_2 -Partikel. Außerdem dient sie als Haftvermittler zwischen Substrat und Beschichtung, als Sperre für entweichende Substanzen aus dem Kunststoffsubstrat und als Migrationsschutz, so dass kein Schmutz in das Kunststoffsubstrat eindringen kann.^[9,86,88]

2.5.6 Antibakterielle Effekte

Antibakteriell wirkende Stoffe können das Wachstum von Bakterien hemmen und diese beseitigen. Wie schon im vergangenen Abschnitt erwähnt, können antibakterielle Effekte einerseits durch photokatalytisch aktive Materialien erzeugt werden. Verschiedene organische Verbindungen können ebenfalls verwendet werden, so wie der Naturstoff Chitosan. Silber-Nanopartikel werden ebenfalls in antibakteriellen Schichten eingesetzt. Schon im Altertum wurde herausgefunden, dass Trinkwasser in Silberbehältern viel länger haltbar bleibt, als in anderen Behältnissen. Silber bildet mit vielen funktionellen Gruppen wie Thiol- oder Amin-Gruppen stabile Komplexe. Diese Gruppen kommen vielfach in den Enzymen von Bakterien vor. Durch die Anlagerung an Enzyme und Proteine werden erhebliche Beeinträchtigungen in ihrer Wirkweise hervorgerufen. Als Folge sterben Bakterien ab. Geringe Silbermengen sind zudem für Menschen unbedenklich.^[9]

3 Analytische Methoden

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Bestimmung der Struktur und Reinheit der Ausgangsmaterialien und zur Überprüfung auf Strukturveränderungen während der Oberflächenmodifikation wurden Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Neben der Röntgendiffraktometrie an Pulvern, die eine wichtige Methode bei der Untersuchung und dem Abgleich mit bekannten Strukturen aus Datenbanken darstellt, können auch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen vorgenommen werden.

Die im Jahr 1895 entdeckte und nach WILHELM CONRAD RÖNTGEN benannte Röntgenstrahlung wird mittels einer Röntgenröhre erzeugt. Ein elektrisch aufgeheizter Draht, meist bestehend aus Wolfram, emittiert Elektronen, die in Richtung einer Kupferanode durch eine Potenzialdifferenz von 20 – 50 kV beschleunigt werden. Die Anode emittiert ein kontinuierliches Spektrum, die sogenannte Bremsstrahlung. Diese wird überlagert von einigen scharfen Linien. Diese für jedes Element charakteristischen Linien entstehen dadurch, dass die beschleunigten hochenergetischen Elektronen aus den inneren Schalen der Kupfer-Atome Elektronen durch inelastische Stöße heraus schlagen. In die so entstehenden Löcher fallen Elektronen aus höheren Schalen unter Emission von Röntgenstrahlung. Meist erfolgt bei der Messung eine monochromatische Arbeitsweise, wobei die $K\alpha$ -Linie (Wellenlänge 1,54 Å) gewählt wird.

Röntgenstrahlen werden an Kristallen gebeugt, da die geometrischen Abmessungen im Kristall (Gitterebenen) in der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegen. Die Reflektion der Strahlen an einer Gitterebene erfolgt dabei nur bei bestimmten Winkeln. Dazu muss der Kristall eine bestimmte Orientierung bezüglich der Strahlungsquelle und dem Detektor aufweisen. Mathematisch wird der Zusammenhang zwischen dem Winkel θ und der Wellenlänge λ durch die BRAGG'sche Gleichung (Gleichung 6) beschrieben, wobei d_{hkl} den Abstand zwischen den Gitterebenen beschreibt.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \quad (6)$$

Ist der Gangunterschied zweier parallel auf die Netzebenen eines Kristalls auftreffenden Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ , so tritt konstruktive Interferenz auf und es entsteht ein Reflex. Diese Winkel sind für jeden Stoff charakteristisch. In einer Pulverprobe, deren Kristallite in willkürlicher Orientierung liegen, besitzen dennoch einige Kristallite die richtige Orientierung. Die entstehenden Beugungskegel können mittels des DEBYE-SCHERRER-Verfahrens detektiert werden.

Bei nanoskaligen Proben tritt eine Reflexverbreiterung der sonst scharfen Reflexe auf. Mithilfe der SCHERRER-Gleichung kann ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße D und integrierter Halbwertsbreite β hergestellt werden (Gleichung 7).^[89]

$$D \approx \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (7)$$

k = Scherrerkonstante

Die Scherrerkonstante kann in erster Näherung 1 gesetzt werden, sie ist jedoch vom Kristallsystem abhängig.

3.2 Elementaranalyse

Mit Hilfe der Elementaranalyse kann der Gesamtkohlenstoffmassenanteil einer Probe bestimmt werden. Im Fall von oberflächenmodifizierten Partikeln lassen sich damit Rückschlüsse auf die Menge an immobilisiertem organischen Material auf den Partikeln ziehen. Im Vergleich zu unmodifizierten Partikeln ist bei modifizierten Partikeln ein erhöhter Gesamtkohlenstoffmassenanteil zu erwarten.

Bei der hier angewandten Messung wird eine definierte Probemenge in einem Widerstandsofen im Sauerstoffstrom bei 1350 °C verbrannt. Kohlenstoff wird hierbei quantitativ zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt und Schwefel, falls vorhanden, zu Schwefeldioxid. Anhand der charakteristischen Absorptionsbanden von CO₂ und SO₂ kann der Gesamtkohlenstoffmassenanteil bzw. Gesamtschwefelmassenanteil quantitativ durch Infrarotmesszellen bestimmt werden. Zuvor erfolgt eine Kalibration

des Gerätes mit einem Standard mit definiertem Gesamtkohlenstoffmassenanteil. Unter Einbezug der eingesetzten Probemenge und der Kalibration wird dann der Gesamtkohlenstoffmassenanteil der Probe errechnet und ausgegeben.^[90]

3.3 Bestimmung der Oberflächenbelegung

Zur Abschätzung der angebundenen Silanmenge an die Partikel kann aus dem Gesamtkohlenstoffmassenanteil mittels folgenden mathematischen Zusammenhangs die Oberflächenbelegung Q in $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ errechnet werden (Gleichung 8).^[52,91]

$$Q = \frac{\delta_C}{M_C \cdot N_C \cdot SA} \quad (8)$$

δ_C = Anstieg des Kohlenstoffmassenanteils / %

M_C = Molmasse Kohlenstoff

N_C = Anzahl der Kohlenstoffatome des jeweiligen Silans

SA = spezifische Oberfläche (BET)

Dabei wird davon ausgegangen, dass alle Si – OMe- zu Si – OH-Gruppen hydrolysiert wurden. Mit dieser Annahme zählen nur Kohlenstoffatome des variablen organischen Restes am Silan, jedoch nicht die Kohlenstoffatome der hydrolysierbaren Methoxygruppen. Alternativ kann durch Multiplikation mit der AVOGADRO-Konstante N_A und entsprechender Umrechnung die Oberflächenbelegung auch als Anzahl der angebundenen Silan-Moleküle pro nm^2 angegeben werden.

3.4 Infrarot (IR)-Spektroskopie

Molekülschwingungen und -rotationen können durch Absorption von Infrarot (IR)-Strahlung angeregt werden. Der Bereich der Infrarot-Strahlung im elektromagnetischen Spektrum liegt zwischen 4000 und 400 cm^{-1} . Die Angabe

erfolgt in reziproken Wellenlängen, den Wellenzahlen. Der Vorteil dieser Angabe ist die direkte Proportionalität zwischen Energie und Wellenzahl.

Werden Lichtquanten im IR-Bereich von Molekülen absorbiert, so erfolgt eine Anregung vom Schwingungsgrundzustand in den ersten höheren Zustand. Anregungen dieser Art bezeichnet man als Grund- oder Normalschwingung. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit sind auch Anregungen in höhere Schwingungszustände möglich. Diese werden Oberschwingungen genannt und liegen aufgrund der Anharmonizität der Potenzialkurve bei etwas weniger als der doppelten Wellenzahl der entsprechenden Normalschwingung. Kombinieren verschiedene Schwingungen miteinander zu neuen Schwingungen, so entstehen die Kombinationsschwingungen. Die Anzahl der im IR-Spektrum zu erwartenden Normalschwingungen lässt sich bei einem N-atomigen Molekül mit folgender Formel berechnen: $3N - 5$ bei linearen Molekülen bzw. $3N - 6$ bei nicht-linearen Molekülen.

Bei den Normalschwingungen unterscheidet man zwischen den Valenzschwingungen ν , bei denen sich die Kernabstände ändern, und den Deformationsschwingungen δ , bei denen eine Änderung der Bindungswinkel erfolgt. Daneben gibt es noch Torsionsschwingungen τ , bei denen sich der Torsionswinkel ändert. Valenzschwingungen unterscheidet man weiter zwischen symmetrischen und asymmetrischen. Die Winkeldeformationen können innerhalb der Molekülebene oder aus der Molekülebene heraus stattfinden. Damit eine Schwingung im IR-Spektrum sichtbar wird, muss sich das Dipolmoment während der Schwingung ändern.

Funktionelle Gruppen rufen charakteristische Schwingungen hervor, so dass anhand des IR-Spektrums bereits auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit von bestimmten Gruppen geschlossen werden kann. Der Fingerprint-Bereich unterhalb 1500 cm^{-1} charakterisiert das Molekül ganzheitlich und wirkt somit wie ein Fingerabdruck.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die IR-Spektroskopie als Nachweismethode für die an der Partikeloberfläche über die verschiedenen Silane angebondenen organischen Gruppen verwendet.^[92,93]

3.5 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie dient oft als Ergänzung zur IR-Spektroskopie. RAMAN-Spektren sind Emissionsspektren, die durch Wechselwirkung nicht-absorbierbarer monochromatischer Strahlung mit Materie entstehen. Trifft Laserstrahlung auf eine Probe, wobei die Energie der Strahlung nicht für eine Anregung von Elektronensprüngen ausreicht, strahlt der größte Teil ungehindert durch die Probe hindurch. Bei einem kleinen Teil tritt jedoch elastische und inelastische Streuung auf. Die elastische RAYLEIGH-Streuung entspricht dabei der Anregungsfrequenz ν_0 . Bei der inelastischen Streuung kann das Streulicht entweder energieärmer, d.h. längerwellig sein oder energiereicher, d.h. kürzerwellig. Im ersten Fall entstehen die STOKES-Linien; ein Teil der Lichtenergie wird hierbei zur Schwingungsanregung genutzt. Im zweiten Fall entstehen Anti-STOKES-Linien. Hier erfolgt die Anregung eines Moleküls, das sich bereits im ersten Anregungszustand befindet. Die Differenz zur Frequenz der Anregung ist dabei charakteristisch für ein Molekül. Sie hängt aber nicht von der Anregungsfrequenz ab. Damit eine Schwingung RAMAN-aktiv ist, muss sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung ändern. Die Polarisierbarkeit ist ein Maß für die Deformierbarkeit der Elektronenhülle.

Als Anregungsquellen für RAMAN-Spektren werden Laser mit Strahlung im Bereich zwischen UV- und IR-Strahlung genutzt. Typische Laser sind der Ar-Laser, He/Ne-Laser und Nd/YAG-Laser.

Da mittels RAMAN-Spektroskopie aufgrund der Auswahlregel vor allem symmetrische Schwingungen und Schwingungen unpolarer Bindungen detektiert werden können, ist diese Methode eine hilfreiche Ergänzung zur IR-Spektroskopie. Schwingungen unpolarer Bindungen weisen eine höhere Intensität auf als diejenigen polarer Bindungen und auch Gerüstschwingungen in Ringsystemen (C – C-Bindungen) sind deutlich zu identifizieren. Daher eignet sich diese Methode in dieser Arbeit vor allem zur Untersuchung von Oberflächenmodifikationen mit Styrylethyltrimethoxysilan. Ober- und Kombinationsschwingungen treten in RAMAN-Spektren wenig auf, daher weisen diese insgesamt weniger Linien auf als IR-Spektren.^[92,93]

3.6 Thermische Analyse (TG/DSC)

Ob die organischen Funktionalitäten an die Oberfläche der Partikel angebunden oder lediglich physisorbiert wurden, kann mittels der thermischen Analyse durch Vergleich des Verhaltes von unmodifizierten und modifizierten Partikeln überprüft werden. Die Probe wird hierbei einem konstanten Temperaturprogramm unterzogen. Zahlreiche Eigenschaften, die mit einer Temperaturänderung der Probe einhergehen, können untersucht werden. Dazu zählt in diesem Fall die Verbrennung der angebundenen organischen Verbindungen oder Resten und dem damit verbundenen Massenverlust in der Probe, aber auch Phasenumwandlungen, Kristallisationen, Bestimmung von Wärmekapazitäten, Messung der Reaktionswärme, Glasübergänge und Gewichtsänderungen. Gemessen und verfolgt werden können dabei die Temperaturänderung, der Wärmefluss in und aus der Probe heraus sowie das Gewicht der Probe.

Bei der Differenz-Thermo-Analyse (DTA) wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und einer inerten Referenz gemessen, während die Probe dem Temperaturprogramm unterzogen wird. Messungen in Unterschieden im Wärmefluss erfolgt mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC). Gewichtsänderungen werden mit der thermogravimetrischen Analyse (TG) untersucht.^[94]

Eine kleine Menge der zu untersuchenden Probe wird für die eigentliche Messung in einen meist aus Korund bestehendem Tiegel eingewogen und zusammen mit der Referenz in die Apparatur gestellt. Die Messung kann, je nach gewünschter Untersuchungsmethode, in einem luftähnlichen Gemisch (z.B. Ar : O₂ im Verhältnis 80 : 20) oder auch unter Inertgasbedingungen durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden luftähnliche Bedingungen für die Messung gewählt, da unter diesen Bedingungen die auf der Partikeloberfläche aufgetragenen organischen Funktionalitäten verbrennen. Als Reaktionsprodukte entstehen Kohlenstoffdioxid (CO₂) und Wasser (H₂O), bzw. zusätzlich Ammoniak (NH₃) bei Amino-Funktionalisierungen, die aus dem System entfernt werden. Als Rückstand bleiben die Al₂O₃-Partikel und SiO₂ aufgrund der Silane.

3.7 BET-Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Für Prozesse, die an der Oberfläche eines Festkörpers ablaufen, ist es von großem Interesse, die Größe dieser Oberfläche zu kennen. Die Bestimmung der Größe der spezifischen Oberfläche von unmodifizierten und modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln erfolgte mithilfe der BET-Methode. Das von BRUNAUER, EMMETT und TELLER entwickelte Modell umfasst die Mehrschichtenadsorption an Festkörperoberflächen. Im Gegensatz zu anderen gängigen Modellen, wie dem LANGMUIR-Modell, kann hier eine bereits chemisorbierte Adsorbat-Schicht als Substrat für weitere physisorbierte Schichten dienen. Dieses macht sich in der Adsorptionsisotherme dadurch bemerkbar, dass eine Erhöhung des Drucks zunächst das scheinbare Erreichen eines Grenzwertes bewirkt, jedoch bei weiterer Druckerhöhung das Volumen des Adsorbats weiter ansteigt. Die Messung wird meist bei einer Temperatur von 77 K mit Stickstoff als Adsorptiv durchgeführt. Gemessen wird der Druck bei der Adsorption des Gases und die von der Probe adsorbierte Gasmenge kann berechnet werden. Mathematisch lässt sich die BET-Isotherme wie folgt beschreiben (Gleichung 10).

$$\theta_B = \frac{V}{V_{\text{Mono}}} = \frac{b_{\text{BET}} \cdot p}{(p^0 - p) \cdot \left[1 + (b_{\text{BET}} - 1) \cdot \frac{p}{p^0} \right]} \quad (10)$$

- θ_B = Bedeckungsgrad
- V = Volumen des Adsorbats
- V_{Mono} = Volumen einer Monolage des Adsorbats
- p = Gleichgewichtsdruck bei bestimmter Belegung
- p^0 = Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs
- b_{BET} = Proportionalitätskonstante

Die Proportionalitätskonstante b_{BET} hängt von der Adsorptionsenthalpie ΔH_{ads} und der Verdampfungsenthalpie ΔH_{verd} ab (Gleichung 11).

$$b_{\text{BET}} = e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}} + \Delta H_{\text{verd}}}{RT}} \quad (11)$$

R = allgemeine Gaskonstante
 T = Temperatur

Aus der Formel für die BET-Isotherme lässt sich eine linearisierte BET-Gleichung formulieren (Gleichung 12).

$$\frac{p}{(p^0 - p)V} = \frac{1}{b_{\text{BET}} V_{\text{Mono}}} + \frac{b_{\text{BET}} - 1}{b_{\text{BET}} V_{\text{Mono}}} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (12)$$

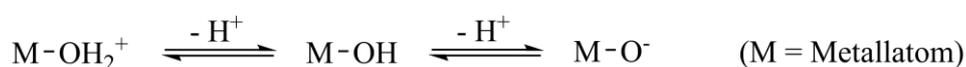
Aus der Steigung lässt sich dann die Proportionalitätskonstante b_{BET} und V_{Mono} bestimmen. Aus letzterer ist dann bei bekanntem Platzbedarf des Adsorbats (z.B. Stickstoff oder Argon) die Größe der Oberfläche eines Festkörpermateriale errechenbar. Besonders bei porösen Materialien und Nanomaterialien kommt die BET-Methode zur Bestimmung der Größe der spezifischen Oberfläche daher oft zum Einsatz.^[89]

3.8 Zeta-Potenzial

Zur Beurteilung der Stabilität einer Suspension, zum Nachweis von Oberflächenmodifikationen oder zur Untersuchung von Oberflächeneigenschaften von Pulvern eignet sich die Messung des Zeta-Potenzials.

Die Stabilisierung von Partikeln kann, wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch erfolgen. Ein Maß für die Oberflächenladung eines Teilchens in Lösung ist das sogenannte Zeta-Potenzial. In einem elektrischen Feld wird durch die Bewegung der Teilchen die an der Fest-Flüssig-Phasengrenze gebildete Doppelschicht zum Teil verformt. An der Gleitebene entsteht so eine Potentialdifferenz, welche als Zeta-Potenzial bezeichnet wird. Der pH-Wert, die Ionenkonzentration der Lösung und die Art der oberflächengebundenen Stoffe beeinflussen dabei das Zeta-Potenzial. Die Höhe des Zeta-Potenzials ist dabei von besonderer Bedeutung bei einer elektrostatisch stabilisierten Suspension. Bei einem betragsmäßig niedrigeren Zeta-Potenzial als 30 mV ist die Agglomeration und

Flockung von Partikeln begünstigt, liegt ein betragsmäßig hohes Zeta-Potenzial dagegen vor, sind die Partikel stabilisiert. Auch der isoelektrische Punkt (IEP), der pH-Wert, an dem das Zeta-Potenzial gleich Null ist und die Gesamtoberflächenladung eines Partikels neutral ist, hängt von den Oberflächenladungen ab. Die Protonierung oder Deprotonierung von Hydroxylgruppen an der Partikeloberfläche ist im Fall von Metalloxid-Oberflächen der Hauptmechanismus, der zur Aufladung der Oberfläche beiträgt und vom pH-Wert abhängig ist:



In der Praxis wird das Zeta-Potenzial meist in Wasser als Dispergiermittel in Abhängigkeit vom pH-Wert gemessen. Dadurch bedingt können hydrophobe Partikel eher schlecht vermessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher das Zeta-Potenzial der unmodifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikel und der Aminomodifizierten Partikel bestimmt.^[95,96]

3.9 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Haupteinsatzgebiete der dynamischen Lichtstreuung, auch Photonen-Korrelations-Spektroskopie genannt, liegen bei der Größenbestimmung von Nanopartikeln sowie in der Proteinkristallisation. Mit dieser Methode lassen sich hydrodynamische Radien und Diffusionskoeffizienten von sphärischen Teilchen bestimmen, Verteilungsbreiten bzw. Polydispersitäten und Agglomerationseffekte untersuchen. Sie beruht auf der Streuung von Laserlicht an suspendierten Teilchen in einem Lösungsmittel. Aufgrund der BROWN'schen Molekularbewegung treten zeitliche Änderungen bzw. Fluktuationen der Streulichtintensität auf. Daraus entsteht eine Korrelationsfunktion, mittels derer die oben genannten Kenngrößen ermittelt werden können.

Die dynamische Lichtstreuung lässt sich anhand einer Vielzahl von Materialien untersuchen. Es eignen sich keramische und metallische Partikel und Metalloxidpartikel. Die Messung ist einfach und schnell und erfordert nur eine geringe Probemenge für die Untersuchung. Gestört wird die Messung durch

Staubpartikel oder sehr grobe Agglomerate, was die Verlässlichkeit dieser Methode einschränkt. Daher ist auf eine sorgfältige Präparation der Proben zu achten. Gegebenenfalls sind störende Partikel vor der Messung durch Filtration zu entfernen.^[97,98]

3.10 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dient zur Abbildung von Oberflächen mittels eines fein gebündelten Elektronenstrahls. Es erfolgt dabei eine Abrasterung der Probenoberfläche. Die Morphologie und die Größe von Partikeln können mittels dieser Methode untersucht werden. Im Gegensatz zur Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) muss die Probe hierbei nicht elektronentransparent sein. Im Hochvakuum wird ein Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch elastische und inelastische Wechselwirkungen der Elektronen des Strahls mit den Atomen der Probenoberfläche entstehen Sekundärelektronen, Rückstreuelektronen und Röntgenstrahlung. Einige Elektronen, wie die Sekundärelektronen und die rückgestreuten Elektronen können anschließend mittels entsprechender Detektoren registriert werden und in eine Abbildung der Probenoberfläche umgewandelt werden. Bei nicht-leitenden Proben wird die Probe vor der Messung mit Kohlenstoff bedampft oder mit Gold besputtert.^[89]

3.11 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) lässt sich die Elementzusammensetzung einer Probe untersuchen, wobei eine qualitative und quantitative Analyse erfolgen kann. Die Probe wird dabei mit hochenergetischen Elektronen beschossen. Durch den Beschuss werden Elektronen innerer Schalen der Atome herausgeschlagen. In die entstehenden Löcher fallen Elektronen aus äußeren Schalen und emittieren dabei für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung. Nach Analyse dieser emittierten Strahlung wird ein Energiespektrum angefertigt. Die Peaks stehen in einem stöchiometrischen Verhältnis der jeweiligen Elemente in der Probe.^[89]

3.12 pH-Wert-Bestimmung an Füllstoffpartikeln

Je nach Art und organischer Funktionalität der Oberflächenmodifikation ändert sich der pH-Wert einer wässrigen Suspension der jeweiligen modifizierten Partikel im Vergleich zu dem einer Suspension von unmodifizierten Partikeln. Während die reine Aluminiumoxidoberfläche eine saure Oberfläche aufweist, reagieren die Aminogruppen des Aminosilans hingegen basisch in Wasser (Abbildung 3-1). Neben dem Nachweis des Vorhandenseins von Aminogruppen, kann die pH-Wert-Bestimmung an Füllstoffpartikeln auch für einige industrielle Anwendungen von Interesse sein.

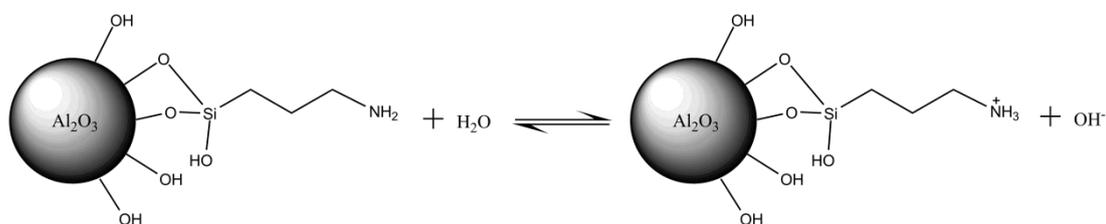


Abbildung 3-1: Reaktion von Amino-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Wasser.

Die in dieser Arbeit angewandte Methode zur Bestimmung des pH-Wertes an Füllstoffen in wässriger Suspension erfolgt in wesentlichen Bestandteilen nach EN ISO 787-9.^[99] Für die Herstellung der Suspension wurde destilliertes Wasser unmittelbar vor der pH-Wert Bestimmung durch 5-10 minütiges Auskochen von Kohlenstoffdioxid befreit. Die für die Messung verwendeten Glasgefäße wurden ebenfalls in verdünnter Salzsäure ausgekocht. Anschließend wurde eine Suspension des zu prüfenden Stoffes in einem geschlossenen Gefäß angesetzt. Die Suspension wurde für eine Minute kräftig geschüttelt und dann für fünf Minuten im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Zum Schluss wurde mit Hilfe eines pH-Meters und geeigneter Kalibrierlösungen der pH-Wert bestimmt.

Laut EN ISO 787-9 soll eine 10 gew.-%-ige Suspension des zu prüfenden Stoffes zur pH-Wert-Bestimmung angesetzt werden. Wie in Kapitel 4 weiter beschrieben wird, wurde meist mit Versuchsansätzen von 5 g gearbeitet. Somit würde bei Herstellung von 10 mL einer 10 gew.-%-igen Suspension bereits für einen Aliquot 1 g modifizierter Partikel verbraucht. Um für die pH-Wert-Bestimmung nicht zu viel

Farbstoffs. Daher dient der Nachweis meist nur als qualitativer Nachweis für das Vorhandensein von primären Aminofunktionen in einer Probe.

In dieser Arbeit wurde der Ninhydrin-Test verwendet, um die Modifikation von Amino-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln nachzuweisen. Generell wird hierbei eine kleine Menge der Probe in eine Lösung von Ninhydrin in Ethanol gegeben und das Gemisch ggf. für kurze Zeit im Trockenschrank bei 50 °C behandelt. Bei Vorhandensein von primären Aminogruppen in einer zu untersuchenden Probe färbt sich das Gemisch tiefblau.

3.14 Dispersionsverhalten der modifizierten Partikel

Das Verhalten der modifizierten Partikel in einem Wasser-Toluol-Gemisch im Vergleich zu dem der unmodifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikel wurde zur Bestimmung der Hydrophobizität der Partikel untersucht. Dazu wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol (unpolar) und Wasser (polar) in einem Rollrandschnappdeckelglas angesetzt, eine Spatelspitze der zu untersuchenden Probe in das Gemisch eingebracht und kurz geschüttelt. Hydrophile Partikel lassen sich dabei bevorzugt in der wässrigen polaren Phase suspendieren, hydrophobe dagegen eher in der organischen unpolaren Phase des Gemisches. Entsprechend den Eigenschaften des jeweiligen organischen Restes des Silans lassen sich die modifizierten Partikel demnach entweder in der wässrigen oder in der organischen Phase suspendieren.

Abbildung 3-3 zeigt schematisch das Dispersionsverhalten der Partikel.

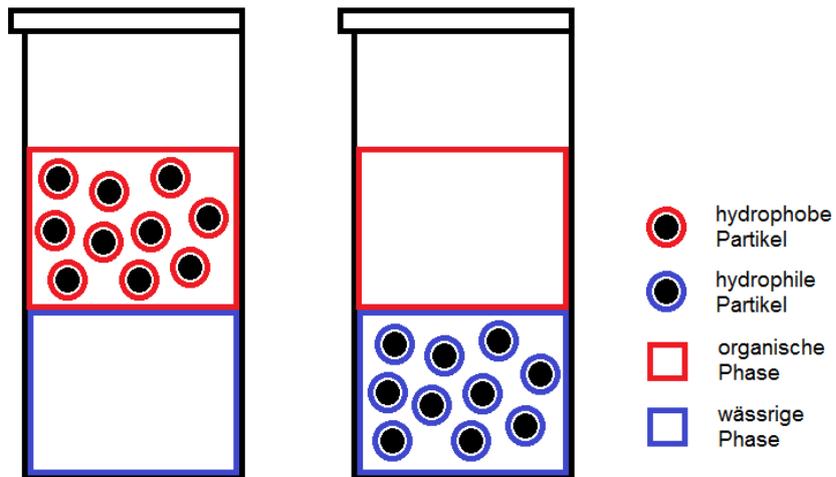


Abbildung 3-3: Schematische Darstellung einer Verteilung von hydrophoben und hydrophilen Partikeln in einem Lösungsmittelgemisch aus organischer und wässriger Phase.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

4.1 Eigenschaften der Aluminiumoxid-Nanopartikel

Um Aussagen über die Reaktivität und das Verhalten der hier eingesetzten Aluminiumoxid-Nanopartikel gegenüber Kupplungsreagenzien wie Organosilanen treffen zu können, ist es von Vorteil, die Oberflächenbeschaffenheit und die Eigenschaften des Materials zu kennen. Als Substratpartikel für die Funktionalisierung wurden hier kommerziell erhältliche Aluminiumoxid-Nanopartikel verwendet. Diese werden nach dem AEROSIL-Verfahren hergestellt (siehe Abschnitt 2.2.3). Es handelt sich um ein sehr reines, feinteiliges, pyrogenes Metalloxid. Die spezifische Oberfläche beträgt $100 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und die Primärpartikel haben eine durchschnittliche Größe von 13 nm.^[104]

Die an der Oberfläche der Partikel befindlichen Hydroxylgruppen können für eine kovalente Anbindung einer Vielzahl von Organosilanen genutzt werden, um so die Eigenschaften der Partikel zu verändern und die Partikel maßgeblich an die jeweilige Anwendung anzupassen (siehe Abschnitt 2.3). Laut KABALKA und PAGNI beträgt die Anzahl der Hydroxylgruppen bei Aluminiumoxid 12,5 OH-Gruppen pro nm^2 .^[25] Im Vergleich dazu sind auf der Oberfläche von Siliciumdioxid-Nanopartikeln durchschnittlich 5 OH-Gruppen pro nm^2 zu finden.^[45]

Kommerziell erhältliche Octyl-funktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel (OcTMS(k)) wurden in dieser Arbeit als Vergleich für die Octyl-Funktionalisierung herangezogen. Bei diesen Partikeln erfolgte beim Herstellungsprozess eine Nachbehandlung der unmodifizierten Partikel mit n-Octyltrimethoxysilan. Die Octyl-funktionalisierten Partikel haben wie die unfunktionalisierten Partikel ebenfalls eine spezifische Oberfläche von $100 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und eine Primärpartikelgröße von 13 nm. Der Aluminiumoxid-Gehalt beträgt $\geq 95 \text{ Gew.}\%$. Aufgrund der Octyl-Funktionalisierung liegt der Kohlenstoffmassenanteil hier bei 3,0 - 4,5 Gew.%.^[104]

Ein Vergleich der physikalisch-chemischen Eigenschaften der reinen Aluminiumoxid-Nanopartikel und der Octyl-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel ist zusammenfassend in Tabelle 4-1 dargestellt.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-1: Eigenschaften der Aluminiumoxid-Nanopartikel (Al_2O_3) und der kommerziell erhältlichen Octyl-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (OcTMS(k)).^[104]

Eigenschaft	Einheit	Al_2O_3	OcTMS(k)
spezifische Oberfläche (BET)	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	100 ± 15	100 ± 15
mittlere Primärpartikelgröße	nm	13	13
Stampfdichte	$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	ca. 50	ca. 50
Trocknungsverlust (2 h bei 105 °C)	Gew. %	$\leq 5,0$	$\leq 2,0$
pH-Wert (4%ige Dispersion)	-	4,5 - 5,5	3,0 - 5,0
Al_2O_3 -Gehalt	Gew. %	$\geq 99,8$	$\geq 95,0$
Hydrophobie/Hydrophilie	-	hydrophil	hydrophob
Funktionalisierung	-	keine	Octylsilan
Kohlenstoffmassenanteil	Gew. %	-	3,0 - 4,5

Wie REM-Aufnahmen der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel zeigen (Abbildung 4-1), liegen die Partikel nicht als Primärpartikel sondern als aggregierte Sekundärstrukturen vor. Dabei spielt die Art der Präparation der REM-Träger eine große Rolle. Die beiden oberen REM-Bilder in der Abbildung zeigen Aufnahmen von Partikeln, die als Feststoff auf einer Carbon-Klebefolie auf dem REM-Träger präpariert wurden. Das untere Bild in der Abbildung zeigt Al_2O_3 -Partikel, die in Ethanol dispergiert und auf einen Graphitträger mittels *drop-casting* aufgebracht wurden. Während die Partikel in den oberen beiden Bildern Sekundärstrukturen mit Abmessungen zwischen 5 und 20 μm bilden, liegen die Partikel in dem unteren Bild deutlich weniger agglomeriert vor. Dies zeigt, dass die Agglomerate durch Suspendieren, ggf. unter Einwirkung von Ultraschall, leicht zerkleinert werden können. In den Agglomeratstrukturen sind die Primärpartikel an den uneben aussehenden Rändern zu erahnen.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

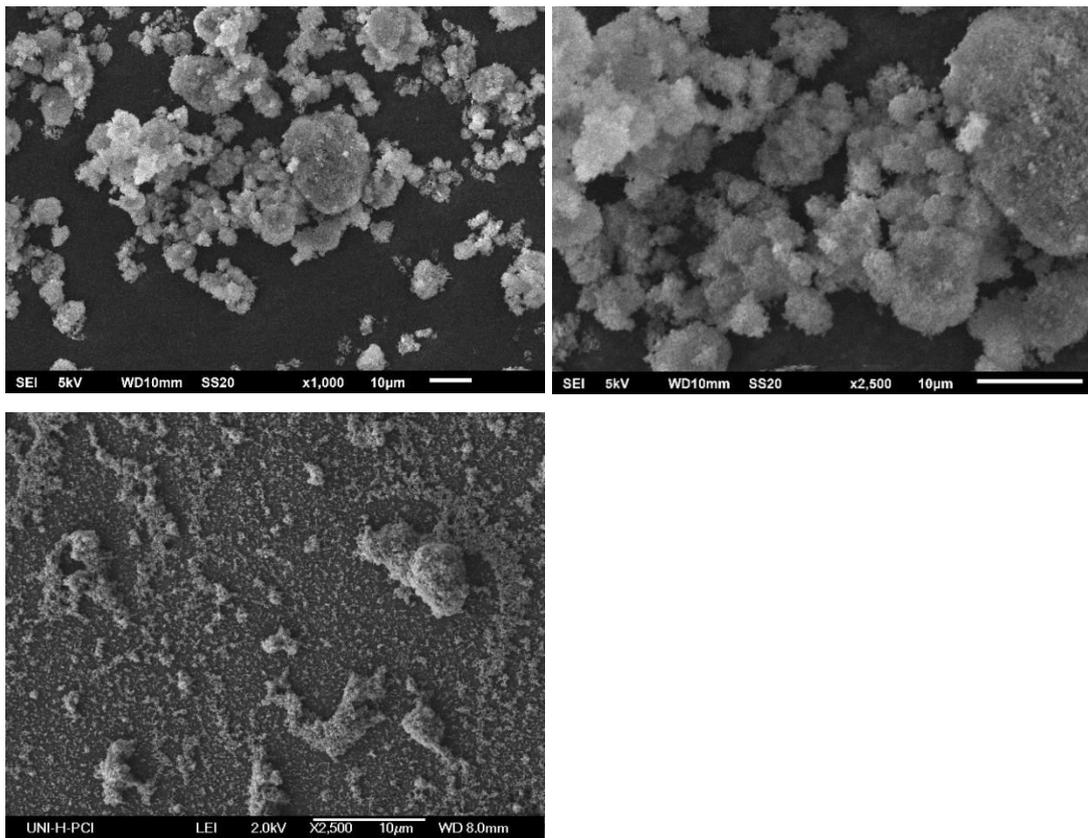


Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel; oben: Partikel ohne Dispergierung (REM-ACI), unten: Partikel mit Dispergierung (REM-PCI).

Eine Untersuchung von SCHILDE *et al.* ergab ebenfalls, dass die Primärpartikel in aggregierter Form vorliegen und über Sinterhalse miteinander verbunden sind. Dies zeigt auch eine Cryo-TEM-Aufnahme aus der entsprechenden Veröffentlichung.^[68]

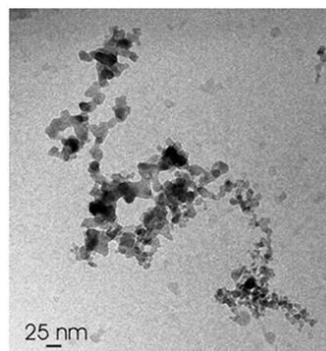


Abbildung 4-2: Cryo-TEM-Aufnahme der Aluminiumoxid-Nanopartikel aus Lit. ^[68].

4.2 Konzeptionierung der Versuche

Auf Aluminiumoxid-Nanopartikeln sollen, wie bereits in Abschnitt 2.3.4 bzw. Abschnitt 2.3.5 erläutert, funktionelle Gruppen auf die Oberfläche der Partikel aufgebracht werden. Diese sollen einerseits an eine Polymermatrix kovalent anbinden können, um so eine optimale Einbettung der Partikel in Nanokompositsysteme zu erreichen. Hierfür eignen sich Silane mit polymerisierbaren, ungesättigten bzw. reaktiven Gruppen. Einige Beispiele dafür sind in Abbildung 4-3 gezeigt.

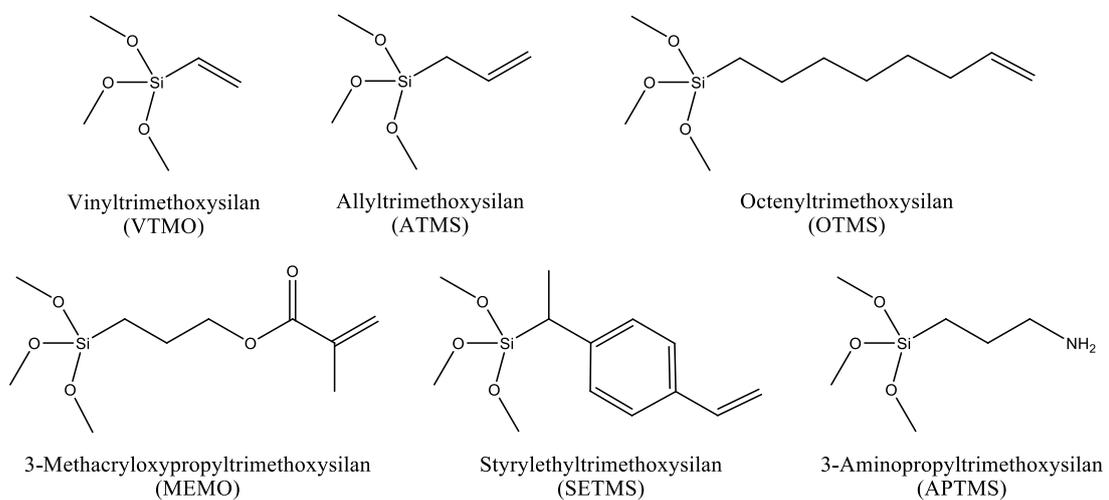


Abbildung 4-3: Beispiele für Trimethoxysilane mit polymerisierbaren, ungesättigten bzw. reaktiven Gruppen.

Vor allem endständige Doppelbindungen bieten eine gute Reaktionsmöglichkeit mit einem ungesättigten Polymersystem, aber auch andere reaktive Gruppen, wie z.B. die Amino-Funktion, bieten einen guten Anknüpfungspunkt für weitere Reaktionen. Andererseits sollen funktionelle Gruppen auf die Partikel aufgebracht werden, die in einer Beschichtung einen *Easy-to-clean*-Effekt an der Beschichtungs Oberfläche hervorrufen können. Silane als Beispiele für diese Anwendung sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

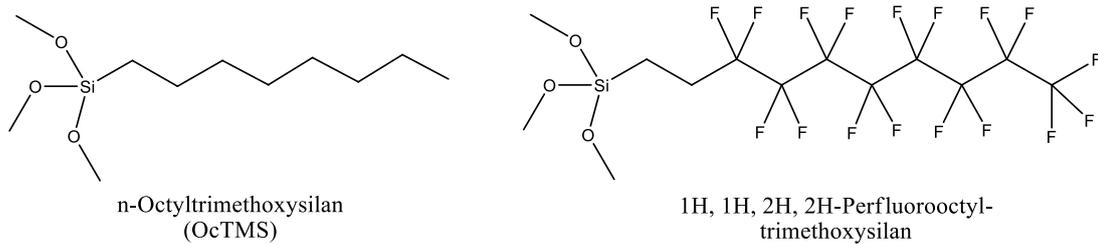


Abbildung 4-4: Beispiele für Trimethoxysilane mit Gruppen, die einen *Easy-to-clean*-Effekt hervorrufen können.

Für die Funktionalisierung der Nanopartikel sollte ein möglichst einfacher und großtechnisch anwendbarer Schritt gewählt werden. Dies gewährleistet möglichst geringe Produktionskosten. Dazu wurde eine Silanisierung der Partikel mit verschiedenen organisch substituierten Trialkoxysilanen ausgewählt. Es empfiehlt sich dabei, möglichst kostengünstige Silane zu verwenden. Eine Übersicht der hier verwendeten Trialkoxysilane mit der jeweiligen Abkürzung und dem Preis pro 100 g des Silans ist in der folgenden Tabelle 4-2 dargestellt. Das extrem hydrophobe 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltrimethoxysilan ist zum einen mit 1540 € pro 100 g äußerst hochpreisig. Zum anderen ist es aufgrund der sehr stabilen C – F-Bindungen nicht biologisch abbaubar und daher umweltbelastend.

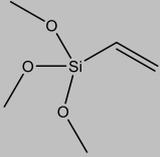
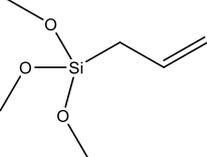
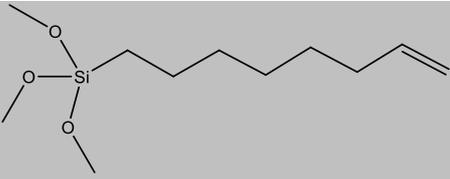
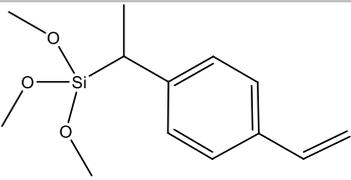
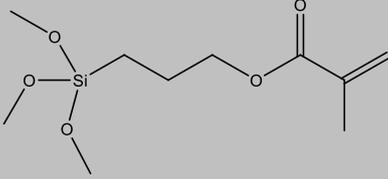
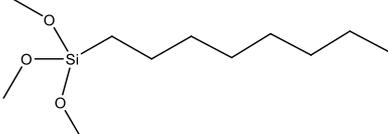
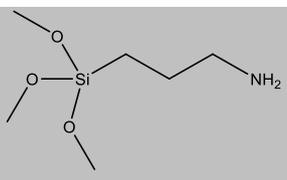
Die ausgewählten Trialkoxysilane wurden durch chemische Lösungsabscheidung an die Aluminiumoxid-Nanopartikel angebunden. Neben der Funktionalisierung aus alkoholischer Lösung eignet sich auch Toluol als kostengünstiges Lösungsmittel.

Sofern nicht anders angegeben, wurden folgende Lösungsmittel bzw. -systeme verwendet:

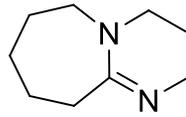
- Toluol mit Diazabicycloundecen (DBU) als Katalysator
- technischer Ethanol
- absoluter Ethanol
- Gemisch aus absolutem Ethanol und destilliertem Wasser im Volumen-Verhältnis 95 : 5.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-2: Verwendete Trialkoxysilane mit chemischer Struktur und der jeweiligen Abkürzung (Preis aber GmbH).

Struktur	Trialkoxysilan	Abkürzung	Preis / 100 g
	Vinyltrimethoxysilan	VTMO	15,60 €
	Allyltrimethoxysilan	ATMS	184,80 €
	7-Octenyltrimethoxysilan	OTMS	811,20 €
	Styrylethyltrimethoxysilan	SETMS	496,00 €
	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	MEMO	23,00 €
	n-Octyltrimethoxysilan	OcTMS	41,60 €
	3-Aminopropyltrimethoxysilan	APTMS	23,60 €

Bei Verwendung von trockenem Toluol wird DBU zugesetzt. DBU dient als nicht-nukleophile Base und Katalysator. In Abbildung 4-5 ist die chemische Struktur gezeigt.



1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
(Diazabicycloundecen, DBU)

Abbildung 4-5: Chemische Struktur von DBU.

Eine Untersuchung der Anbindung schloss sich an die Funktionalisierung an. Hierfür eignen sich verschiedene analytische Methoden. Diese sind in Kapitel 3 näher beschrieben. Die Auswirkung einer Vordispersierung der Partikel auf die Agglomeratgröße wurde ebenfalls untersucht (Kapitel 5). Auch die Verwendung von Monoalkoxysilanen als Funktionalisierungsreagenzien wurde getestet (Kapitel 6).

Der Einfluss der funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel auf nachfolgende Verarbeitungsschritte im Rahmen der Prozesskette und auf die resultierenden Eigenschaften der Beschichtungen wurde dann in Zusammenarbeit mit NINA BARTH und JUTTA HESSELBACH vom Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig und der Firma BÜFA näher analysiert. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in Kapitel 7 genauer erläutert.

4.3 Allgemeine Funktionalisierungsvorschriften

4.3.1 Verwendung von Toluol als Lösungsmittel

5 g Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zunächst in 100 mL Toluol für 15 min in einem Laborultraschallbad der Firma BANDELIN (Sonorex RK100H, Nennleistung 80 W) bei Raumtemperatur suspendiert. Sofern nicht anders angegeben, wurde dieses Ultraschallbad bei Funktionalisierungen verwendet. Nach Erhitzen auf 80 °C wurden 4,98 mmol DBU (1,2 eq bezogen auf die Menge des eingesetzten Silans) und 4,15 mmol des Trialkoxysilans (0,4 eq bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen an einer Al₂O₃-Oberfläche) unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzugegeben. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 80 °C im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL techn. Ethanol (18000 rpm, 10 min)

gewaschen. Zwischen den Waschschrinen wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

4.3.2 Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel

5 g Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zunächst in 100 mL Ethanol bzw. Ethanol-Wasser-Gemisch (siehe Tabelle 4-3) für 15 min in einem Laborultraschallbad bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Erhitzen auf 60 °C wurden 4,15 mmol des Trialkoxysilans (0,4 eq bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen an einer Al₂O₃-Oberfläche) unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzugegeben. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 60 °C im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min Dauer) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL techn. Ethanol (18000 rpm, 10 min) gewaschen. Zwischen den Waschschrinen wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

Tabelle 4-3: Volumen des verwendeten Ethanols oder des Ethanol-Wasser-Gemisches.

Lösungsmittel	Volumen / mL	Zugabe Wasser / mL
techn. EtOH	100	-
abs. EtOH	100	-
abs. EtOH : H ₂ O	95	5

4.3.3 Ermittlung der benötigten Anzahl an Waschschrinen

Um zu gewährleisten, dass nach der Funktionalisierung nur kovalent gebundene Silane an der Partikeloberfläche vorhanden sind und nicht-gebundene Silanmoleküle bzw. adsorbierte Polykondensate von Silanmolekülen im Zuge der Waschschrine entfernt werden, wurde zunächst die dafür benötigte Anzahl an Waschschrinen ermittelt. Dazu wurde das Reaktionsgemisch zentrifugiert, der Überstand verworfen

und nach jedem Waschschrift eine Spatelspitze der Probe entnommen, wie in der allgemeinen Versuchsvorschrift beschrieben getrocknet und anschließend der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt. Die Funktionalisierung wurde hierfür in Toluol als Lösungsmittel mit Vinyltrimethoxysilan (VTMO) und 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) als Funktionalisierungsreagenzien durchgeführt.

Eine Auftragung des Kohlenstoffmassenanteils gegen die Anzahl der Waschschrift ergibt den in Abbildung 4-6 dargestellten Verlauf.

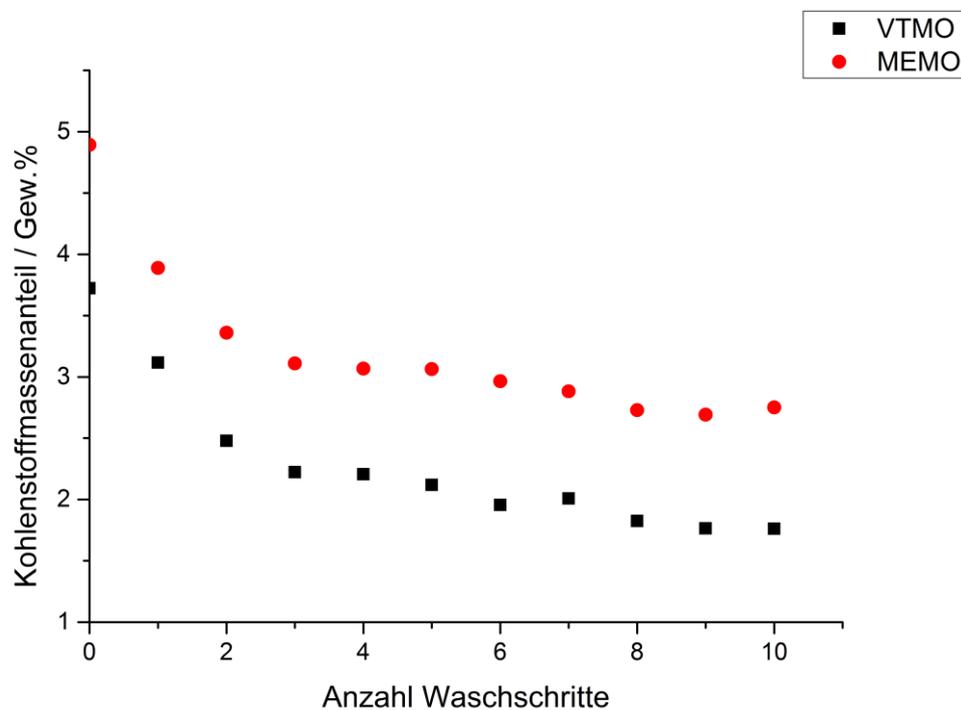


Abbildung 4-6: Ermittlung der benötigten Anzahl an Waschschrift zur Aufarbeitung der Partikel nach der Funktionalisierung anhand des Kohlenstoffmassenanteils.

Während der ersten zwei Waschschrift sinkt der Kohlenstoffmassenanteil der Proben am Stärksten. Zwischen Waschschrift zwei und zehn ist nur noch ein geringer Verlust zu verzeichnen. Daher wurden in allen folgenden Versuchen sechs Waschschrift durchgeführt, um ungebundenes Silan aus der Probe zu entfernen und den Zeitaufwand bei der Aufarbeitung zu minimieren. Weiterhin ist anzumerken, dass bei Verwendung von VTMO als Funktionalisierungsagens insgesamt geringere Kohlenstoffmassenanteile beobachtet werden als bei Verwendung von MEMO. Dies

ist auf die unterschiedliche Kettenlänge des Vinyl- bzw. des Methacryloxypropyl-Restes zurückzuführen.

4.3.4 Röntgendiffraktometrie

Während der Funktionalisierung der Partikel sollte sich die Kristallmodifikation der Ausgangspartikel nicht ändern. Um dies zu prüfen, wurden Röntgendiffraktogramme der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel und der MEMO-funktionalisierten Partikel aus Abschnitt 4.3.3 (nach sechs Waschschrinen) angefertigt. Laut BALLINGER *et al.* und LAVALLEY *et al.* entspricht das Reflexmuster der reinen Aluminiumoxid-Nanopartikel im Wesentlichen dem der γ -Form. Zusätzlich liegt ein geringer Anteil der δ -Form vor.^[105,106]

In Abbildung 4-7 sind die Röntgendiffraktogramme der oben erwähnten Partikel dargestellt. Außerdem wird ein Vergleich mit den Reflexen des γ - Al_2O_3 (blau, ICDD 10-425) und des δ - Al_2O_3 (grün, ICDD 4-877) aus der ICDD-Datenbank gezeigt.

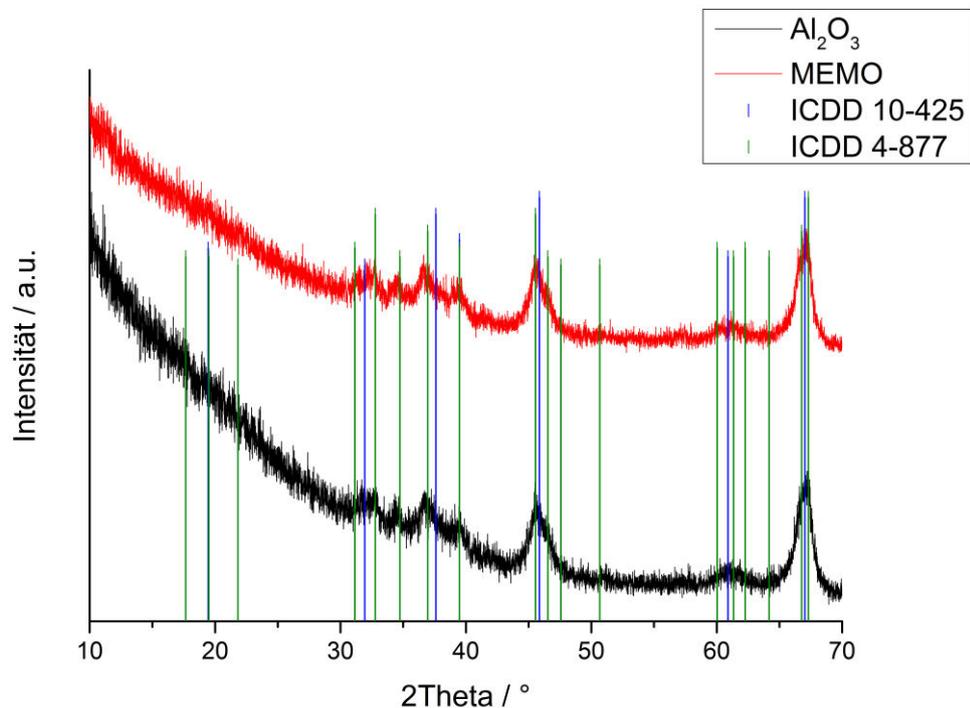


Abbildung 4-7: Röntgendiffraktogramme der unfunktionalisierten und der MEMO-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel und Vergleiche mit der ICDD-Datenbank.

Wie angenommen, treten in den beiden dargestellten Röntgendiffraktogrammen nur Reflexe des γ - Al_2O_3 und des δ - Al_2O_3 auf. Aus der Abbildung ist außerdem ersichtlich, dass die beobachteten Reflexe der beiden Proben bei vergleichbaren 2θ -Werten liegen. Dies entspricht ebenfalls den Erwartungen, da die Silan-Moleküle lediglich mit der Partikeloberfläche reagieren und die Volumenphase der Partikel nicht beeinträchtigt werden sollte. Aufgrund der nanoskaligen Partikelgröße des Aluminiumoxids tritt eine Reflexverbreiterung auf.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden von einigen Proben der durchgeführten Funktionalisierungen exemplarisch Röntgendiffraktogramme angefertigt. Bei allen untersuchten Proben zeigten sich keine Veränderungen im Reflexmuster, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Funktionalisierung keinen Einfluss auf die Kristallmodifikation hat.

4.4 Charakterisierung der funktionalisierten Partikel

4.4.1 Kohlenstoffmassenanteil

Zunächst wurde nach der Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel der Kohlenstoffmassenanteil der Proben gemessen. Aufgrund der an der Partikeloberfläche angebrachten unterschiedlichen organischen Reste sollte sich erwartungsgemäß bei erfolgreicher Funktionalisierung eine Erhöhung des Kohlenstoffmassenanteils einstellen.

Zuvor wurde von den unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt. Dieser beträgt 0,07 Gew.%. Möglicherweise werden an der Oberfläche der unfunktionalisierten Partikel ungesättigte Valenzen als Carbonate abgesättigt (siehe Abschnitt 2.3.1), sodass Kohlenstoffdioxid bei Temperaturerhöhung freigesetzt wird und zu einem minimalen Kohlenstoffmassenanteil führt. Minimale Verunreinigungen sind ebenfalls denkbar. Ansonsten bestätigt das Ergebnis die vom Hersteller angegebene Reinheit (Al_2O_3 -Gehalt $\geq 99,8\%$).^[104] In Abbildung 4-8 ist der Kohlenstoffmassenanteil von Proben, die in techn. Ethanol funktionalisiert wurden, in Abhängigkeit von Anzahl der Kohlenstoffatome des jeweiligen organischen Restes dargestellt.

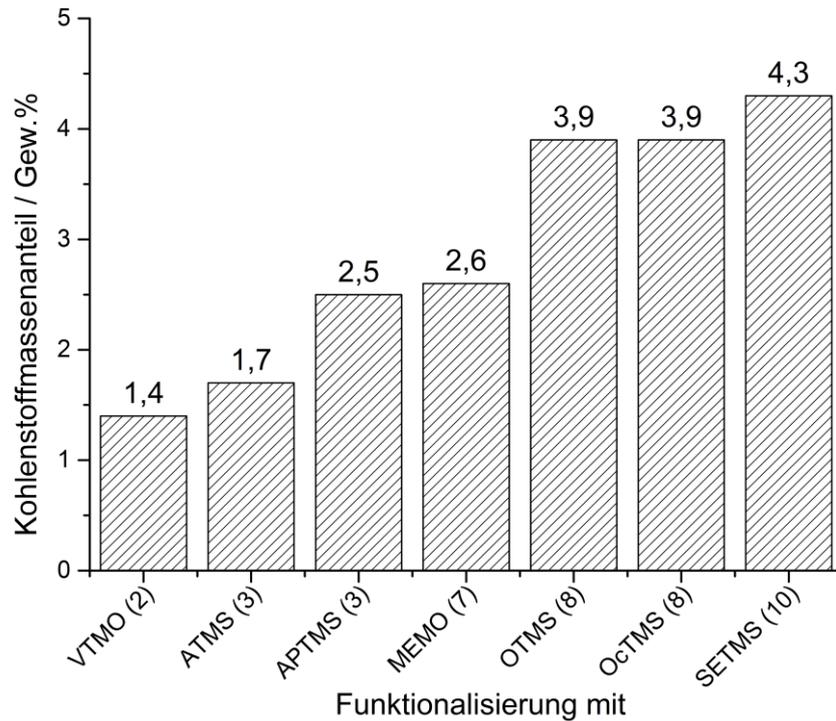


Abbildung 4-8: Kohlenstoffmassenanteil funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (Zahl in Klammern) des entsprechenden organischen Restes der verwendeten Trimethoxysilane (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Mit steigender Kettenlänge steigt der Kohlenstoffmassenanteil der funktionalisierten Partikel von 1,4 Gew.% bei zwei bzw. 4,3 Gew.% bei zehn Kohlenstoffatomen pro funktionellem Rest am jeweiligen Trimethoxysilan. Auffällig ist, dass bei drei Kohlenstoffatomen pro Rest ein höherer Massenanteil bei Funktionalisierung mit APTMS im Vergleich zu einer Funktionalisierung mit ATMS erzielt wird. Dies liegt möglicherweise daran, dass durch die in Abschnitt 2.3.4 beschriebene autokatalytische Wirkung der Aminofunktion mehr Silan angebunden werden kann.

In Absprache mit den Kooperationspartnern im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als funktionalisierte Füllstoffpartikel in Nanokompositbeschichtungen, die solchen Schichten *Easy-to-clean*-Eigenschaften verleihen, wurde sich bei weiteren Untersuchungen auf die Trimethoxysilane mit Amino- (APTMS), Methacryloxypropyl- (MEMO), Octyl- (OcTMS) und Styrylethyl-Rest (SETMS) beschränkt. Mit diesen Silanen wurden dann Funktionalisierungen in den eingangs beschriebenen vier Lösungsmitteln bzw. -systemen durchgeführt. Die

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Kohlenstoffmassenanteile der so erhaltenen Proben sind in Abbildung 4-9 und Tabelle 4-4 dargestellt.

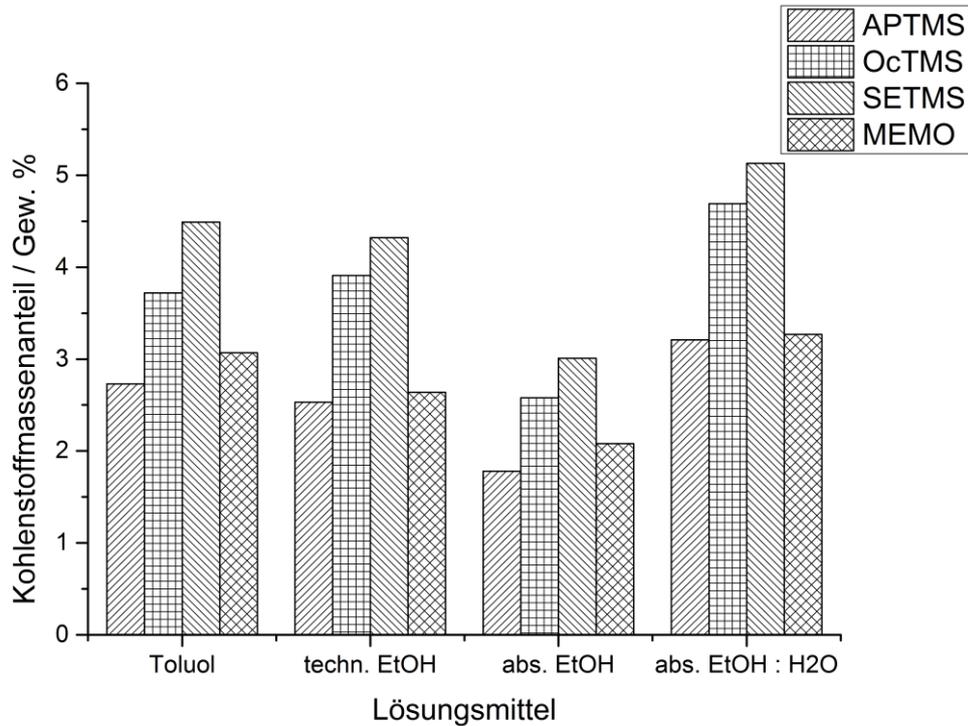


Abbildung 4-9: Kohlenstoffmassenanteil von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Tabelle 4-4: Kohlenstoffmassenanteil von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Kohlenstoffmassenanteil / Gew. %				
Funkt. in	Toluol	techn. EtOH	abs. EtOH	abs. EtOH : H ₂ O
APTMS	2,7	2,5	1,8	3,2
OcTMS	3,7	3,9	2,6	4,7
SETMS	4,5	4,3	3,0	5,1
MEMO	3,1	2,6	2,1	3,3

Bezüglich der Kettenlänge der organischen Fragmente ist hier bei allen verwendeten Lösungsmitteln der gleiche Trend zu beobachten, wie oben beschrieben. Dies gilt unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel. Bei einem Vergleich der Lösungsmittel untereinander zeigt sich, dass bei Verwendung von absolutem Ethanol die Kohlenstoffmassenanteile am niedrigsten sind. Die höchsten

Kohlenstoffmassenanteile werden mit absolutem Ethanol und Zusatz von 5 Vol% Wasser erzielt. Die Werte bei Verwendung von technischem Ethanol und Toluol liegen bei ähnlichen Massenanteilen. Insgesamt ergibt sich für die Kohlenstoffmassenanteile der Proben, die in verschiedenen Lösungsmitteln funktionalisiert wurden, folgende Reihenfolge:

abs. EtOH < techn. EtOH \approx Toluol < abs. EtOH : H₂O

Bei Ethanol als Lösungsmittel kann dieses Verhalten mit den unterschiedlichen Wasseranteilen erklärt werden. Diese sind nach den jeweiligen Herstellerangaben in Tabelle 4-5 aufgeführt. Bei Verwendung von Toluol wurde DBU als Katalysator zugesetzt.

Tabelle 4-5: Volumenanteile von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Volumenanteil von Wasser / %
Toluol, getrocknet	max. 0,005
abs. EtOH	< 0,5
techn. EtOH	max. 7,79
abs. EtOH : H ₂ O	5

Aufgrund des hohen Wasseranteils bei technischem Ethanol müsste der höchste Kohlenstoffmassenanteil eigentlich in technischem Ethanol erzielt werden können. Laut Hersteller wird allerdings nur ein maximaler Wert angegeben, so dass der tatsächliche Wert auch darunter liegen kann.

Die Partikel wurden vor dem Funktionalisierungsschritt nicht vorgetrocknet. Sie adsorbieren daher Wasser aus der Umgebung. Je mehr Wasser in der Reaktionslösung vorhanden ist, desto mehr Silan wird angebunden. Höchstwahrscheinlich wird jedoch keine Monolage auf der Oberfläche ausgebildet, sondern es erfolgt vielmehr eine zunehmende Kondensation der Silan-Moleküle untereinander, die zu einem stabilen Netzwerk führt.

4.4.2 Variation der Trialkoxysilan-Konzentration

Um die eingesetzte Menge des zur Funktionalisierung verwendeten Silans zu optimieren, wurde bei zwei der verwendeten Trialkoxysilane exemplarisch die

Konzentration des jeweiligen Silans bei der Funktionalisierung variiert. Dadurch können Kosten für die Funktionalisierung der Partikel eingespart werden und das Modifizierungsverfahren umweltfreundlicher gestaltet werden. Die Konzentration wurde bei Funktionalisierungsexperimenten mit n-Octyltrimethoxysilan (OcTMS) und mit Styryltrimethoxysilan (SETMS) variiert. Von den funktionalisierten Proben wurde anschließend der Kohlenstoffmassenanteil gemessen. Eine graphische Auftragung des Kohlenstoffmassenanteils in Abhängigkeit von der Silankonzentration zeigt Abbildung 4-10.

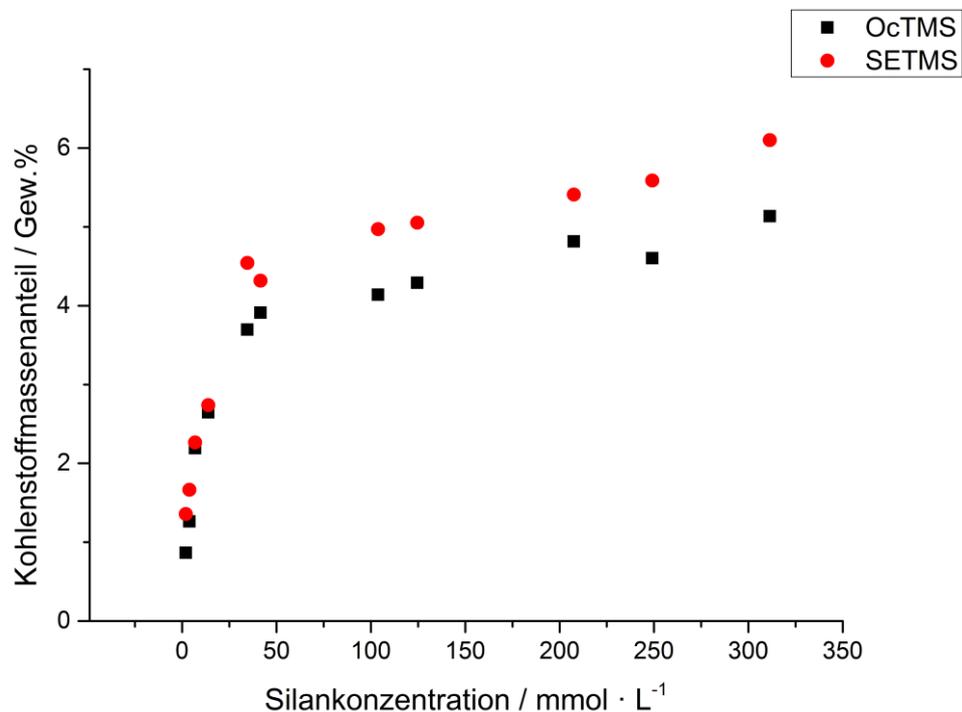


Abbildung 4-10: Kohlenstoffmassenanteil OcTMS- und SETMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Die zugehörigen Werte für die jeweiligen Kohlenstoffmassenanteile der OcTMS- und SETMS-funktionalisierten Partikel sind in Tabelle 4-6 aufgeführt.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-6: Kohlenstoffmassenanteil OcTMS- und SETMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Silan - Konz. / mmol · L ⁻¹	Kohlenstoffmassenanteil / Gew.%	
	OcTMS	SETMS
1,9	0,9	1,4
3,9	1,3	1,7
6,9	2,2	2,3
13,8	2,6	2,7
34,6	3,7	4,5
41,5	3,9	4,3
103,8	4,1	5,0
124,6	4,3	5,1
207,6	4,8	5,4
249,1	4,6	5,6
311,3	5,1	6,1

Es ist ersichtlich, dass der Kohlenstoffmassenanteil der Probe von der eingesetzten Silankonzentration abhängt. Im Bereich kleiner Konzentrationen steigt der Kohlenstoffmassenanteil zunächst sehr stark an und steigt ab einer bestimmten Konzentration nur noch sehr wenig. Dieser Verlauf der Kurven spricht dafür, dass bei geringen Konzentrationen nahezu das gesamte zugegebene Silan an der Partikeloberfläche gebunden wird. Je mehr Silan in der Lösung vorhanden ist, desto wahrscheinlicher ist es, dass aufgrund der höheren Silankonzentration vermehrt Polykondensationsreaktionen zwischen den Silanmolekülen stattfinden. Diese Polykondensate können über kovalente Bindungen an die Partikeloberfläche anbinden. Lediglich physisorbierte Polykondensate werden während der sich anschließenden Waschschriffe von der Partikeloberfläche entfernt.

4.4.3 Oberflächenbelegung

Aus dem gemessenen Kohlenstoffmassenanteil kann unter bestimmten Annahmen, wie in Abschnitt 3.3 näher erläutert wurde, die Oberflächenbelegung der Partikel

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

abgeschätzt werden.^[52,91] Die berechneten Oberflächenbelegungen sind in den beiden Einheiten $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ und nm^{-2} (d.h. Moleküle pro nm^2) in den folgenden Tabellen (Tabelle 4-7, Tabelle 4-8 und Tabelle 4-9) wiedergegeben.

Tabelle 4-7: Oberflächenbelegung funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Kettenlänge der verwendeten Trimethoxysilane (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Silan	organischer Rest	Anz. C-Atome	Oberflächenbelegung	
			/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	/ nm^{-2}
VTMO	Vinyl-	2	6,0	3,6
ATMS	Allyl-	3	4,7	2,8
APTMS	3-Aminopropyl-	3	7,0	4,2
MEMO	3-Methacryloxypropyl-	7	3,1	1,9
OTMS	Octenyl-	8	4,1	2,4
OcTMS	Octyl-	8	4,1	2,5
SETMS	Styrylethyl-	10	3,6	2,2

Für die Abhängigkeit von der Kettenlänge der organischen Reste zeigt sich folgender Sachverhalt. Je mehr C-Atome im organischen Rest, desto weniger Silan bindet pro nm^2 an der Oberfläche an. Dies liegt daran, dass mit steigender Kettenlänge auch der sterische Anspruch der Gruppen steigt. Ausnahme dabei ist allerdings MEMO, das eine geringere Belegung aufweist und APTMS, welches insgesamt die höchste Oberflächenbelegung zeigt. Im Falle des APTMS kann dies vermutlich auf die zusätzliche Anbindung über die Aminofunktion und deren autokatalytische Wirkung zurückgeführt werden.

Tabelle 4-8 zeigt den Vergleich der Oberflächenbelegung verschieden funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-8: Oberflächenbelegung von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels.

Funkt. in	Oberflächenbelegung / $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ (links) bzw. / nm^{-2} (rechts)							
	Toluol		techn. EtOH		abs. EtOH		abs. EtOH : H ₂ O	
APTMS	7,6	4,6	7,0	4,2	4,9	3,0	8,9	5,4
MEMO	3,7	2,2	3,1	1,9	2,5	1,5	3,9	2,3
OcTMS	3,9	2,3	4,1	2,5	2,7	1,6	4,9	2,9
SETMS	3,7	2,3	3,6	2,2	2,5	1,5	4,3	2,6

Die Oberflächenbelegung bei APTMS-funktionalisierten Partikeln ist in allen Fällen ungefähr doppelt so groß wie die der anderen drei Modifizierungen. Bei MEMO-, OcTMS- und SETMS-funktionalisiertem Al₂O₃ sind die Werte ähnlich.

Die Oberflächenbelegung in Bezug auf die Konzentrationsabhängigkeit ist in Tabelle 4-9 aufgeführt.

Tabelle 4-9: Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der OcTMS- bzw. SETMS-Konzentration bei der Modifizierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Silan - Konz. / $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	Oberflächenbelegung			
	OcTMS		SETMS	
	/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	/ nm^{-2}	/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	/ nm^{-2}
1,9	0,9	0,5	1,1	0,7
3,9	1,3	0,8	1,4	0,8
6,9	2,3	1,4	1,4	0,9
13,8	2,8	1,7	1,6	0,9
34,6	3,9	2,3	3,8	2,3
41,5	3,9	2,3	3,7	2,2
103,8	4,3	2,6	4,1	2,5
124,6	4,5	2,7	4,2	2,5
207,6	5,0	3,0	4,5	2,7
249,1	4,8	2,9	4,7	2,8
311,3	5,3	3,2	5,1	3,1

Es stellt sich heraus, dass die Werte erwartungsgemäß ab einer gewissen Konzentration nur noch leicht ansteigen und ca. zwei bis drei Silan-Moleküle pro nm^2 angebunden werden.

4.4.4 IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der IR-Spektroskopie erfolgt der Nachweis der organischen Reste an der Partikeloberfläche. Erwartungsgemäß sollten bei funktionalisierten Partikeln IR-Schwingungen im Spektrum zu beobachten sein, die für die jeweiligen organischen Gruppen charakteristisch sind.

Grundsätzlich werden bei der Auswertung der IR-Spektren so wie der RAMAN-Spektren in Abschnitt 4.4.5 Valenzschwingungen mit dem Symbol ν und Deformationsschwingungen mit δ abgekürzt. Die Indices *as* bzw. *s* stehen für asymmetrische bzw. symmetrische Schwingungen. Die Wellenzahlen der einzelnen Banden in IR- und RAMAN-Spektren wurden jeweils mithilfe der Spektren-Auswertungssoftware OPUS ermittelt. Sind in der jeweiligen Zuordnungstabelle für funktionalisierte Partikel Wellenzahlenbereiche angegeben, da die Funktionalisierungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, so befinden sich die genauen Wellenzahlen im Anhang.

In Abbildung 4-11 sind die IR-Spektren von modifizierten Partikeln mit endständigen Doppelbindungen (Funktionalisierung in techn. Ethanol) dargestellt. Tabelle 4-10 beinhaltet die entsprechende Zuordnung der beobachteten Banden zu den jeweiligen Schwingungen.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

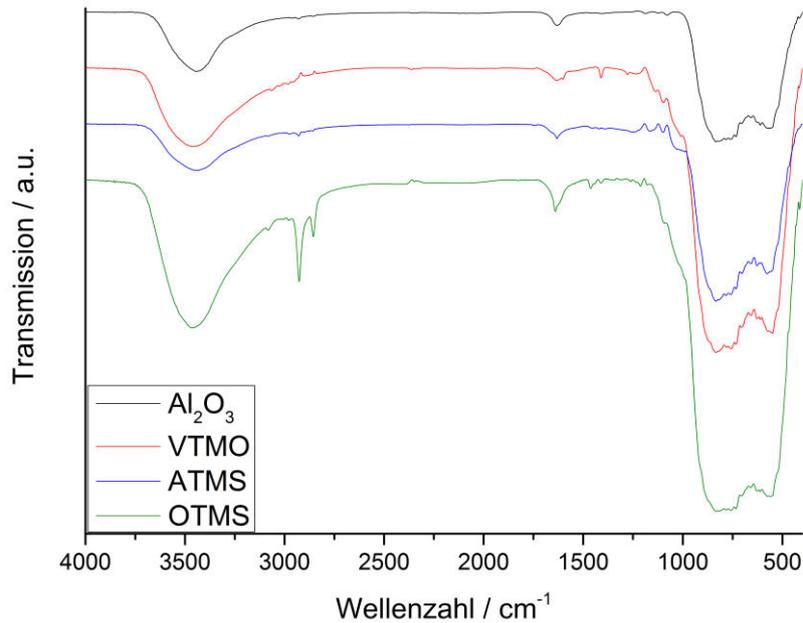


Abbildung 4-11: IR-Spektren von unmodifizierten, VTMO-, ATMS- und OTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Tabelle 4-10: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, VTMO-, ATMS- und OTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	Art d. IR-Schw. [51,92,93,107]	Al ₂ O ₃ $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	VTMO $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	ATMS $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	OTMS $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
3100 - 3600	ν (O – H)	3442	3460	3437	3464
3075 - 3095	ν_{as} (C – H) Vinyl-	-	3064	3082	3082
3075 - 3095	ν_s (C – H) Vinyl-	-	3026	2975	2979
2800 - 3000	ν_{as} (CH ₂)	-	-	2929	2927
2800 - 3000	ν_s (CH ₂)	-	-	2858	2856
2360	O = C = O	2357	2362	-	-
1640	δ (O – H)	1632	1635	1633	1639
1680 - 1620	ν (C = C)	-	1602	1619	1619
1470 - 1430	δ (CH ₂)	-	-	-	1463
1410	(SiCH = CH ₂)	-	1410	-	-
1000 - 1100	ν (Si – O)	-	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

Das IR-Spektrum der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel zeigt eine breite Bande um 3442 cm^{-1} , die charakteristisch für O – H-Valenzschwingungen der Al – OH-Gruppen an der Partikeloberfläche ist.^[51] Außerdem treten in diesem Bereich auch O – H-Banden von Wasser auf, welches an der Partikeloberfläche adsorbiert ist. Die Bande bei 1632 cm^{-1} kommt durch O – H-Deformationsschwingungen zustande. Eine in diesem Fall sehr schwache Bande bei 2357 cm^{-1} ist messbedingt bei vielen Proben sichtbar. Sie ist auf atmosphärisches CO_2 in der Messzelle zurückzuführen.^[92] Die sehr breite Bande zwischen $1000 - 400\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert Al – O-Schwingungen.^[108,109] Die beiden Bereiche um ca. 834 cm^{-1} und ca. 550 cm^{-1} entstehen dabei durch Aluminiumionen in oktaedrischen bzw. tetraedrischen Umgebungen.

Des Weiteren sind in Abbildung 4-11 drei Spektren von funktionalisierten Partikeln mit endständigen Doppelbindungen abgebildet. Neben den für Aluminiumoxid charakteristischen Banden sollten in diesen Spektren erwartungsgemäß C – H- und C = C-Absorptionen der Doppelbindungen auftreten. Bei ATMS und besonders bei OTMS als Funktionalisierungsagenzien sollten darüber hinaus C – H-Absorptionen der Methylen-Gruppen (CH_2) sichtbar sein.

In den Spektren der VTMO- und ATMS-funktionalisierten Partikeln treten grundsätzlich sehr schwache Banden auf, die auf die funktionellen Reste zurückzuführen sind. Die Banden bei 3064 cm^{-1} und 3026 cm^{-1} (VTMO) bzw. 3082 cm^{-1} und 2975 cm^{-1} deuten auf C – H-Absorptionen der Doppelbindungen hin. Die Valenzschwingung der Doppelbindung zeigt sich als Schulter der Deformationsschwingung der OH-Gruppe bei 1602 cm^{-1} bzw. 1619 cm^{-1} . Der Bereich von 1000 bis 1100 cm^{-1} , der als Schulter der breiten Al – O-Bande auftritt, ist charakteristisch für Si – O-Schwingungen. Diese entstehen durch die Ausbildung eines Si – O-Netzwerkes bei der Kondensation der Silanmoleküle untereinander. Die Schwingung bei 1410 cm^{-1} im Fall der VTMO-modifizierten Partikel kann auf die Si – $\text{CH}=\text{CH}_2$ -Gruppe zurückgeführt werden.^[107] Die Banden bei 2929 cm^{-1} und 2856 cm^{-1} im Spektrum der ATMS-funktionalisierten Partikel entstehen durch die asymmetrischen bzw. symmetrischen C – H-Valenzschwingungen der Methylen-Gruppe (CH_2). Deutlicher ausgeprägt sind diese Schwingungen bei OTMS-funktionalisierten Partikeln, bedingt durch das Vorhandensein der sechs Methylen-

Gruppen im Octenyl-Rest. Zusätzlich deutet eine Bande bei 1463 cm^{-1} auf Deformationsschwingungen der CH_2 -Gruppen hin. Daneben treten Absorptionen der Vinyl-Gruppe (3082 , 2979 und 1619 cm^{-1}) auf. Si – O-Schwingungen äußern sich auch bei diesen Partikeln als Schulter der breiten Al – O-Schwingungsbande. Eine Al – O – Si-Schwingungsbande, die im Falle einer kovalenten Anbindung der Silane an die Partikeloberfläche entsteht, wird entsprechend NAVIROJ *et al.* bei 963 cm^{-1} erwartet.^[64] Diese Bande wird allerdings durch andere Al – O-Schwingungen überlagert.

In Abbildung 4-12 sind die IR-Spektren der APTMS-modifizierten Partikel gezeigt. Tabelle 4-11 liefert die entsprechende Zuordnung der Banden.

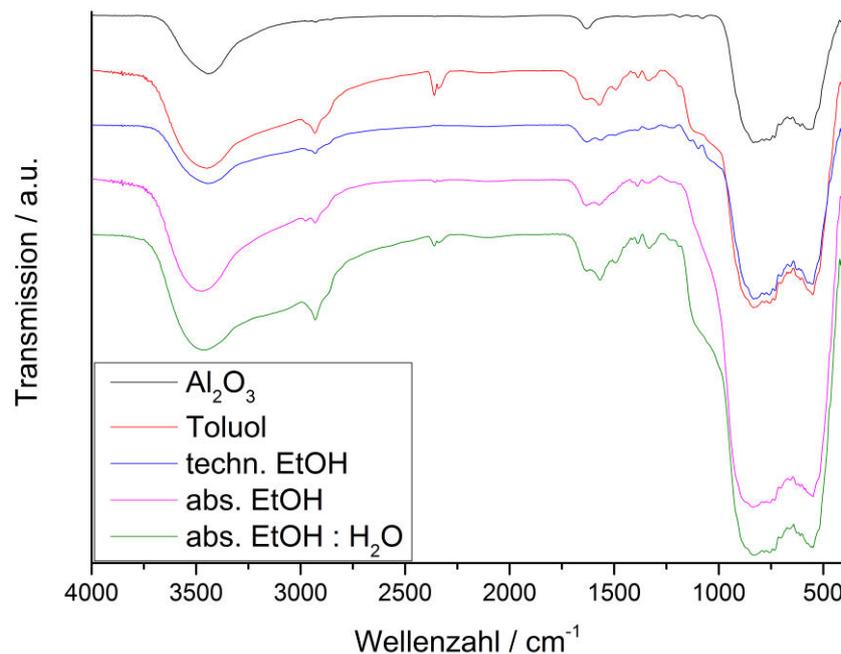


Abbildung 4-12: IR-Spektren von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-11: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schw. ^[52,92,93]	Al_2O_3 $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	APTMS-funkt. $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3446 - 3473
2800 - 3000	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	-	2930 - 2932
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2353 - 2360
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341 - 2342
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1632 - 1634
1567	$\delta(\text{N} - \text{H})$	-	1567 - 1574
1490	$\delta(\text{CH}_2)$	-	1493 - 1498
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100

Die genauen Werte für die beobachteten Wellenzahlen der in den verschiedenen Lösungsmitteln funktionalisierten Partikel sind im Anhang aufgeführt. Wie ein Spektren-Vergleich von APTMS-funktionalisierten Partikeln mit dem der reinen Partikel zeigt, treten neben den Schwingungen, die den Al_2O_3 -Partikeln zuzuordnen sind, symmetrische und asymmetrische C – H-Valenzschwingungen von CH_2 -Gruppen ($2930 - 2932 \text{ cm}^{-1}$) bzw. C – H-Deformationsschwingungen ($1494 - 1498 \text{ cm}^{-1}$) sowie N – H-Deformationsschwingungen ($1567 - 1574 \text{ cm}^{-1}$) auf. Si – O-Schwingungen zeigen sich auch hier bei $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 4-13 und Tabelle 4-12 zeigen die Spektren und die Bandenzuordnung für MEMO-modifizierte Partikel.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

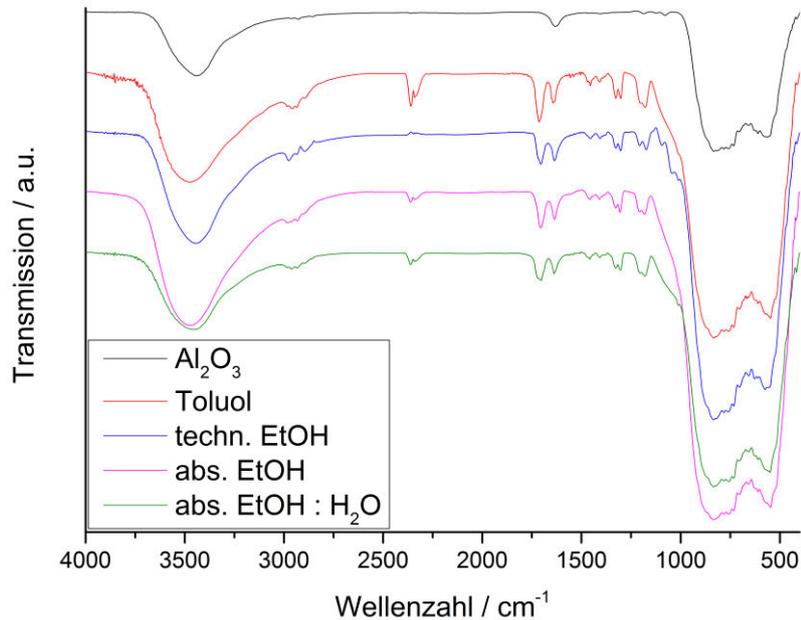


Abbildung 4-13: IR-Spektren von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Tabelle 4-12: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	Art der IR-Schw. ^[51,92,93]	Al ₂ O ₃ $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹	MEMO-funkt. $\tilde{\nu}$ / cm ⁻¹
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3448 - 3479
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$	-	2800 - 3000
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2360 - 2361
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341 - 2342
1700 - 1750	$\nu(\text{C} = \text{O})$	-	1704 - 1714
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1636 - 1643
1370 - 1480	$\delta(\text{CH}_2)$	-	1456 - 1458
1370 - 1480	$\delta(\text{CH}_3)$	-	1407 - 1409
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1327 - 1328
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1302 - 1305
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1207
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1174 - 1183
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100

Im 3-Methacryloxypropyl-Rest sind einige Strukturelemente vorhanden, von denen IR-Schwingungen erwartet werden. So zeigen die Spektren neben den bereits erläuterten Schwingungen des Al_2O_3 schwache Banden im Bereich von 2800 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} , die den verschiedenen C – H-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Die sehr intensive Carbonylschwingung (C = O) ist um 1704 cm^{-1} zu erkennen. Dazu kommen C – H-Deformationsschwingungen der Methylen- und der Methylgruppe (ca. 1457 cm^{-1} bzw. 1408 cm^{-1}) und C – O-Valenzschwingungen zwischen 1174 cm^{-1} und 1328 cm^{-1} . Die Schulter zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} zeigt wieder Si – O-Schwingungen an.

In Abbildung 4-14 und Tabelle 4-13 sind die IR-Spektren von OcTMS-modifizierten Partikeln zusammengestellt. In der Zuordnungstabelle wurde der Übersichtlichkeit halber das Spektrum der reinen Al_2O_3 -Partikel weggelassen und stattdessen das Spektrum der kommerziell OcTMS-funktionalisierten Partikel eingefügt.

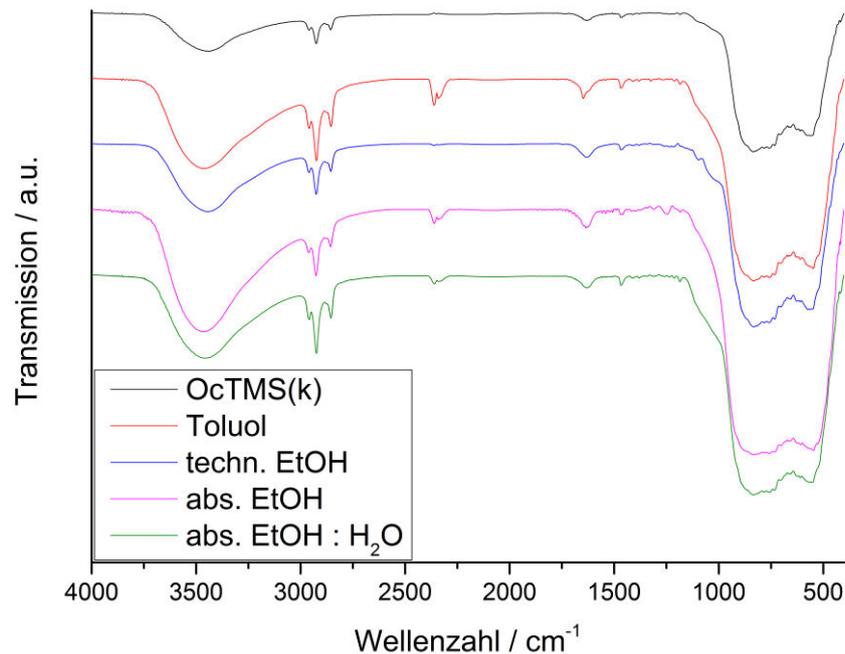


Abbildung 4-14: IR-Spektren von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-13: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schw. ^[51,92,93]	OcTMS(k) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	OcTMS-funkt. $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3438	3445 - 3463
2965	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2960	2960 - 2962
2925	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2925	2924 - 2927
2855	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2856	2855 - 2857
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2360 - 2364
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341 - 2342
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1633	1633 - 1648
1430 - 1470	$\delta(\text{CH}_2)$	1468	1468 - 1471
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	1000 - 1100	1000 - 1100

Zusätzlich zu den IR-Banden des reinen Al_2O_3 sind hier C – H-Schwingungen des Octyl-Restes zu beobachten, sowie bei $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ Si – O-Schwingungen. Die asymmetrische und die symmetrische C – H-Valenzschwingung der CH_2 -Gruppen (um 2925 cm^{-1} bzw. 2855 cm^{-1}) und die asymmetrische C – H-Valenzschwingung der CH_3 -Gruppe (um 2965 cm^{-1}) sind dabei besonders stark ausgeprägt. Die zugehörigen Deformationsschwingungen sind im Bereich von 1468 cm^{-1} bis 1471 cm^{-1} zu finden.

In den IR-Spektren von SETMS-funktionalisierten Partikeln werden Schwingungen erwartet, die von den C = C-Doppelbindungen und C – H-Bindungen der Vinyl-Gruppe und des aromatischen Rings herrühren. Da der Styrylethyl-Rest viele unpolare Bindungen aufweist, sollten mittels RAMAN-Spektroskopie weitere Absorptionen gut zu beobachten sein. Aus diesem Grund wurden von SETMS-funktionalisierten Partikeln auch RAMAN-Spektren angefertigt. Diese sind in Abschnitt 4.4.5 näher beschrieben.

IR-Spektren und die tabellarische Zuordnung der Banden sind in Abbildung 4-15 und Tabelle 4-14 gezeigt.

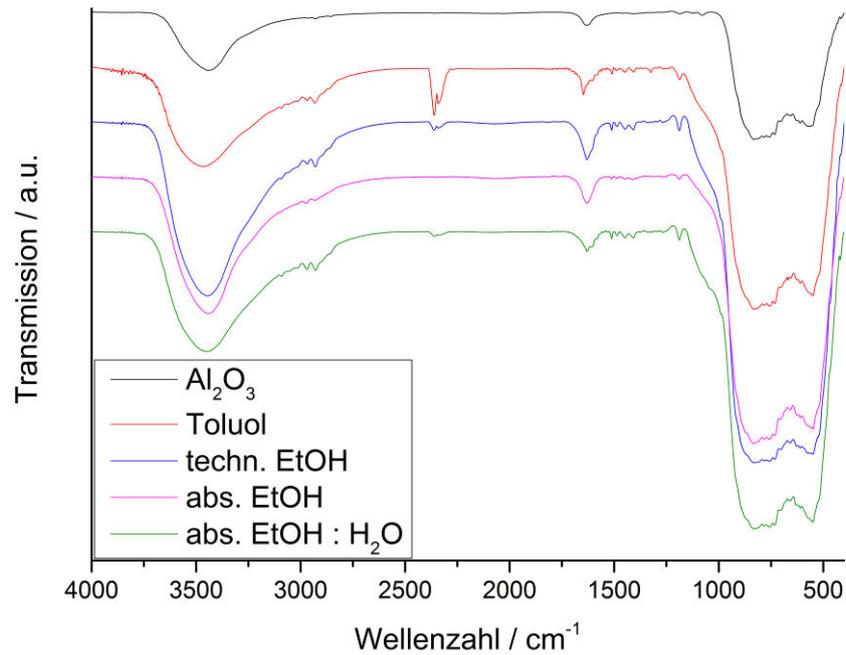


Abbildung 4-15: IR-Spektren von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Tabelle 4-14: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR- Schw. ^[51,92,93,110–114]	Al_2O_3 $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	SETMS-funkt. $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3442 - 3467
3000 - 3100	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	3012 - 3093
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	-	2849 - 2974
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2359 - 2361
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2342
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1630 - 1647
1400 - 1625	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	1447 - 1606
1407 - 1415	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	-	1407 - 1408
1181 - 1182	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	1187 - 1188
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100

Schwache IR-Absorptionen der C – H-Valenzschwingungen des aromatischen Rings sind bei Wellenzahlen $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Darüber hinaus finden sich Valenzschwingungen der aromatischen C = C-Doppelbindungen zwischen 1400 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} . Im Bereich für C – H-Valenzschwingungen zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} sind schwache Banden der aliphatischen Ethyl-Gruppe zu erkennen.

Allgemein betrachtet weisen sämtliche hier funktionalisierte Partikel im Vergleich zu den unfunktionalisierten Partikeln für die verschiedenen organischen Reste am Si-Atom des Silans charakteristische IR-Absorptionen auf. Die gewünschten Funktionalitäten sind somit an der Partikeloberfläche vorhanden. Aufgrund der Kondensation der Silan-Moleküle untereinander bildet sich ein Netzwerk aus. Dieses ist anhand der Si – O-Absorptionen zwischen 1000 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} erkennbar. In diesem Bereich treten darüber hinaus C – C-Schwingungen von Einfachbindungen auf, so dass sich diese Bereiche überlagern. Das Fehlen einer Bande im Bereich von 2810 cm^{-1} bis 2850 cm^{-1} , die charakteristisch für C – H-Absorptionen von Methoxygruppen ist, deutet an, dass die Silane vollständig hydrolysiert wurden.

Die O – H-Bande um 3400 cm^{-1} ist sowohl bei den unmodifizierten als auch bei den modifizierten Proben zu sehen. Möglicherweise reagieren nicht alle OH-Gruppen mit den Trimethoxysilanen und es verbleiben freie OH-Gruppen. Da die Partikel vor der Messung nicht vorgetrocknet wurden, ist es ebenfalls denkbar, dass Wasser trotz der Funktionalisierung an der Oberfläche adsorbiert wird. Dies geschieht, wie in Abschnitt 4.4.6 in Zusammenhang mit der TG-Messung beschrieben wird, aufgrund der Oberflächenmodifizierung allerdings in geringerem Maße als bei den unfunktionalisierten Partikeln.

4.4.5 RAMAN-Spektroskopie

Die RAMAN-Spektroskopie eignet sich im Gegensatz zur IR-Spektroskopie besonders zur Beobachtung von Schwingungen wenig polarer bis unpolarer Bindungen (s. Abschnitt 3.5). Von den hier untersuchten Trialkoxysilanen gilt dies vor allem für die Styrylethyl-Funktionalisierung (SETMS). Daher wurden von SETMS-modifizierten Al_2O_3 -Partikeln neben IR-Spektren auch RAMAN-Spektren angefertigt. Für die in verschiedenen Lösungsmitteln funktionalisierten Partikel sind diese in Abbildung 4-16 dargestellt. Eine tabellarische Zuordnung zu den entsprechenden Schwingungen

liefert Tabelle 4-15. Der Literaturvergleich erfolgt vor allem anhand der Banden, die auch bei Styrol beobachtet werden können.^[51,110–114]

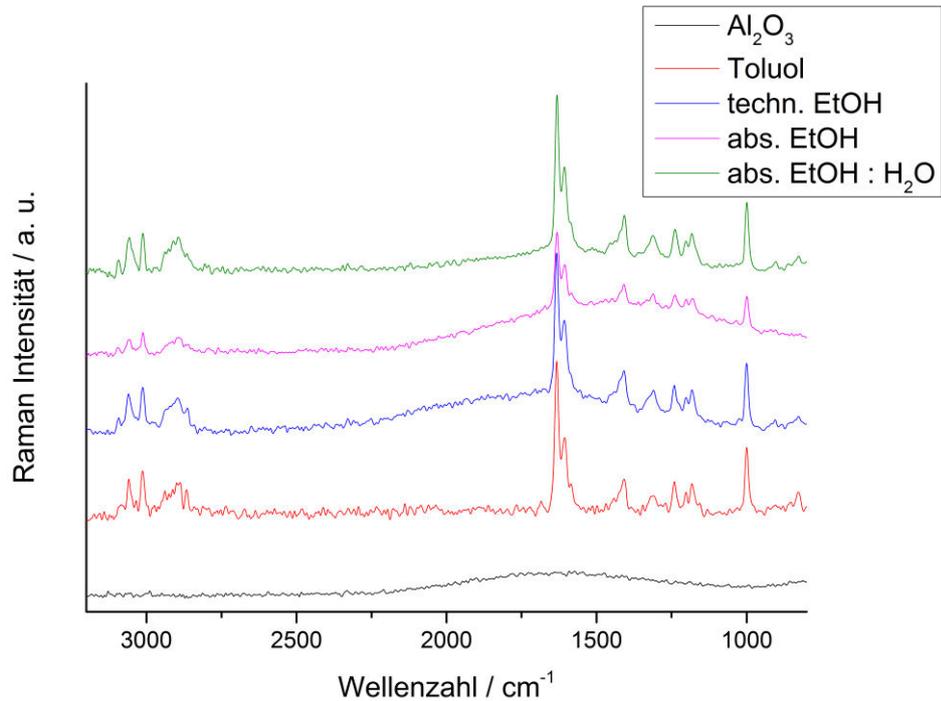


Abbildung 4-16: RAMAN-Spektren von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Tabelle 4-15: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der RAMAN-Schw. ^[51,110–114]	SETMS-funkt. $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3060 - 3061	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	3057 - 3060
3009 - 3010	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	3011 - 3013
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	2800 - 3000
1630 - 1631	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Vinyl-	1632 - 1633
1600 - 1604	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	1606 - 1607
1411 - 1413	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1407 - 1409
1317	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1310 - 1312
-	-	1239 - 1241
1203	$\nu(\text{C}_{\text{Aryl}} - \text{C}_{\text{Vinyl}})$	1202 - 1203
1180 - 1181	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1180 - 1183
999 - 1000	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1000 - 1001

Das RAMAN-Spektrum der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel weist keine Banden auf. Im Gegensatz dazu sind bei den SETMS-modifizierten Proben verschiedene Banden zu beobachten. Analog zu den IR-Spektren treten bei Wellenzahlen $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ C – H-Valenzschwingungen ungesättigter Bindungen auf. In diesem Fall sind das die des Aryl- und des Vinyl-Restes. Unterhalb von 3000 cm^{-1} schließen sich die C – H-Valenzschwingungen der aliphatischen Ethyl-Gruppe an. Darüber hinaus zeichnen sich C – C-Valenzschwingungen des Aryl- und des Vinylrestes ab ($1600 - 1630 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $1202 - 1203 \text{ cm}^{-1}$). C – H-Deformationsschwingungen der Vinyl-Gruppe und des aromatischen Rings können ebenfalls identifiziert werden (1310 und 1408 cm^{-1} bzw. 1000 und 1180 cm^{-1}). Zusätzlich tritt eine Schwingung bei 1241 cm^{-1} auf, die nicht zugeordnet werden kann. Möglicherweise handelt es sich hier um eine $C_{\text{Aryl}} - C_{\text{Ethyl}}$ -Schwingung. Darüber hinaus sind auch unpolare Bindungen in den organischen Funktionalitäten anderer hier eingesetzter Silane zu finden. Dazu zählen die Propyl-Reste im Fall von APTMS und MEMO sowie der Octyl-Rest bei OcTMS. Beispielhaft sind für die Octyl-Funktionalisierung die so erhaltenen RAMAN-Spektren in Abbildung 4-17 dargestellt.

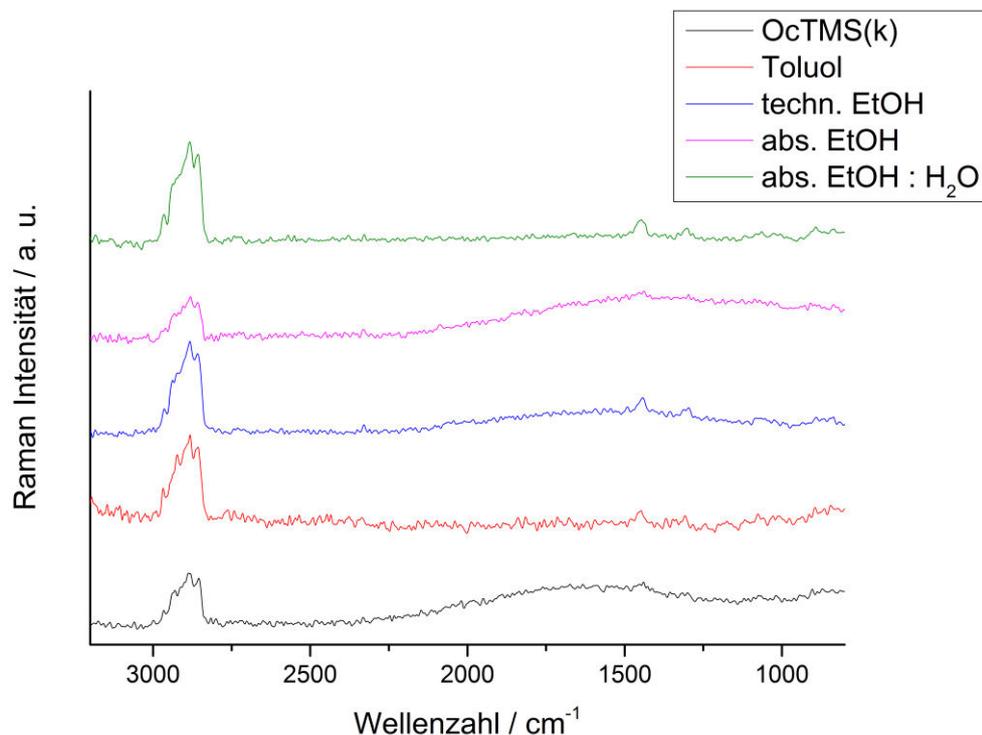


Abbildung 4-17: RAMAN-Spektren von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

In diesen Spektren lassen sich im Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} C – H-Valenzschwingungen des Octyl-Restes identifizieren.

4.4.6 Thermogravimetrie

Mit thermogravimetrischen Untersuchungen sollen Rückschlüsse auf die Anbindung der Trimethoxysilane gezogen werden. Die erhaltenen TG-Kurven von APTMS-modifizierten Partikeln im Vergleich zu den reinen Aluminiumoxid-Nanopartikeln sind in Abbildung 4-18 aufgezeigt.

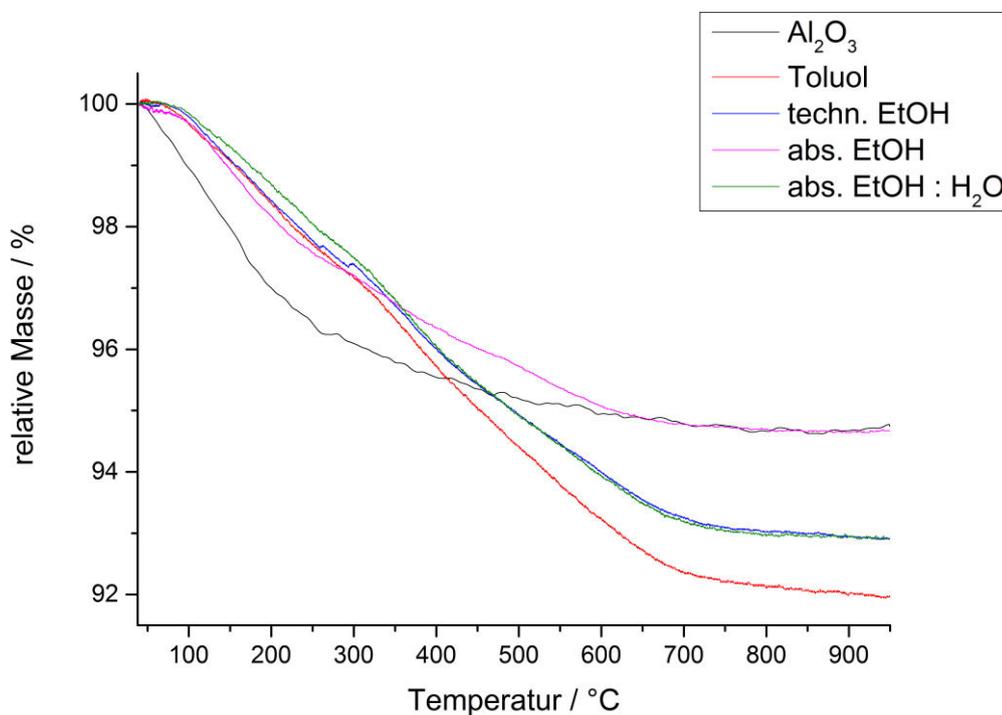


Abbildung 4-18: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Der größte Massenverlust bei den reinen Al_2O_3 -Partikeln ist bis ca. 300 °C erkennbar. In diesem Bereich verlieren die Partikel das an der Oberfläche physisorbierte Wasser und Kohlenstoffdioxid. Bis 950 °C ist darüber hinaus nur noch ein geringer Massenverlust zu verzeichnen, der auf die Kondensation benachbarter Al – OH-Gruppen und den damit verbundenen Verlust von weiterem Wasser zurückzuführen ist.^[25,50,52]

Der Verlauf der TG-Kurven von APTMS-modifizierten Partikeln unterscheidet sich von dem der reinen Partikel. Zwischen Raumtemperatur und ca. 300 °C ist ein kleiner Massenverlust zu erfassen, der allerdings geringer ist als bei den unfunktionalisierten Partikeln. Hier wird ebenfalls adsorbiertes Wasser und Atmosphäregase entfernt. Aufgrund der weniger hydrophilen Oberfläche geschieht dies allerdings in geringerem Maße. Der größte Massenverlust der Proben ist hier zwischen 300 °C und ca. 700 °C detektierbar. Dieser ist auf die Verbrennung der organischen Reste an der Partikeloberfläche zurückzuführen. Bei Temperaturen größer als 700 °C tritt aufgrund der Kondensation von Oberflächen-Hydroxylgruppen wiederum ein sehr geringer Massenverlust auf. Unterschiede zwischen den Massenverlusten der modifizierten Proben lassen sich mit der Verwendung verschiedener Lösungsmittel erklären. Da die jeweiligen Wasseranteile der Lösungsmittel variieren, ändert sich dementsprechend auch die Menge an gebundenem Silan. (vgl. Abschnitt 4.4.1, Kohlenstoffmassenanteil).

Die Kurvenverläufe für MEMO-modifizierte Partikel zeigt Abbildung 4-19. Bei vielen Proben ist bei der Messung zunächst eine Massenzunahme um maximal 0,5 % bis ca. 100 °C zu beobachten. Dies ist jedoch physikalisch nicht sinnvoll. Der Grund hierfür liegt in der Messmethodik. Diese scheinbare Massenzunahme bis ca. 100 °C kommt durch einen Auftriebs-Effekt aufgrund einer Dichteveränderung der Atmosphäre im Gerät zustande. Grundsätzlich wurde zunächst eine Hintergrundmessung mit leerem Tiegel durchgeführt, die anschließend von der eigentlichen Probemessung subtrahiert wurde. Dabei wird der Auftriebs-Effekt nicht vollständig korrigiert, da bei der Hintergrundmessung und der Probenmessung jeweils ein anderes Volumen im Tiegel vorliegt und somit auch eine andere Dichte. Da dies bei einigen der hier untersuchten Proben zu beobachten ist, wird bei der Beschreibung und Auswertung anderer TG-Kurven nicht weiter darauf eingegangen.

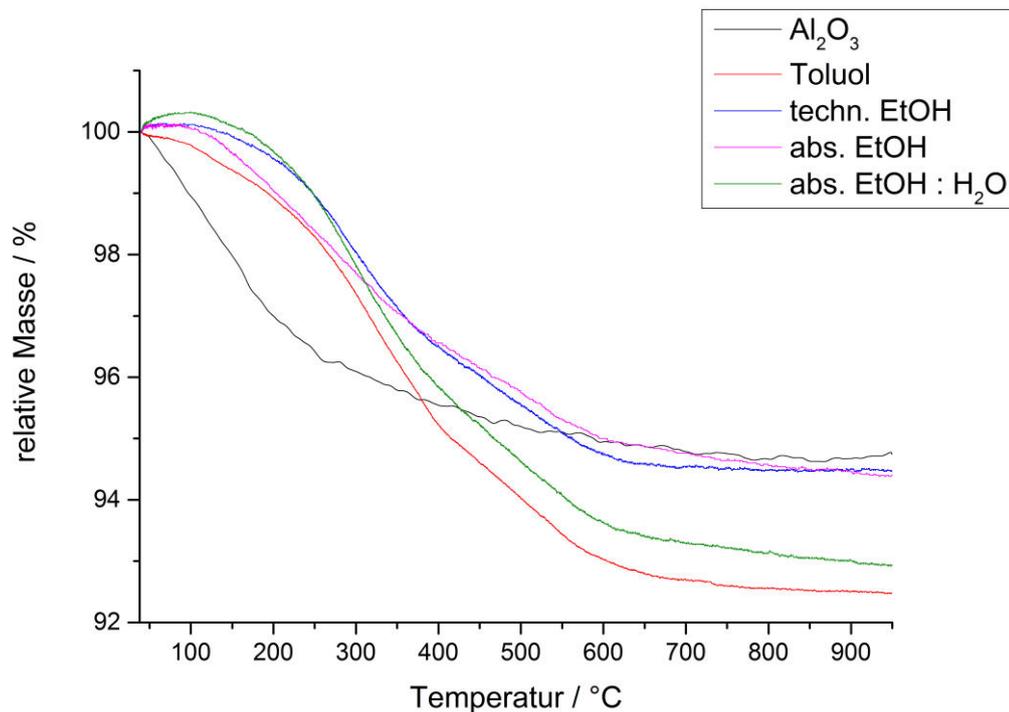


Abbildung 4-19: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Auch die TG-Kurven der MEMO-funktionalisierten Partikel zeigen einen anderen Verlauf als den, der bei reinen Partikeln beobachtet wird. Hier tritt ebenfalls bis ca. 300 °C ein geringerer Massenverlust auf, der auf die hydrophobere Oberfläche und die damit verbundene geringere Aufnahme an Wasser aus der Umgebung hinweist. Die Zersetzung der Organik findet dann zwischen 300 °C und 600 °C statt.

Als Vergleich für die Octyl-Modifikation (Abbildung 4-20) dienen kommerziell erhältliche Octyl-funktionalisierten Partikel (OcTMS(k)). Grundsätzlich zeigen alle Octyl-funktionalisierte Partikel dasselbe Verhalten. Zwischen Raumtemperatur und 300 °C findet nur ein geringer Massenverlust statt (ca. 2 %). Zwischen 300 °C und 600 °C erfolgt dann die Verbrennung der Octyl-Reste.

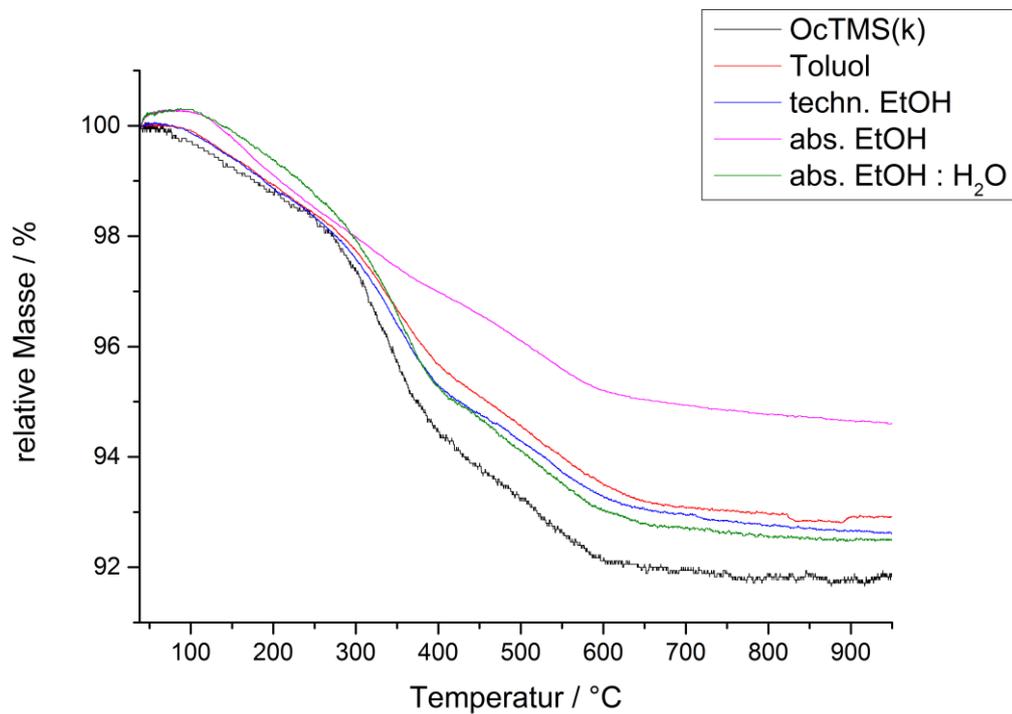


Abbildung 4-20: Thermogravimetrische Untersuchungen von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).

Für SETMS-funktionalisierte Partikel sind die TG-Kurven in Abbildung 4-21 gezeigt. Auffällig ist hier, dass ein starker Massenverlust erst zwischen 500 °C und 650 °C zu beobachten ist. Dies ist vermutlich auf die hohe thermische Stabilität von aromatischen Ringen zurückzuführen, so dass die Verbrennung der organischen Reste erst bei höheren Temperaturen stattfindet.

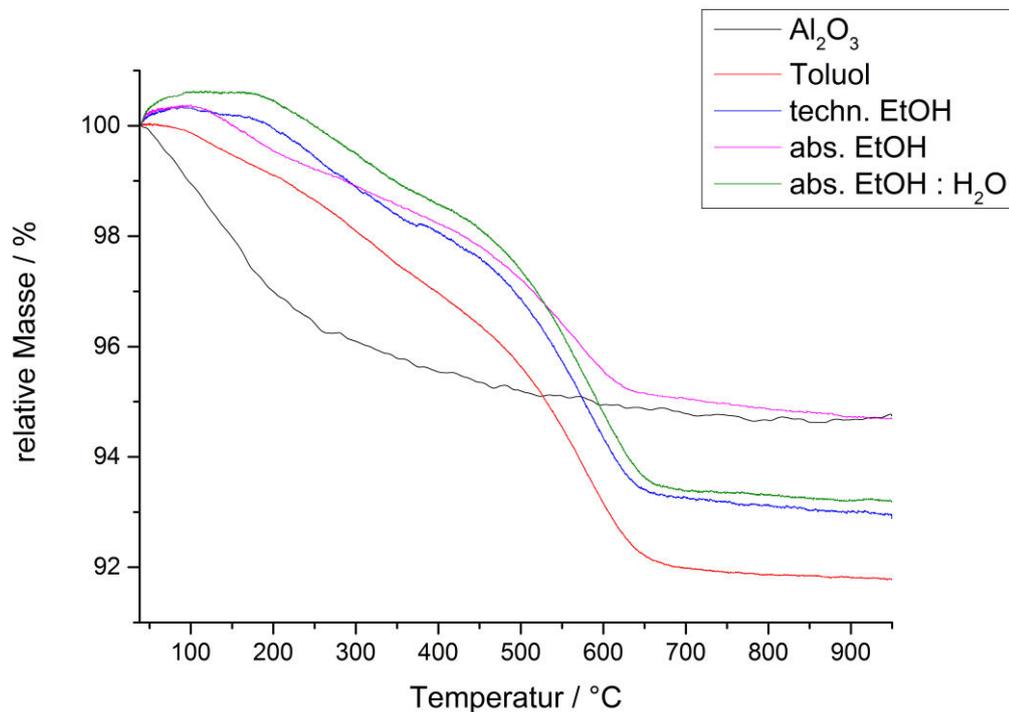


Abbildung 4-21: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Für einen erfolgreichen Einsatz der funktionalisierten Partikel in Kompositen ist eine möglichst stabile Anbindung der Silane an die Partikel erwünscht. Dafür sollten die Silane chemisorbiert, d.h. kovalent an die Partikel angebunden, vorliegen. Hierzu geben die TG-Untersuchungen Aufschluss. Bei einer Physisorption der Silane sollte der Massenverlust bei geringeren Temperaturen (unter 300 °C) vorstättengehen. Ein merklicher Gewichtsverlust ist bei den hier untersuchten Proben aber erst ab 300°C zu beobachten. Dies spricht für eine stabile und damit kovalente Anbindung der Silane.

4.4.7 Verhalten der Partikel in einem Gemisch aus Toluol und Wasser

Nach erfolgter Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel sollten diese je nach funktionellem Rest des Silan-Moleküls ein unterschiedliches Benetzungsverhalten aufzeigen. Um das Benetzungsverhalten der modifizierten Partikel zu untersuchen, wurde, wie in Abschnitt 3.14 beschrieben, ein Gemisch aus Toluol und Wasser hergestellt und eine Spatelspitze der zu prüfenden Probe

hineingegeben, kurz geschüttelt und das Gefäß einige Sekunden stehen gelassen. Erwartungsgemäß sollten sich hydrophile Partikel dann in der wässrigen Phase befinden, hydrophobe Partikel dagegen in der organischen Phase.

Das Benetzungsverhalten wurde von APTMS-, MEMO-, OcTMS- und SETMS-funktionalisierten Partikeln untersucht. Unabhängig von dem jeweiligen verwendeten Lösungsmittel bei der Funktionalisierung zeigte sich stets das in Abbildung 4-22 beispielhaft dargestellte Verhalten der verschiedenen funktionalisierten Partikel. Entsprechend der jeweiligen Dichten ist die wässrige Phase hier unten und die organische Phase oben.

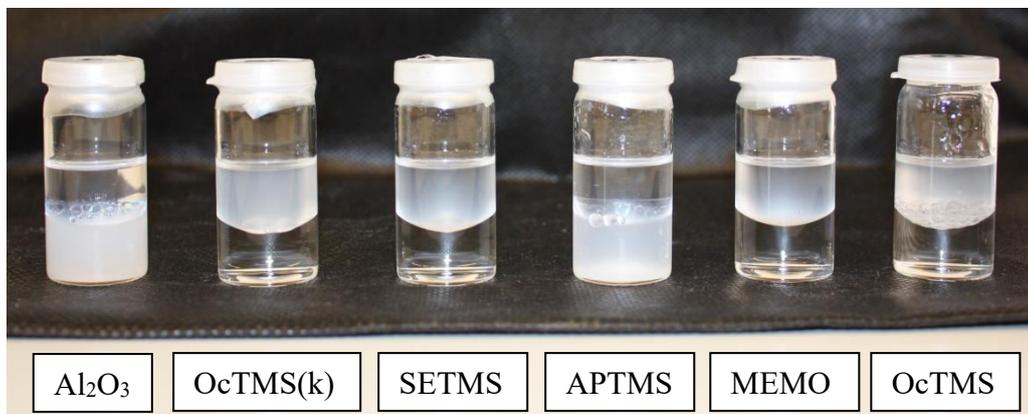


Abbildung 4-22: Test zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von verschiedenen funktionalisierten Partikeln (Funktionalisierung in abs. EtOH : H₂O) im Vergleich zu unfunktionalisierten Partikeln.

Die reinen Al₂O₃-Partikel, aber auch APTMS-modifizierte Partikel lassen sich von Wasser benetzen. Die Amino-Gruppe kann Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und ist daher hydrophil. Eine Funktionalisierung der Partikel mit MEMO, OcTMS und SETMS führt dagegen zu hydrophoben Partikeln. Diese funktionellen Reste mit mittlerer Kettenlänge (zwischen sieben und zehn Kohlenstoffatomen) verleihen den Partikeln demzufolge hydrophobe Eigenschaften.

Mit diesem einfachen Test lässt sich das Benetzungsverhalten der Partikel schnell beurteilen. Wichtig ist dies im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Füllstoffpartikel in *Easy-to-clean*-Beschichtungen.

4.4.8 Rasterelektronenmikroskopie

Die Morphologie und Größe der Partikel bzw. Partikelagglomerate von unfunktionalisierten und funktionalisierten Al_2O_3 -Nanopartikeln wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abbildung 4-23 sind REM-Aufnahmen von APTMS-, MEMO-, OcTMS- und SETMS-funktionalisierten Al_2O_3 -Nanopartikeln gezeigt.

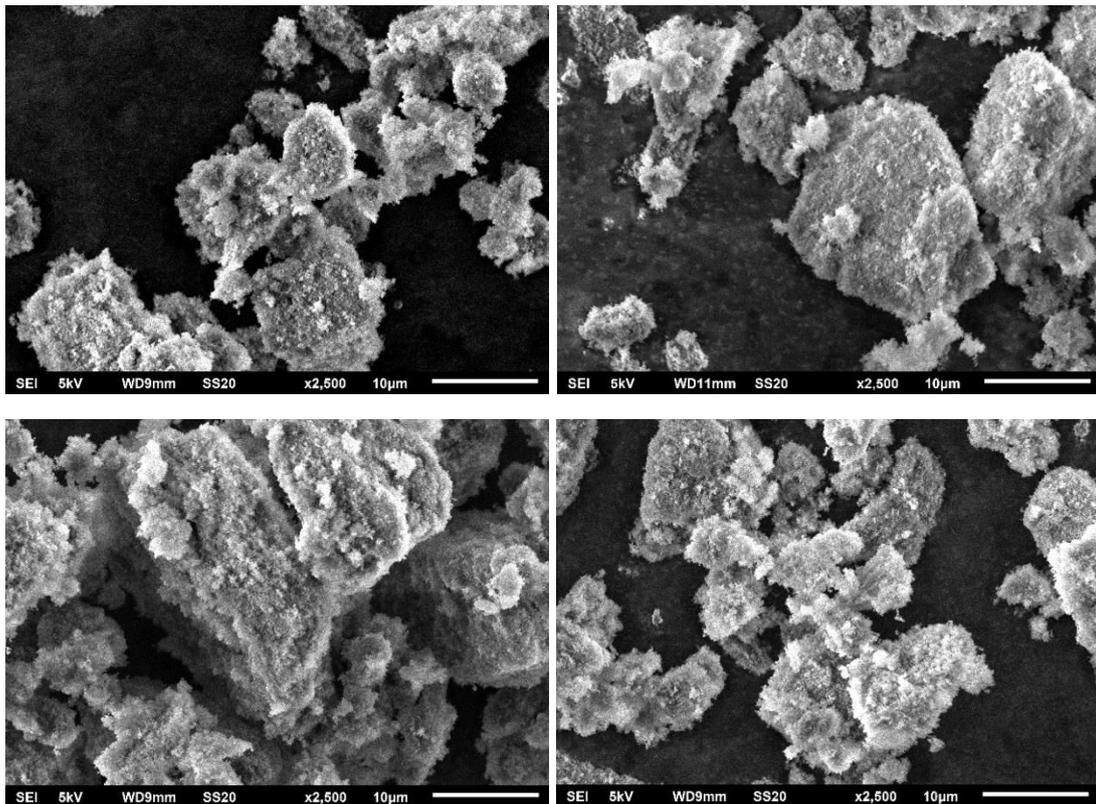


Abbildung 4-23: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (oben links), MEMO- (oben rechts), OcTMS- (unten links) und SETMS- (unten rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

REM-Aufnahmen der reinen Partikel wurden bereits in Abschnitt 4.1 erläutert und zeigen Partikelagglomerate mit Größen zwischen 5 und 20 μm . Die verschiedenen funktionalisierten Partikel unterscheiden sich in Morphologie und Größe der Agglomerate nicht wesentlich von den reinen Partikeln. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Funktionalisierung in dieser Hinsicht keinen Einfluss auf die Partikel hat. Auffällig ist das dichtere Aussehen der Agglomerate im Vergleich zu den reinen Partikeln. Diese Beobachtung steht in Einklang damit, dass

die funktionalisierten Proben weniger voluminös sind als die unfunktionalisierten Partikel.

4.4.9 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Gerade bei Nanopartikeln fällt den Oberflächeneigenschaften im Vergleich zu den Volumeneigenschaften eine größere Rolle zu. In Hybridmaterialien ist es zudem wichtig, die Formulierung der Nanopartikel für eine Anwendung in solchen Materialien zu optimieren. Daher sollte sich die spezifische Oberfläche der Partikel während einer Funktionalisierung nicht verkleinern. Grundsätzlich ist eine Verringerung der Oberfläche sehr unwahrscheinlich, da diese eher mit Sinterprozessen einhergehen sollte. Aufgrund der geringen Temperaturen bei der Funktionalisierung ist dies allerdings nicht zu erwarten. Durch die Dispergierung während der Funktionalisierung ist außerdem eine Vergrößerung der Oberfläche nicht wahrscheinlich, da durch die Ultraschallbehandlung während der Funktionalisierung nur ein geringer Energieeintrag auf die Partikel ausgeübt wird.

Es wurde die Größe der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode (siehe Abschnitt 3.7) vor und nach der Funktionalisierung ermittelt. Die Partikel wurden dabei zunächst bei 100 °C im Vakuum für 24 h ausgeheizt und anschließend die Größe der spezifischen Oberfläche mittels N₂-Adsorption bestimmt.

Laut Literatur beträgt die spezifische Oberfläche der unfunktionalisierten Al₂O₃-Partikel $100 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.^[104]

Die ermittelten spezifischen Oberflächen der reinen und funktionalisierten Al₂O₃-Nanopartikel sind in Tabelle 4-16 aufgeführt.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-16: Größe der spezifischen Oberfläche von unmodifizierten und modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Probe	spezifische Oberfläche	Literaturwert
	/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Oberfläche ^[104] / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Al_2O_3	111	100 ± 15
OcTMS(k)	101	100 ± 15
APTMS	97	-
MEMO	89	-
OcTMS	102	-
SETMS	98	-

Die Werte für unfunktionalisierte und funktionalisierte Partikel liegen in derselben Größenordnung. Die gemessene spezifische Oberfläche im Fall der reinen Al_2O_3 -Partikel und der kommerziell erworbenen OcTMS-funktionalisierten Partikel stimmt zudem mit den Literaturwerten überein. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass die Funktionalisierung keinen Einfluss auf die Größe der spezifischen Oberfläche der Partikel hat.

4.4.10 Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test

Wie in Abschnitt 3.13 genauer beschrieben, können mit dem sogenannten Ninhydrin-Test primäre Aminogruppen qualitativ nachgewiesen werden. Bei Funktionalisierungen der Aluminiumoxid-Nanopartikel mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) sollte demnach der Test positiv ausfallen und eine Suspension der APTMS-funktionalisierten Partikel in 1%iger ethanolischer Ninhydrinlösung die typische blaue Färbung zeigen. Bei reinen oder funktionalisierten Partikeln ohne Amino-Gruppe sollte dagegen die Färbung ausbleiben. In Abbildung 4-24 sind die Ergebnisse exemplarisch für unfunktionalisierte, APTMS- und SETMS-funktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel dargestellt.

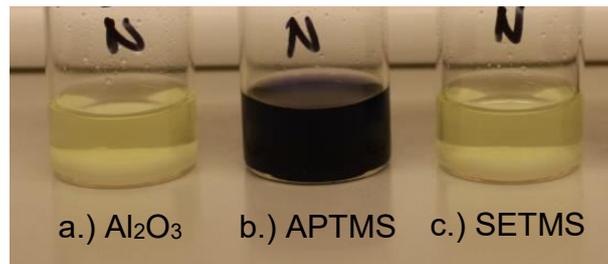


Abbildung 4-24: Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test: a.) unfunktionalisierte, b.) APTMS-funktionalisierte und c.) SETMS-funktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel.

Wie erwartet, tritt bei den reinen Aluminiumoxid-Nanopartikeln sowie bei den SETMS-modifizierten Partikeln keine Blaufärbung der Suspension auf. Aufgrund einer Reaktion des Ninhydrins mit den primären Aminogruppen der APTMS-funktionalisierten Partikeln färbt sich die Suspension in diesem Fall dagegen intensiv blau. Außer der Reaktion mit Ninhydrin sollten die Aminogruppen demnach auch für andere Reaktionen zur Verfügung stehen, wie z.B. Reaktionen mit Komponenten einer Harzmatrix für eine Nanokompositbeschichtung.

4.4.11 pH-Wert-Bestimmung von Säure-Base-empfindlichen Partikeln

Befinden sich protonierbare oder deprotonierbare Gruppen an der Partikeloberfläche, so ändert sich mit dem pH-Wert die Oberflächenladung der Partikel. Das Verfahren zur Bestimmung des pH-Wertes einer Partikelsuspension wurde in Abschnitt 3.12 näher beschrieben. Unfunktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel reagieren in Kontakt mit Wasser sauer. Die Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Partikel geben dabei ein Proton ab. Bei APTMS-funktionalisierten Partikeln sollte sich dagegen ein gänzlich anderes Verhalten gegenüber Wasser zeigen. Aufgrund der protonierbaren Aminofunktion müssten diese Partikel basisch reagieren. Andere in dieser Arbeit verwendete Silankupplungsreagenzien haben keine protonierbaren oder deprotonierbaren Gruppen und sind mit Wasser nicht benetzbar. Daher werden in diesem Abschnitt nur Amino-funktionalisierte Partikel betrachtet.

Die jeweils gemessenen pH-Werte der resultierenden Partikelsuspensionen sind in Tabelle 4-17 aufgeführt.

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

Tabelle 4-17: pH-Werte einer 1 gew.%igen Suspension von unfunktionalisierten und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln in Wasser.

Probe	Funktionalisierung in	pH-Wert
Al ₂ O ₃	-	5,2 (Literaturwert ^[104] : 4,5-5,5)
APTMS	Toluol	9,0
APTMS	techn. EtOH	8,4
APTMS	abs. EtOH	8,3
APTMS	abs. EtOH : H ₂ O	8,8

Der gemessene pH-Wert der Suspension von unfunktionalisierten Partikeln in Wasser liegt, wie angenommen, im sauren Bereich. Er stimmt außerdem mit dem aus der Literatur bekannten Wert gut überein. Im Fall der Amino-funktionalisierten Partikel liegen die pH-Werte im basischen Bereich. Die höheren pH-Werte bei Amino-funktionalisierten Partikeln lassen ebenfalls darauf schließen, dass die Aminofunktionen an der Partikeloberfläche vorhanden sind.

4.4.12 Zeta-Potenzial

Das Zeta-Potenzial von unfunktionalisierten und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln wurde pH-abhängig in Wasser gemessen. Andere modifizierte Partikel eignen sich für diese Messung nicht, da diese sich nicht mit Wasser benetzen lassen. Außerdem kann sich nur dann ein pH-Wert-abhängiges Zeta-Potenzial einstellen, wenn an der Partikeloberfläche protonierbare oder deprotonierbare Gruppen vorhanden sind. Dies ist ebenfalls von den hier eingesetzten Silanen nur bei APTMS der Fall.

Abbildung 4-25 zeigt den pH-abhängigen Verlauf des Zeta-Potenzials für Aluminiumoxid-Nanopartikel und APTMS-funktionalisierte Partikel. Die Einstellung der jeweiligen pH-Werte erfolgte mit 0,1 mol · L⁻¹ Salzsäure für pH-Werte kleiner als 7 bzw. 0,1 mol · L⁻¹ Natronlauge für pH-Werte größer als 7.

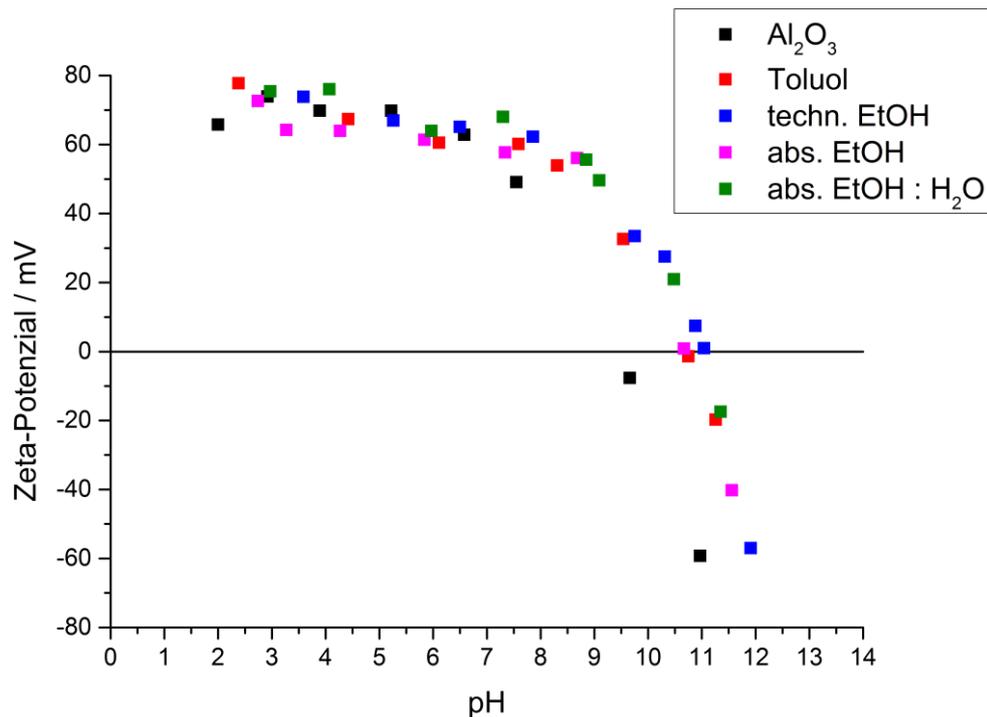


Abbildung 4-25: pH-Wert-abhängige Messung des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Im sauren bis neutralen Bereich liegt das Zeta-Potential des Al₂O₃ und der Amino-modifizierten Partikel zwischen 50 mV und 80 mV. In diesem Bereich sind die Partikel stabil gegen Agglomeration und tragen eine positive Oberflächenladung. Diese entsteht durch die Protonierung der OH-Gruppen an der Oberfläche der Al₂O₃-Partikel bzw. der Amino-Gruppen im Falle der funktionalisierten Partikel. Bei pH > 8 fällt das Zeta-Potential stark ab und die Partikel sind zunächst weniger stabil gegen Agglomeration. Eine weitere pH-Wert-Erhöhung führt zu zunehmend stabileren Partikeln, was mit einem stark negativen Zeta-Potential einhergeht. Bei negativen Werten des Zeta-Potenzials tragen die Partikel an der Oberfläche negative Ladungen.

Die isoelektrischen Punkte können bei einem Zeta-Potential von Null abgeschätzt werden (Tabelle 4-18).

4 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen

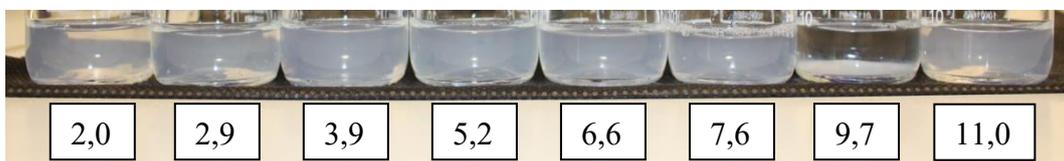
Tabelle 4-18: Isoelektrische Punkte (IEP) von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).

Funktionalisierung in	IEP
unfunktionalisiertes Al ₂ O ₃	9,4 (Literaturwert ^[115] : 9,1)
Toluol	10,7
techn. EtOH	11,1
abs. EtOH	10,7
abs. EtOH : H ₂ O	11,0

Der isoelektrische Punkt von reinen Aluminiumoxid-Nanopartikeln liegt bei pH 9,4. Laut PARKS *et al.* beträgt dieser pH 9,1.^[115] Der hier ermittelte Wert stimmt mit dem Literaturwert gut überein. Der isoelektrische Punkt der APTMS-funktionalisierten Partikel ist im Schnitt bei einem pH-Wert von ca. 11 zu finden. MEDER *et al.* fanden für APTMS-modifizierte Partikel den IEP bei pH 10.^[96] Dieser Unterschied zu den unfunktionalisierten Partikeln kommt aufgrund der an der Oberfläche aufgetragenen Amino-Gruppen zustande.

Ist das Zeta-Potential betragsmäßig klein, so sind die Partikel am Wenigsten stabil gegen Agglomeration. So verwundert es nicht, dass bei pH-Werten in der Nähe des IEP die Partikel nicht in Suspension bleiben, sondern sich ein Bodensatz bildet. Abbildung 4-26 a.) zeigt unmodifizierte Al₂O₃-Nanopartikel in wässriger Suspension bei verschiedenen pH-Werten. Eine Sedimentation der Partikel kann bei pH 9,7 vermerkt werden. Bei APTMS-modifizierten Partikeln (Abbildung 4-26 b.)) ist dies bei pH 9,1 und 10,5 zu beobachten.

a.) Unmodifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel



b.) APTMS-modifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel

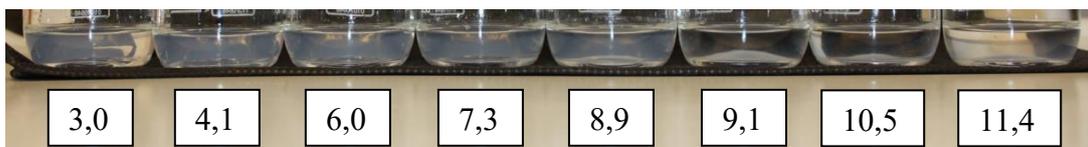


Abbildung 4-26: Unmodifizierte (a.)) und APTMS-modifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel (b.)) in wässriger Suspension bei verschiedenen pH-Werten.

5 Dispergierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel vor der Funktionalisierung

Die in dieser Arbeit verwendeten Aluminiumoxid-Nanopartikel liegen unbehandelt unter Normalbedingungen, wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, aggregiert und teilweise agglomeriert vor.^[69] Daher kann es von Vorteil sein, wenn die Partikel nach Einbringung in das für die Funktionalisierung verwendete Lösungsmittel durch zusätzlichen Energieeintrag vordispersiert werden, um so kleinere Agglomeratgrößen zu erreichen und eine höhere spezifische Oberfläche zu erzeugen. Ohne Vordispersierung könnten die Partikel nur an der Oberfläche der Agglomerate funktionalisiert werden. Außerdem könnten durch den Energieeintrag bei der sich anschließenden Weiterverarbeitung zu einer Beschichtungssuspension die Partikelagglomerate weiter aufgebrochen werden. Dies führt zu kleinen Agglomeraten, die möglicherweise in einigen Bereichen der Oberfläche funktionalisiert sind und an anderen Stellen wiederum nicht. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 5-1 gezeigt.

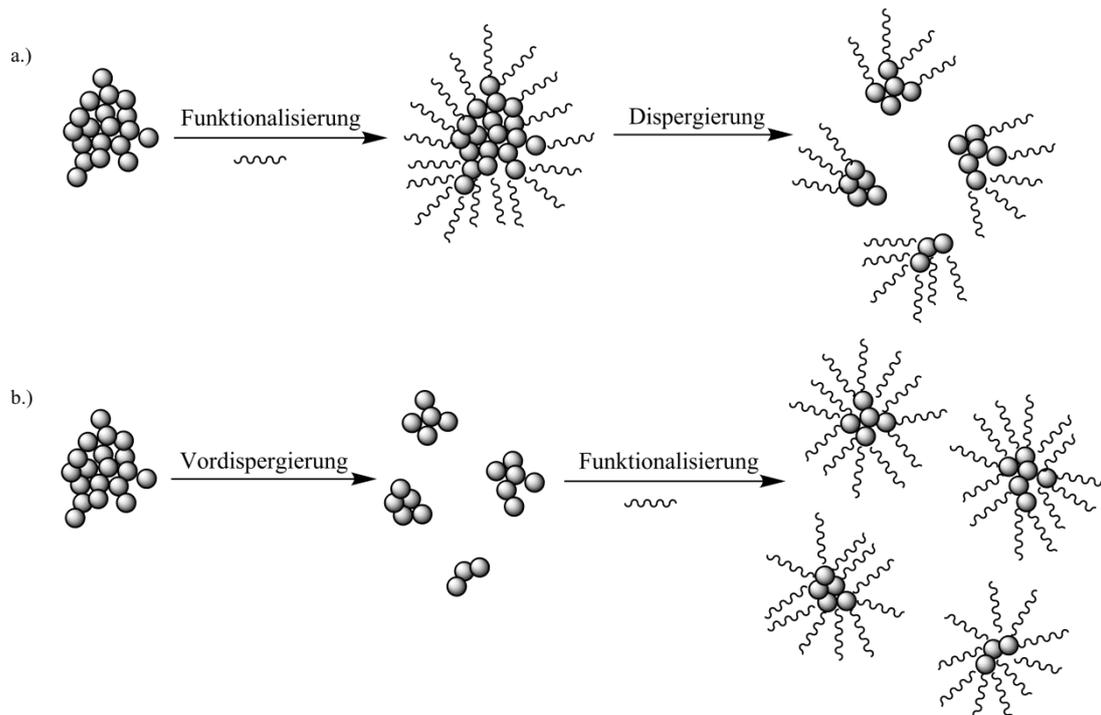


Abbildung 5-1: Strategien der Funktionalisierung von Partikel-Agglomeraten. a.) Funktionalisierung gefolgt von Dispergierung im Rahmen einer Weiterverarbeitung, b.) Vordispersierung gefolgt von Funktionalisierung.

Um dies zu überprüfen, wurden bei den im Folgenden beschriebenen Experimenten die unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in das Lösungsmittel eingebracht und anschließend auf zwei verschiedene Arten vordispergiert. In Abschnitt 5.1 werden Ergebnisse vorgestellt, die mit Partikeln erzielt wurden, die am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig (iPAT) von JUTTA HESSELBACH in einer Korbmühle vordispergiert und stabilisiert wurden. Die Funktionalisierung von Partikeln, die direkt vor der Funktionalisierung mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode dispergiert wurden, wird in Abschnitt 5.2 erläutert.

5.1 Dispergierung in technischem Ethanol in einer Korbmühle

5.1.1 Allgemeine Funktionalisierungsvorschrift

Am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig wurde durch JUTTA HESSELBACH zunächst eine Suspension von Aluminiumoxid-Nanopartikeln in techn. Ethanol mit einem Feststoffanteil von 0,06 Gew.% hergestellt. Dies entspricht der in anderen Experimenten hergestellten Suspension aus 5 g Aluminiumoxid-Nanopartikeln und 100 mL techn. Ethanol. Die Suspension wurde dann am Institut für Partikeltechnik mit Salpetersäure bei pH 5 stabilisiert und in einer Korbmühle TML 1 der Firma GETZMANN dispergiert. Bis zur Verwendung der Suspension zur Funktionalisierung der Partikel wurde diese bei konstanter Geschwindigkeit (ca. 250 rpm) gerührt, damit sich keine Partikel absetzen.

Für die Funktionalisierung wurden 84 g der Suspension in einem Laborultraschallbad auf 60 °C erhitzt. 4,15 mmol des Trialkoxysilans (APTMS bzw. SETMS, 0,4 eq bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen an einer Al₂O₃-Oberfläche) wurden anschließend unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzugegeben. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 60 °C im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min Dauer) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL techn. Ethanol (18000 rpm, 10 min) gewaschen. Zwischen den Waschschrritten wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

5.1.2 Charakterisierung der funktionalisierten Partikel

Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung

In Tabelle 5-1 ist der gemessene Kohlenstoffmassenanteil sowie die Oberflächenbelegung der hier untersuchten Proben aufgeführt.

Tabelle 5-1: Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung von APTMS- und SETMS-funktionalisierten Partikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).

Probe	Kohlenstoffmassenanteil	Oberflächenbelegung	
	/ Gew.%	/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	/ nm^{-2}
Al_2O_3	0,07		
APTMS	3,1	8,6	5,2
SETMS	3,8	3,1	1,9

Anhand des gemessenen Kohlenstoffmassenanteils der Proben und der daraus berechneten Oberflächenbelegung lässt sich eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel vermuten. Hier ist analog zu den in Kapitel 4 beschriebenen APTMS-funktionalisierten Partikeln (Kohlenstoffmassenanteil 2,5 Gew.%) der Kohlenstoffmassenanteil sowie die Oberflächenbelegung höher. SETMS-modifizierte Partikel zeigen hier einen etwas geringeren Kohlenstoffmassenanteil (vgl. Kapitel 4 4,3 Gew.%).

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der funktionalisierten Partikel im Vergleich zu unfunktionalisierten Partikeln sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Die Zuordnung zu einzelnen Schwingungen ist in Tabelle 5-2 aufgeführt.

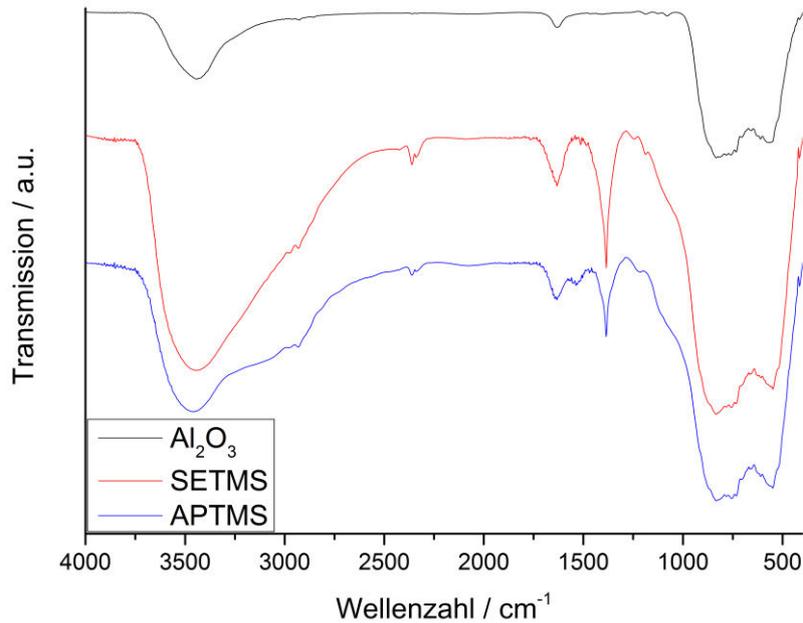


Abbildung 5-2: IR-Spektren von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).

Tabelle 5-2: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Art der IR-Schw. [51,52,92,93,110–114]	Al_2O_3 / cm^{-1}	APTMS / cm^{-1}	SETMS / cm^{-1}
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3473	3443
3000 - 3100	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	-	3006 - 3091
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	-	s.u.	2890 - 2981
2925	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	-	2936	-
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2360	2361
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341	2341
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1634	1632
1400 - 1625	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	-	1485 - 1605
1567	$\delta(\text{N} - \text{H})$	-	1539	-
1407 - 1415	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	-	-	verdeckt
1340 - 1410	$\nu(\text{N} = \text{O})$ Nitrat	-	1385	1385
1181 - 1182	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	-	1188
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100	1000 - 1100

Anhand der IR-Spektren der funktionalisierten Partikel ist klar zu erkennen, dass einerseits die charakteristischen Banden der funktionellen Gruppen der beiden Silane zu beobachten sind. Dies sind im Wesentlichen C – H-Valenzschwingungen der aliphatischen Gruppen (2890 - 2981 bzw. 2936 cm^{-1}) bzw. des Aryl-Restes (3006 - 3091 cm^{-1}) sowie C = C-Valenzschwingungen des aromatischen Rings (1485 - 1605 cm^{-1}). Auch die N – H-Deformationsschwingung im Falle der APTMS-modifizierten Probe ist zu beobachten (1539 cm^{-1}). Darüber hinaus tritt eine weitere starke Bande in beiden Spektren bei 1385 cm^{-1} auf, welche die C = C-Valenzschwingungen zum Teil verdeckt. Diese Schwingung ist charakteristisch für eine N = O-Schwingung im Nitration.^[92] Salpetersäure wurde hier als Stabilisator für die Partikelsuspension in Ethanol eingesetzt. Nitrationen treten mit der Partikeloberfläche in Wechselwirkung und wirken stabilisierend. Diese. Die Anbindung ist vermutlich so stark, dass während der Funktionalisierung der Partikel die Nitrationen nicht komplett durch das jeweilige Trialkoxysilan verdrängt werden können. Auch durch die sich an die Funktionalisierung anschließenden Waschschrte werden die angebundenen Nitrationen nicht entfernt. Somit ist eine entsprechende IR-Schwingung des Nitrats deutlich im IR-Spektrum sichtbar.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen sind in Abbildung 5-3 illustriert.

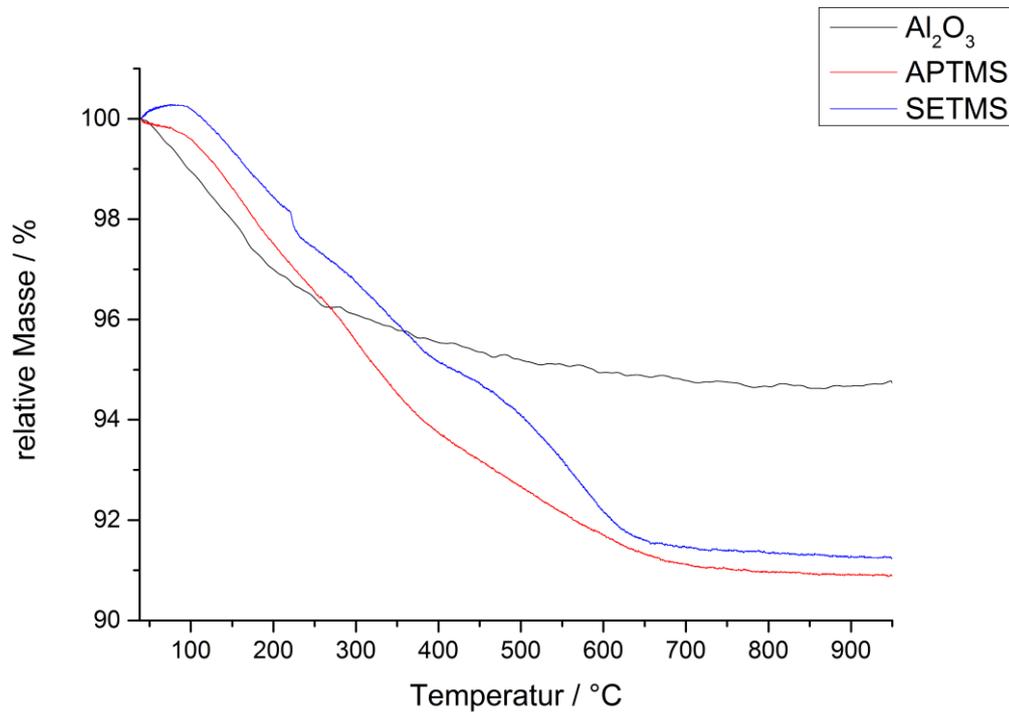


Abbildung 5-3: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).

Bis zu einer Temperatur von ca. 300 °C ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu dem der reinen Partikel zu beobachten. Der Verlauf bis zu einer Temperatur von 600 °C ähnelt dagegen dem, der bei anderen APTMS- bzw. SETMS-funktionalisierten Partikeln beobachtet wurde (siehe Abschnitt 4.4.6). Hier liegt die Vermutung nahe, dass die zusätzliche Adsorption von Nitrat an der Partikeloberfläche die Adsorption von Wasser aus der Umgebung begünstigt. Zudem wird das Nitrat möglicherweise ebenfalls unter 300 °C abgegeben.

Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der vordispersierten und funktionalisierten Partikel sind in Abbildung 5-4 gezeigt.

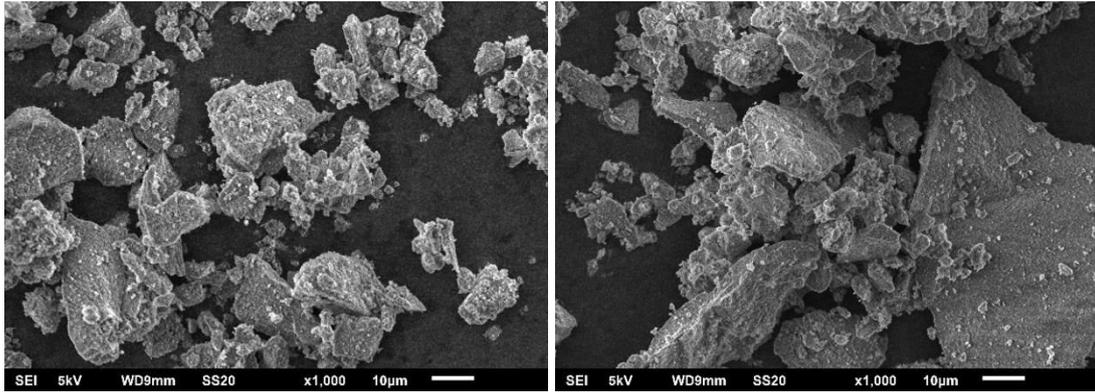


Abbildung 5-4: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (links) und SETMS- (rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).

Es bilden sich Partikelagglomerate mit Größen zwischen 5 und 30 μm . Auffällig ist, dass die Sekundärstrukturen ein kompakteres Aussehen im Vergleich zu den reinen bzw. zu den in Kapitel 4 beschriebenen funktionalisierten Partikeln aufweisen und keine feinen Verästelungen oder uneben aussehende Ränder zeigen. Diese dichte Agglomeratstruktur deutet vermutlich auf den Einfluss des Nitrats hin.

pH-Wert der APTMS-modifizierten Probe

Der pH-Wert einer Suspension der Partikel liegt bei pH 7,6 und ist somit von den hier untersuchten Amino-funktionalisierten Proben am niedrigsten. Dies liegt vermutlich daran, dass die Salpetersäure als zusätzlicher Stabilisator ebenfalls mit den Partikeln reagiert und an den Partikeln adsorbiert wird. Dadurch sinkt der pH-Wert der Partikel im Vergleich zu denen der anderen Proben.

Die funktionalisierten trockenen Partikel wurden anschließend zwecks Verarbeitung zu Nanokompositbeschichtungen an das Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig weitergeleitet. Dort ließen sich die Partikel allerdings nicht mehr redispergieren, sodass eine Weiterverarbeitung zu Beschichtungen hier nicht möglich war. Daher wurde dann ein anderer Ansatz zur Vordispergierung ohne den Einsatz eines Stabilisators gewählt. Bei diesem wurden die Partikel direkt vor der Funktionalisierung mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode im Lösungsmittel Ethanol vordispergiert. Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt näher beschrieben.

5.2 Vordispergierung in Ethanol mittels Ultraschallsonotrode

5.2.1 Allgemeine Funktionalisierungsvorschrift

15 g Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zunächst in 285 mL abs. Ethanol und 15 mL bidest. Wasser für 4 min mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode (Hielscher, UP100H, 100 W, Microtip MS7) bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Erhitzen auf 60 °C wurde die jeweilige Stoffmenge des Trialkoxysilans (Tabelle 5-3) unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzuge tropft. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 60 °C in einem Laborultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Zusätzlich zu den wie auch vorher verwendeten 0,4 eq des Silans wurde im Fall von SETMS außerdem 1 eq hinzugefügt, so dass eine OH-Gruppe mit einem SETMS-Molekül reagieren kann (Probe SETMS 2). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min Dauer) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL abs. Ethanol (18000 rpm, 10 min) gewaschen. Zwischen den Waschsritten wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

Tabelle 5-3: Konzentrationen der Trialkoxysilane bei der Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln nach Vordispergierung der Partikel mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode in abs. EtOH : H₂O als Lösungsmittel.

Trialkoxysilan	Stoffmenge / mmol	Äquivalente	Konzentration / mmol · L ⁻¹
APTMS	12,46	0,4	41,5
OcTMS	12,46	0,4	41,5
SETMS	12,46	0,4	41,5
SETMS 2	31,14	1,0	103,8

5.2.2 Charakterisierung der funktionalisierten Partikel

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

DLS-Messungen wurden zur Untersuchung des Einflusses der gewählten Dispergiermethode auf die mittlere Partikelgröße durchgeführt. Dazu wurden Suspensionen in einem Gemisch aus absolutem Ethanol und Wasser im Verhältnis 95 : 5 mit demselben Feststoffanteil hergestellt wie in den Funktionalisierungsexperimenten (0,06 Gew.%). Die Dispergierung erfolgte jeweils durch einfaches Schütteln, durch 15-minütige Behandlung im Ultraschallbad (entsprechend den in Kapitel 4 beschriebenen Versuchen) und durch 4-minütige Behandlung mit einer Ultraschallsonotrode. Für die Bestimmung der mittleren Partikelgrößen wurde dann 1 mL der Suspension mit 99 mL absolutem Ethanol verdünnt und die Messung mit wenig der verdünnten Probe durchgeführt. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Der Ausdruck mittlere Partikelgröße bezieht sich dabei nicht auf die Primärpartikel, sondern auf die Sekundärstrukturen.

Tabelle 5-4: Mittlere Partikelgrößen bei verschiedenen Vordispergierungsmethoden.

Vordispergierung durch	Zeit	mittlere Partikelgröße
	/ min	/ nm
einfaches Schütteln		185
Laborultraschallbad BANDELIN Sonorex RK100H, Nennleistung 80 W	15	175
Ultraschallsonotrode Hielscher, UP100H, 100 W, Microtip MS7	4	105

Bei der Vordispergierung durch einfaches Schütteln konnte nach kurzer Zeit bereits eine Sedimentation der Partikel beobachtet werden. Die Behandlung mit einer Ultraschallsonotrode führt zu einer leichten Erwärmung der Suspension.

Während beim Schütteln des Ansatzes und bei der Behandlung mit einem Ultraschallbad die resultierende mittlere Partikelgröße bei 175 nm bzw. 185 nm liegt, ist die mittlere Partikelgröße bei Behandlung der Suspension mit einer Ultraschallsonotrode wesentlich geringer. Sie liegt zudem bei dem ungefähren Zielwert von 100 nm, der auch in einer Polymermatrix für Nanokomposit-

beschichtungen erzielt werden soll. Dies zeigt, dass die Dispergierung mit einer Ultraschallsonotrode hinsichtlich der mittleren Agglomeratgröße auch bei vergleichsweise kurzer Behandlung mit Ultraschall am effektivsten ist.

Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung

Die Werte für den Kohlenstoffmassenanteil sowie die Oberflächenbelegung der Partikel sind in Tabelle 5-5 angegeben.

Tabelle 5-5: Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung von APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in abs. EtOH : H₂O).

Silan	Kohlenstoffmassenanteil	Oberflächenbelegung	
	/ Gew. %	/ $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	/ nm^{-2}
APTMS	2,8	7,8	4,7
OcTMS	4,4	4,6	2,8
SETMS	4,9	4,1	2,5
SETMS 2	5,1	4,3	2,6

Anhand des ermittelten Kohlenstoffmassenanteils manifestiert sich auch hier eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel. Hier zeigt sich außerdem ebenfalls der Trend, dass bei APTMS-funktionalisierten Partikeln die Oberflächenbelegung wesentlich höher ist als bei anderen Modifizierungen, die vergleichbare Werte zeigen.

IR- und RAMAN-Spektroskopie, Thermogravimetrie

Bei allen funktionalisierten Partikeln sind in den IR-Spektren sowie in den RAMAN-Spektren die für die jeweiligen funktionellen Gruppen charakteristischen Banden zu beobachten, die auch bei den Experimenten ohne Vordispergierung ermittelt werden konnten. Die IR- und RAMAN-Spektren einschließlich der Zuordnung der Banden sind im Anhang gezeigt. Die TG-Kurven der funktionalisierten Partikel verlaufen ebenfalls grundsätzlich ähnlich denen der in Kapitel 4 gezeigten und sind im Anhang aufgeführt. Das Vorhandensein der charakteristischen Banden sowie der Kurvenverlauf der TG deuten also auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hin.

Rasterelektronenmikroskopie

REM-Aufnahmen der vordispersierten und mit den verschiedenen Trialkoxysilanen funktionalisierten Partikel sind in Abbildung 5-5 zusammengestellt.

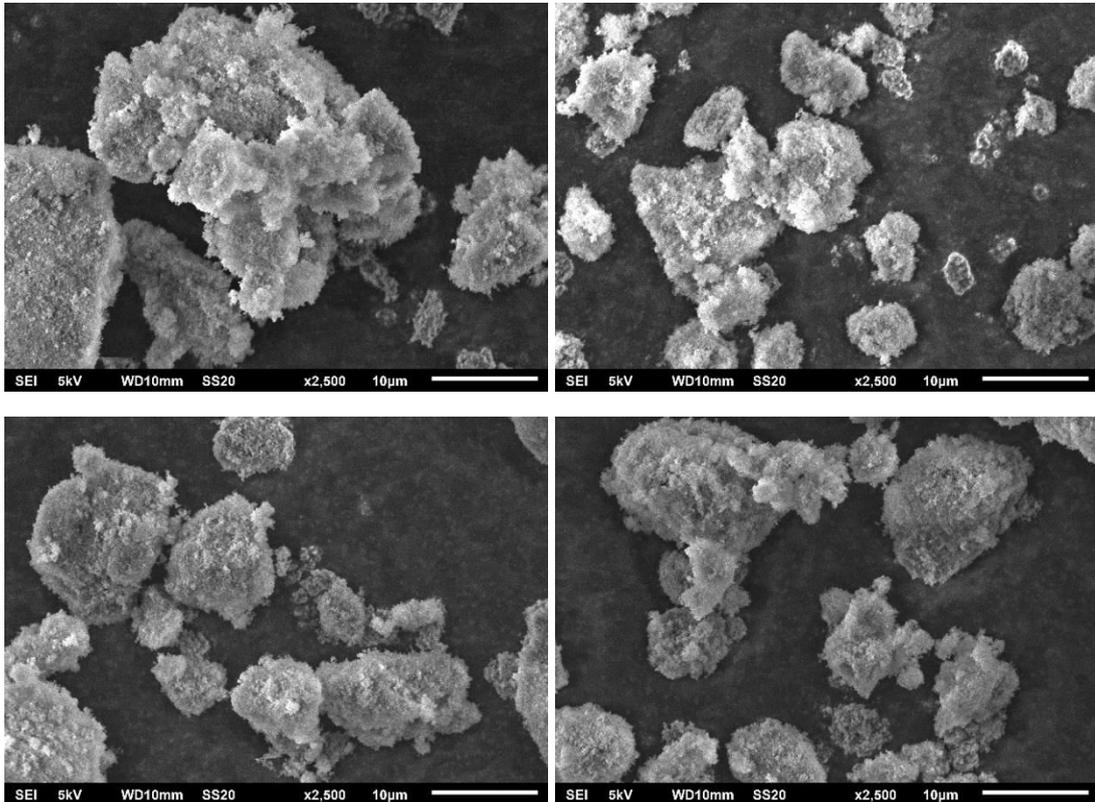


Abbildung 5-5: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (oben links), OctTMS- (oben rechts) und SETMS- (unten links) bzw. SETMS 2- (unten rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O).

Hinsichtlich Morphologie und Größe der Partikelagglomerate sind keine Unterschiede zu den in Abschnitt 4.4 beschriebenen funktionalisierten Partikeln auszumachen. Es sind Agglomerate mit Abmessungen zwischen 5 und 20 µm zu beobachten. Auch die feinen Verästelungen und die lockere Struktur sind an den uneben aussehenden Rändern zu erkennen. Das Agglomerationsverhalten wird durch die zusätzliche Vordispersierung daher nicht beeinflusst.

BET-Oberfläche

Die Werte für die Größe der spezifischen Oberfläche sind in Tabelle 5-6 aufgeführt.

Tabelle 5-6: Größe der spezifischen Oberfläche von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in abs. EtOH : H₂O).

Probe	Literaturwert	
	spezifische Oberfläche / m ² · g ⁻¹	spezifische Oberfläche ^[104] / m ² · g ⁻¹
Al ₂ O ₃	111	100 ± 15
APTMS	105	-
OcTMS	103	-
OcTMS(k)	101	100 ± 15
SETMS	105	-
SETMS 2	104	-

Die Werte zeigen, dass sich während der Funktionalisierung die Größe der spezifischen Oberfläche nicht ändert und die Funktionalisierung hierauf somit keinen Einfluss hat. Die zusätzliche Vordispergierung trägt zu keiner Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei.

pH-Wert und Zeta-Potenzial der APTMS-modifizierten Probe

Der pH-Wert einer 1 gew.%igen Suspension der APTMS-modifizierten Probe beträgt pH 9,4 und liegt damit aufgrund einer erfolgreichen Amino-Modifizierung im basischen Bereich. Der pH-abhängige Verlauf des Zeta-Potentials der APTMS-modifizierten Partikel im Vergleich zu den unmodifizierten entspricht dem, der auch in Abschnitt 4.4 gezeigt wurde, und ist im Anhang dargestellt. Der isoelektrische Punkt der modifizierten Partikel liegt bei pH 10,9.

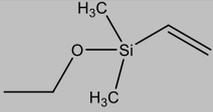
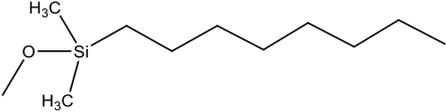
Wie auch bei den funktionalisierten Partikeln in Kapitel 4 konnten hier ebenfalls die funktionellen Reste mittels verschiedener analytischer Methoden untersucht werden. Es zeigte sich außerdem bei den DLS-Messungen, dass kleinere mittlere Partikelgrößen in einer Suspension mit einer Vordispergierung der Partikel erzielt werden können. Diese Partikel wurden daraufhin für eine Weiterverarbeitung zu Nanokompositbeschichtungen ausgewählt. Die Ergebnisse hierzu werden in Kapitel 7 vorgestellt. Im Folgenden werden zunächst die Untersuchungen zur Modifizierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel mit Monoalkoxysilanen erläutert.

6 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Monoalkoxysilanen

6.1 Konzeptionierung der Versuche

Neben der Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Trialkoxysilanen können prinzipiell auch Monoalkoxysilane verwendet werden. Diese besitzen nur eine hydrolysierbare Alkoxygruppe und können daher nur an einer Stelle mit der Partikeloberfläche reagieren. Somit können sich nur Monolagen auf der Oberfläche bilden. Es können sich somit keine Silanoligomere auf der Oberfläche anheften und es entsteht eine sehr dünne definierte Schicht. Für die hier durchgeführten Versuche wurden die zwei Monoalkoxysilane Dimethylethoxyvinylsilan (DMEVS) und Octyldimethylmethoxysilan (ODMMS) ausgewählt (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1: Übersicht über die verwendeten Monoalkoxysilane (Preis aber GmbH).

Struktur	Monoalkoxysilan	Abkürzung	Preis / 100 g
	Dimethylethoxyvinylsilan	DMEVS	217,00 €
	Octyldimethylmethoxysilan	ODMMS	639,20 €

Die beiden gewählten Monoalkoxysilane tragen neben einem Alkoxy-Rest einen kurzen Vinyl- bzw. längeren Octyl-Rest. Die beiden übrigen Substituenten am Siliciumatom sind Methylgruppen. Auffällig ist, dass die Kosten für Monoalkoxysilane im Vergleich zu denen der Trialkoxysilane wesentlich höher sind. Im Hinblick auf mögliche industrielle Anwendungen sind Rohstoffkosten von Bedeutung.

Für die Durchführung der Funktionalisierung wurden jeweils die beiden Lösungsmittel Toluol und Ethanol in Analogie zu Funktionalisierungen mit

Trialkoxysilanen getestet. Zusätzlich wurde bei Verwendung von techn. Ethanol als Lösungsmittel die Konzentration des Silans variiert.

6.2 Allgemeine Funktionalisierungsvorschriften

6.2.1 Verwendung von Toluol als Lösungsmittel

5 g Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zunächst in 100 mL Toluol für 15 min in einem Laborultraschallbad bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Erhitzen auf 80 °C wurden 4,98 mmol DBU (1,2 eq bezogen auf die Menge des eingesetzten Silans) und 4,15 mmol des Monoalkoxysilans (0,4 eq bezogen auf die Anzahl der OH-Gruppen an einer Al₂O₃-Oberfläche) unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzu getropft. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 80 °C im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL techn. Ethanol (18000 rpm, 10 min) gewaschen. Zwischen den Waschschrritten wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

6.2.2 Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel

5 g Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zunächst in 100 mL techn. Ethanol für 15 min in einem Laborultraschallbad bei Raumtemperatur suspendiert. Nach Erhitzen auf 60 °C wurde die jeweilige Stoffmenge des Monoalkoxysilans (Tabelle 6-2) unter weiterer Ultraschallbehandlung hinzuge tropft. Die Suspension wurde dann für 2 h bei 60 °C im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel zentrifugiert (18000 rpm, 15 min Dauer) und 6 x mit je ca. 100 - 150 mL techn. Ethanol (18000 rpm, 10 min) gewaschen. Zwischen den Waschschrritten wurden die Partikel kurz im Ultraschallbad im Folgewaschmittel resuspendiert. Die Partikel wurden dann für 24 h im Vakuum bei

Raumtemperatur getrocknet. Zur weiteren Charakterisierung wurden die beim Trocknen entstehenden groben Partikelagglomerate im Mörser zerkleinert.

Tabelle 6-2: Variation der Monoalkoxysilan-Konzentration bei Experimenten zur Modifizierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Stoffmenge / mmol	Äquivalente (eq)	Konzentration DMEVS bzw. ODMMS / mmol · L ⁻¹
0,69	0,07	6,9
1,38	0,13	13,8
4,15	0,4	41,5
12,46	1,2	124,6
24,91	2,4	249,1

6.3 Charakterisierung der funktionalisierten Partikel

Um eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel mit den beiden Monoalkoxysilanen nachzuweisen, wurde der Kohlenstoffmassenanteil der Proben ermittelt, IR-Spektren aufgenommen und thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt.

6.3.1 Kohlenstoffmassenanteil

In Tabelle 6-3 sind die Kohlenstoffmassenanteile der modifizierten Proben aufgeführt, die mit 0,4 eq des jeweiligen Silans versetzt wurden.

Tabelle 6-3: Kohlenstoffmassenanteil von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Funkt. in	Kohlenstoffmassenanteil / Gew.%	
	Toluol	techn. EtOH
DMEVS	0,8	0,8
ODMMS	0,9	0,9

Anhand des Kohlenstoffmassenanteils kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, ob die Funktionalisierung erfolgreich war. Beide modifizierten Proben weisen einen im Vergleich zu vorherigen Ergebnissen mit Trialkoxysilanen niedrigeren Kohlenstoffmassenanteil auf. Jedoch ist dieser höher als bei den unmodifizierten Partikeln (0,07 Gew.%). Möglicherweise bindet eine sehr geringe Menge der Monoalkoxysilane an. Auch die Größe der funktionellen Reste und das verwendete Lösungsmittel haben hier keinen ersichtlichen Einfluss auf den resultierenden Kohlenstoffmassenanteil.

6.3.2 Variation der Monoalkoxysilan-Konzentration

Tabelle 6-4 zeigt die gemessenen Kohlenstoffmassenanteile von Proben, die mit unterschiedlichen Konzentrationen der beiden Monoalkoxysilane behandelt wurden.

Tabelle 6-4: Kohlenstoffmassenanteil DMEVS- und ODMMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).

Silan - Konz. / mmol · L ⁻¹	Kohlenstoffmassenanteil / Gew.%	
	DMEVS	ODMMS
6,9	1,0	0,7
13,8	0,9	0,6
41,5	0,8	0,9
124,6	1,0	0,5
249,1	0,8	1,0

Beim Vergleich des Kohlenstoffmassenanteils der Proben fällt auf, dass sich der Kohlenstoffmassenanteil in Abhängigkeit von der eingesetzten Silan-Konzentration nicht wesentlich ändert. Zudem liegt dieser in allen Fällen bei weniger als 1 Gew.% und ist ebenfalls unabhängig von der Kettenlänge der funktionellen Gruppe am Monoalkoxysilan. Bei erfolgreicher Funktionalisierung müsste erwartungsgemäß ein relativ hoher Kohlenstoffmassenanteil bei ODMMS-modifizierten Partikeln im Vergleich zu DMEVS-modifizierten Partikeln zu verzeichnen sein. Diese Ergebnisse

deuten darauf hin, dass hier keine messbare Funktionalisierung der Aluminiumoxid-Nanopartikel stattgefunden hat.

6.3.3 IR-Spektroskopie

Abbildung 6-1 zeigt die IR-Spektren der modifizierten Proben im Vergleich zu den unmodifizierten Partikeln. In Tabelle 6-5 sind die zugehörigen Banden aufgeführt. Die typischen Banden der funktionellen Gruppen (C – H-Schwingungen im Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1}) sind in den Spektren nicht erkennbar. Beide Spektren ähneln sehr dem Spektrum der unmodifizierten Partikel und deuten so auf eine nicht-erfolgte Funktionalisierung hin.

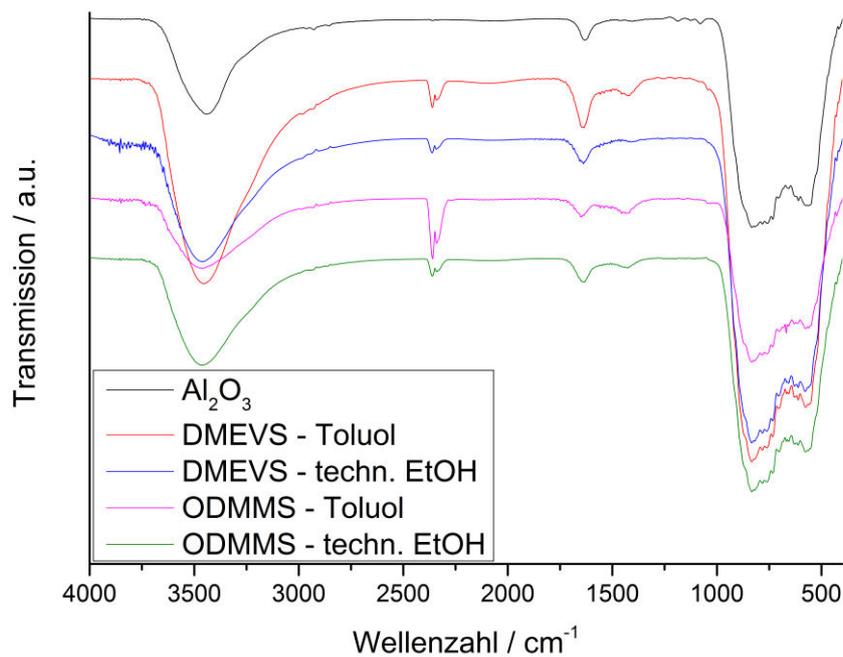


Abbildung 6-1: IR-Spektren von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).

6 Oberflächenfunktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Monoalkoxysilanen

Tabelle 6-5: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und DMEVS- sowie ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Art der IR-Schw. ^[51,92,93]	Al_2O_3 / cm^{-1}	DMEVS / cm^{-1}		ODMMS / cm^{-1}	
			Toluol	techn. EtOH	Toluol	techn. EtOH
3100 – 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3464	3455	3465	3462
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2361	2360	2362	2360
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2343	2341	2343	2341
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1638	1636	1645	1651
-	-	-	1408	1418	1428	1456

6.3.4 Thermogravimetrie

Die TG-Kurven der mit DMEVS- und ODMMS-modifizierten Proben sind in Abbildung 6-2 gezeigt. Der größte Massenverlust findet, wie auch bei unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln, im Temperaturbereich von 25 °C und 300 °C statt. Bei erfolgreicher Funktionalisierung der Partikel ist zu erwarten, dass, wie bei der Verwendung von Trialkoxysilanen, ein größerer Massenverlust im Temperaturbereich von ca. 300 °C bis 600 °C erfolgt. Da dies hier nicht der Fall ist, deuten diese Resultate ebenfalls darauf hin, dass eine Funktionalisierung der Partikel nicht erfolgt ist.

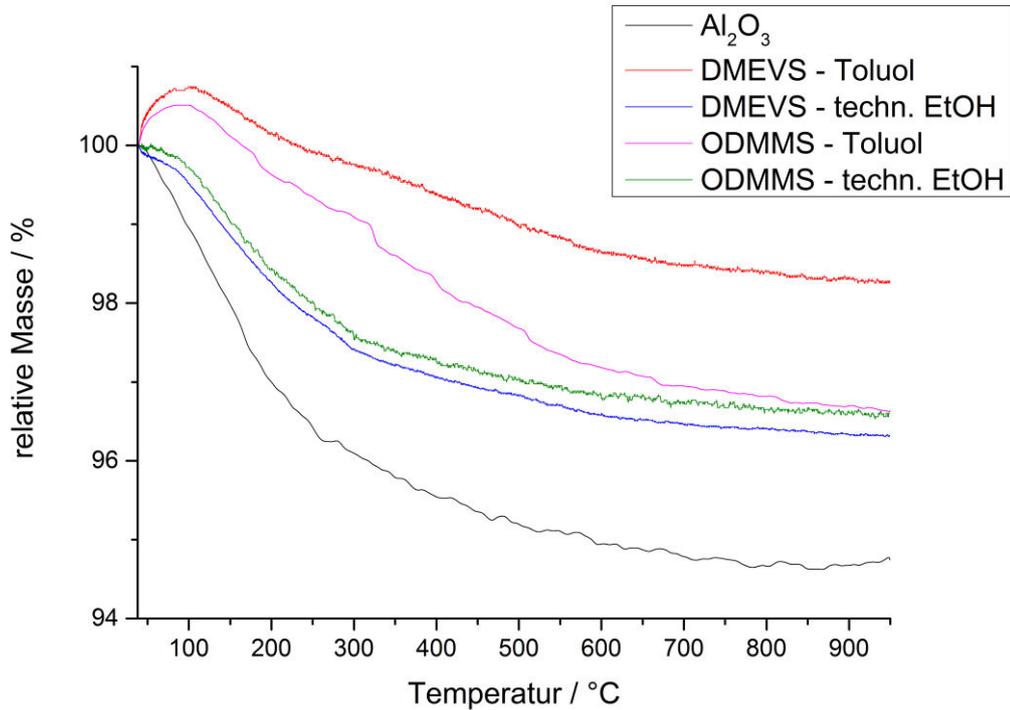


Abbildung 6-2: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).

Eine mögliche Erklärung für die nicht erfolgreiche Modifizierung ist die Größe des Alkyldimethylsilyl-Rests, dessen Querschnittsfläche 32 - 38 Å² beträgt. Dies ist bis zu zweimal größer als die Fläche einer n-Alkylkette.^[28] Bei Trialkoxysilanen ist dieser erhöhte sterische Anspruch nicht vorhanden. Hier können alle drei Abgangsgruppen (hier: Methoxygruppen) reagieren. Dies kann einerseits zu Oligomerisierungsreaktionen zwischen den Trialkoxysilanmolekülen führen, andererseits aber auch zu einer erhöhten Stabilität innerhalb der Schicht durch die Quervernetzung der Moleküle.

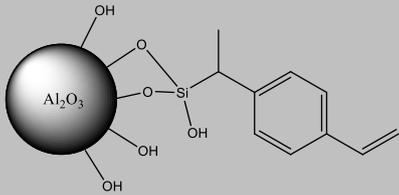
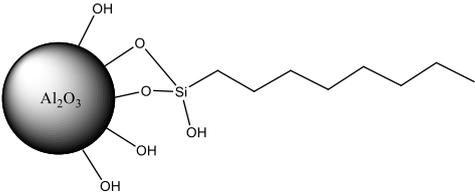
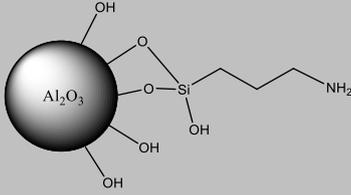
Da die Monoalkoxysilane im Vergleich zu den entsprechenden Trialkoxysilanen sehr teuer sind (Tabelle 6-1) und zudem hier keine nachweisbare Funktionalisierung erzielt werden konnte, wurden weitere Funktionalisierungsstrategien mit Monoalkoxysilanen nicht weiterverfolgt.

7 Nanokompositbeschichtungen mit funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln

In dem folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zu Kompositbeschichtungen mit einigen ausgewählten funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln vorgestellt. Für deren Weiterverarbeitung zu beschichtungsfähigen Suspensionen für Nanokompositbeschichtungen wurden die in Abschnitt 5.2 beschriebenen funktionalisierten Partikel verwendet. Eine Übersicht ist in Tabelle 7-1 dargestellt.

Als Vergleich dienen Beschichtungen unter Verwendung von unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln sowie kommerziell erhältlichen Octyl-funktionalisierten Partikeln. Als Referenz dient ein Ansatz ohne Partikel.

Tabelle 7-1: Übersicht über funktionalisierte Partikel mit den entsprechenden Trimethoxysilanen für die Herstellung von Beschichtungen.

Struktur	Trimethoxysilan	Abkürzung
	Styrylethyltrimethoxysilan, Zugabe von 0,4 eq Zugabe von 1,0 eq	SETMS SETMS 2
	n-Octyltrimethoxysilan	OcTMS
	3-Aminopropyl-trimethoxysilan	APTMS

7.1 Herstellung der Nanokompositbeschichtungen

Zur Herstellung der Nanokompositbeschichtungen wurden funktionalisierte und unfunktionalisierte Partikel dispergiert, stabilisiert und anschließend zu verarbeitbaren Beschichtungssuspensionen formuliert. Aus diesen wurden dann durch Rakelverfahren die entsprechenden Beschichtungen hergestellt und ausgehärtet.

Die Dispergierung der jeweiligen Partikel, die Formulierung der Beschichtungssuspension und die Herstellung der Beschichtungen wurden am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig von JUTTA HESSELBACH durchgeführt, wie bei HESSELBACH *et al.* beschrieben.^[116]

In diesem Prozess wurden die Partikel zunächst in Monostyrol dispergiert und ein Stabilisator zugesetzt. Um eine verfrühte Polymerisation zu verhindern, wurde als Inhibitor Methylhydrochinon zugegeben. Die Formulierung der Beschichtungssuspension erfolgte dann aus diesem Masterbatch mit einem styrolhaltigem Polyesterharz. Für den Aushärteprozess wurde ein Peroxidhärter verwendet.

Zur Herstellung der Beschichtungen wurde die jeweilige Suspension mit Hilfe eines Rakels und einem automatischen Filmziehgerät auf eine Trägerfolie aufgetragen. Diese lässt sich nach Aushärtung der Schicht leicht entfernen. Die zur Trägerfolie zugewandte Seite ist die Oberseite der Beschichtung und wird zur weiteren Oberflächencharakterisierung verwendet.

Im folgenden Abschnitt wird die Untersuchung der resultierenden Schichteigenschaften beschrieben.

7.2 Eigenschaften der Nanokompositbeschichtungen

Der Einfluss der funktionalisierten Partikel auf die Schichteigenschaften erfolgte mit Hilfe verschiedener analytischer Verfahren. Für *Easy-to-clean*-Anwendungen spielen die Benetzbarkeit der Oberfläche und mechanische Eigenschaften eine große Rolle. Daher wurde der Wasserkontaktwinkel der Oberflächen bestimmt sowie die Abriebbeständigkeit und die Kratzfestigkeit untersucht. Der Wasserkontaktwinkel und der Abrieb der Beschichtungen wurden am Institut für Partikeltechnik der

Technischen Universität Braunschweig durch JUTTA HESSELBACH gemessen. Die Beurteilung der Kratzfestigkeit ausgewählter Beschichtungen erfolgte mittels eines Kratztests nach DIN EN 14688 bei der Firma BÜFA von JENS WOLTERS.^[77] Das optische Aussehen der Beschichtungen ist aus ästhetischen Gründen wichtig. Die Verteilung der Partikel in der Schicht sollte möglichst homogen sein, um eine qualitativ hochwertige Beschichtung zu gewährleisten. Dazu wurden REM-Aufnahmen (REM-PCI) der Schichtquerschnitte und EDX-Analysen in Zusammenarbeit mit DENNES NETTELROTH vom Institut für Anorganische Chemie und FRANK STEINBACH vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover angefertigt.

7.2.1 Farbe und Aussehen der Beschichtungen

In Abbildung 7-1 sind Stücke der hergestellten Rakelbeschichtungen gezeigt. Bei allen zeigt sich eine weißlich bis gelbliche Färbung, allerdings gibt es je nach Verwendung der funktionalisierten, weißen Partikel Unterschiede in der Intensität der Farbe. Die Beschichtung mit APTMS-modifizierten Partikeln ist dabei besonders gelblich gefärbt. Auch bei der Verwendung von unfunktionalisierten Partikeln tritt eine leicht gelbliche Färbung auf. Da der verwendete Stabilisator eine gelbliche Flüssigkeit ist, kann die Färbung daher rühren. Auffällig ist, dass eine intensivere Färbung hauptsächlich bei Verwendung von hydrophilen Partikeloberflächen, wie sie bei unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln oder APTMS-funktionalisierten Partikeln vorhanden sind, zu beobachten ist. Möglicherweise reagiert die Aminogruppe mit dem Stabilisator. Dies kann allerdings nicht abschließend beurteilt werden, denn die einzelnen Bestandteile des Stabilisators sind nicht bekannt.

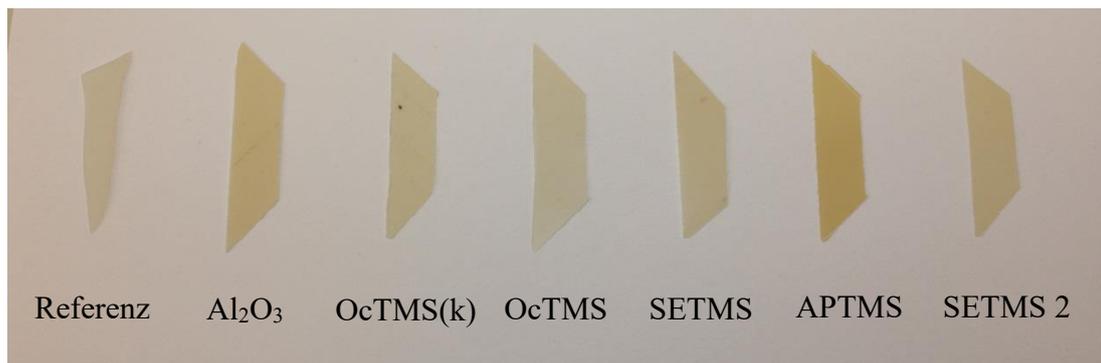


Abbildung 7-1: Farbe der Beschichtungen mit unfunktionalisierten und funktionalisierten Partikeln. Als Referenz dient eine Beschichtung ohne Partikel.

Mit bloßem Auge betrachtet sehen alle Beschichtungen homogen aus und zeigen keinerlei Lufteinschlüsse. Die Oberseite der Beschichtungen, welche Kontakt mit der Trägerfolie hatte, glänzt im Vergleich zur Unterseite, die bei der Aushärtung und Trocknung der Umgebungsluft ausgesetzt war (siehe Abschnitt 7.1).

7.2.2 Mechanische Untersuchungen

Es bestehen hohe Anforderungen an die mechanische Stabilität von Beschichtungen, die beispielsweise in sanitären Anwendungen eingesetzt werden sollen, um möglichst langlebige und ästhetisch einwandfreie Oberflächen zu erhalten. Um die mechanische Stabilität solcher Schichten beurteilen zu können, wurden Abriebtests und Kratztests durchgeführt. Dabei sind einerseits ein geringer Abrieb bei mechanischer Belastung und andererseits eine geringe Tiefe eines auf einer Oberfläche erzeugten definierten Kratzers von Vorteil. In Tabelle 7-2 sind die Ergebnisse der Abrieb- und Kratztests dargestellt. Bei dem Kratztest ist nach DIN EN 14688 die Tiefe des erzeugten Kratzers als die Hälfte der Breite definiert.^[77] Für die Beschichtung, die APTMS-modifizierte Partikel enthält, konnte aufgrund von zu wenig Probenmaterial kein Kratztest durchgeführt werden.

Tabelle 7-2: Ergebnisse der Abrieb- und Kratztests.

Probe	Abrieb / mg	Kratztest	
		Breite / μm	Tiefe / μm
Al_2O_3	33,0	162	81
OcTMS(k)	33,4	238	119
OcTMS	37,3	239	120
SETMS	25,4	201	101
APTMS	35,9	-	-
SETMS 2	48,5	216	108
Referenz	27,5	-	-

Der Abrieb ist bei allen Beschichtungen generell sehr gering. Zwischen den Schichten, die SETMS-funktionalisierte Partikel beinhalten, gibt es kleine Unterschiede. Die Schicht, die SETMS-modifizierte Partikel beinhaltet (SETMS), ist hier am abriebbeständigsten. Dies deutet auf eine gute und stabile Anbindung der Partikel an die umgebende organische Polymermatrix hin. Die resultierende Schicht bei Verwendung der mit 1 eq des Silans funktionalisierten Partikeln (SETMS 2), ist die Abriebbeständigkeit deutlich geringer, was auf eine weniger gute Anbindung der Partikel an die Matrix schließen lässt. Beschichtungen mit kommerziell funktionalisierten OcTMS-Partikeln zeigen eine ähnliche Abriebbeständigkeit, wie die mit den in dieser Arbeit funktionalisierten Partikeln.

Auch der Kratztest zeigt eine gute mechanische Beständigkeit der Beschichtungen. Ein guter Wert für eine mechanisch beständige Schicht liegt bei ca. $100 \mu\text{m}$.^[117] Hier weisen die Schichten mit unfunktionalisierten Partikeln die geringste Kratzertiefe auf. Die Beschichtung mit unfunktionalisierten Al_2O_3 -Nanopartikeln erscheint hier am kratzbeständigsten, da bei kovalenter Vernetzung der Partikel ein Herausreißen von größeren Teilchen erfolgen kann.

7.2.3 Kontaktwinkel

Wie in Abschnitt 2.5.3 beschrieben, dient die Messung des Kontaktwinkels der Beurteilung der Benetzbarkeit einer Oberfläche. Hier wird der Kontaktwinkel bestimmt, um indirekt zu untersuchen, inwieweit sich eine solche Beschichtung als

Easy-to-clean-Oberfläche eignet. Der Einsatz von hydrophoben Partikeln in solchen Beschichtungen sollte nicht nur eine bessere Einbettung der Partikel in die Polymermatrix gewährleisten, sondern auch eine leichtere Reinigung der Oberfläche ermöglichen. Beschichtungen mit vielen hydrophoben Gruppen an der Oberfläche sollten demnach gegenüber Beschichtungen mit unmodifizierten Partikeln weniger gut benetzbar sein.

In Tabelle 7-3 sind die Wasserkontaktwinkel der untersuchten Beschichtungen aufgeführt. Abbildung 7-2 zeigt zum besseren Vergleich eine graphische Darstellung.

Tabelle 7-3: Kontaktwinkel von verschiedenen Beschichtungen.

Probe	Kontaktwinkel / °
Al ₂ O ₃	73,7
OcTMS(k)	80,6
OcTMS	80,6
SETMS	77,7
APTMS	75,1
SETMS 2	78,7
Referenz	78,6

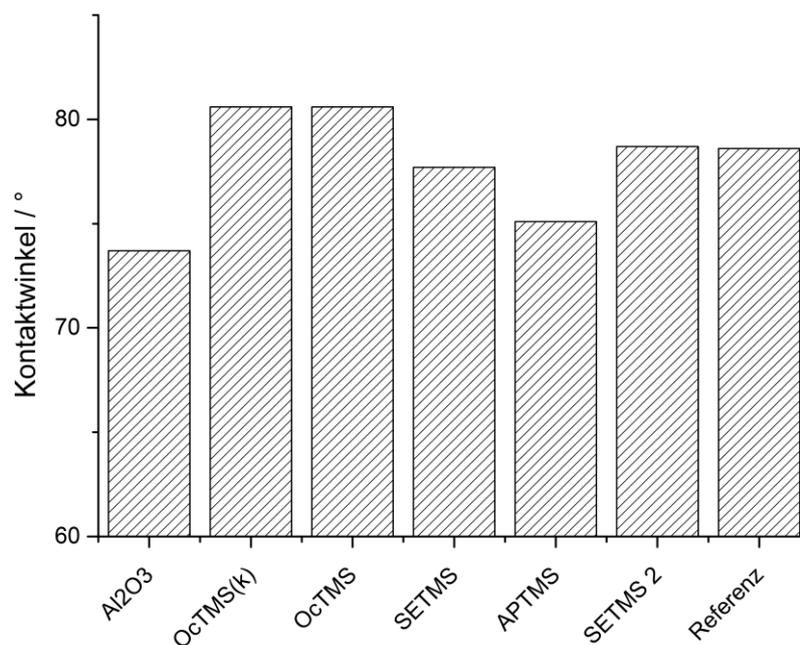


Abbildung 7-2: Graphische Darstellung des Kontaktwinkels von verschiedenen Beschichtungen.

Es zeigt sich, dass Schichten mit unmodifizierten und hydrophilen APTMS-modifizierten Partikeln die geringsten Kontaktwinkel aufweisen. Die höchsten Werte werden mit Octyl-modifizierten Partikeln erzielt. Im Vergleich zu den Schichten mit den kommerziell Octyl-funktionalisierten Partikeln (OcTMS(k)) weisen die Schichten mit den in dieser Arbeit Octyl-funktionalisierten Partikeln gleiche Kontaktwinkel auf. Die Kontaktwinkel von SETMS-Beschichtungen liegen zwischen den beobachteten Minima und Maxima der restlichen Beschichtungen. Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen, da auch die Benetzbarkeit von unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln, über Amino-funktionalisierte Partikel, bis hin zu Partikeln mit den beiden hydrophoben Styryl- bzw. Octyl-Resten sinkt. Schichten mit unfunktionalisierten oder mit kleineren organischen Resten funktionalisierten Partikeln sollten demnach auch geringere Kontaktwinkel aufweisen als Schichten mit hydrophob modifizierten Partikeln.

Der Einfluss der Polymermatrix auf den resultierenden Kontaktwinkel darf nicht vergessen werden, da das Polymer selbst schon eine gewisse Hydrophobizität mitbringt und der Anteil der Partikel lediglich 4 Gew.% beträgt. Daher sind die Unterschiede in den Kontaktwinkeln generell sehr gering. Grundsätzlich zeigt sich aber der Trend, dass durch den Einsatz hydrophober Partikel der Kontaktwinkel erhöht, so dass ein leichteres Abperlen von Wassertropfen an einer solchen Oberfläche möglich ist.

Die Verteilung der Partikel innerhalb der Schicht ist ebenfalls ein wichtiger Faktor bezüglich der Effektivität einer *Easy-to-clean*-Beschichtung. Befinden sich funktionalisierte Partikel nicht an der Oberfläche der Beschichtung, z.B. durch eine Sedimentation bei der Aushärtung, so kann die Funktionalisierung nicht zu einer leichten Reinigung der Schicht beitragen. Durch den Einsatz verschiedener Stabilisatoren bei der Herstellung der Beschichtungssuspension wird eine Sedimentation der Partikel verhindert. Außerdem ist eine Sedimentation in einem hochviskosen Harz, wie in dem vorliegenden Fall, auszuschließen. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse zur Untersuchung der Verteilung der Partikel in der Schicht mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) vorgestellt.

7.2.4 Verteilung der Partikel in der Schicht und Schichtdicke

Für die REM-Aufnahmen wurde jeweils eine frische Bruchkante der Schichten erzeugt, die gebrochenen Schichten auf einem REM-Träger für Cross-Section-Aufnahmen fixiert und die Leitfähigkeit der Probe durch Bestreichen der Probenumgebung mit Silberleitlack erhöht. REM-Aufnahmen und EDX-Spektren wurden dann von der erzeugten Querschnittsfläche angefertigt. Untersucht wurden einerseits die Beschichtungen mit unmodifizierten Partikeln sowie die Beschichtungen mit Styrylethyl- (SETMS-), Octyl- (OcTMS-) und Aminopropyl- (APTMS-) modifizierten Partikeln.

In Abbildung 7-3 sind die REM-Aufnahmen der Querschnitte der Beschichtungen gezeigt.

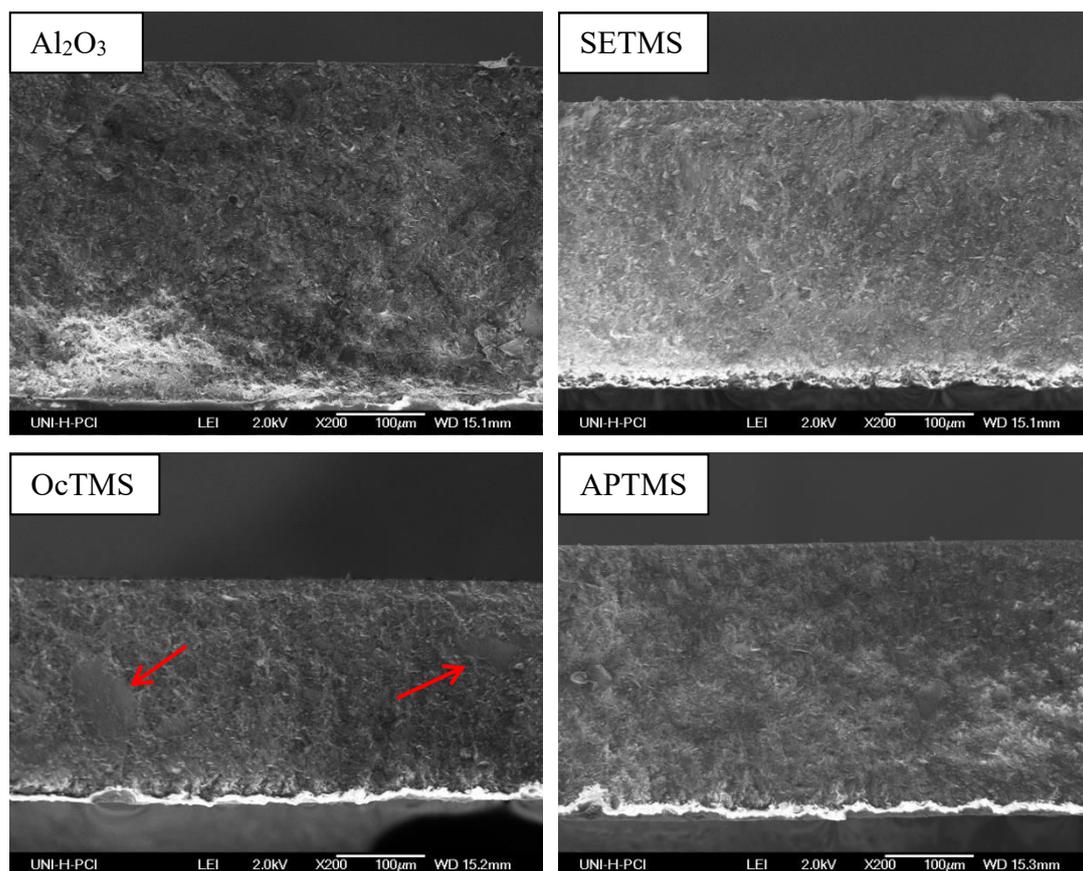


Abbildung 7-3: Cross-Section-REM-Aufnahmen (REM-PCI) von Beschichtungen mit unfunktionalisierten und Styrylethyl- (SETMS-), Octyl- (OcTMS-) und Aminopropyl- (APTMS-) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln.

Bei der Beschichtung mit OcTMS-funktionalisierten Partikeln sind einige Inhomogenitäten sichtbar (rote Pfeile). Dabei könnte es sich um Lufteinschlüsse oder Lösungsmiteinschlüsse in der Probe handeln. Alle übrigen Beschichtungen sehen homogen aus. Aus den REM-Aufnahmen können die Schichtdicken mit Hilfe des Programms Image J ermittelt werden. Die so erhaltenen Schichtdicken sind in Tabelle 7-4 dargestellt.

Tabelle 7-4: Ermittelte Schichtdicken von Beschichtungen mit unfunktionalisierten und funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln.

Probe	Schichtdicke / μm
Al ₂ O ₃	413
OcTMS	252
SETMS	327
APTMS	311

Die ermittelten Schichtdicken liegen hier alle im Bereich zwischen 250 und 420 μm . Obwohl die Nassschichten alle mit einem Universalraketel und einem automatischen Filmziehergerät unter konstanten Bedingungen hergestellt wurden, ergeben sich Abweichungen in den ausgehärteten Schichten. Zwar können mit diesem Verfahren Nassbeschichtungen mit gleichmäßiger Filmdicke hergestellt werden, aber das Aushärteverhalten und der Matrixschrumpf der verschiedenen Beschichtungen können variieren und so Schwankungen in den Filmdicken erzeugen.

Zur Beurteilung einer homogenen Verteilung der Aluminiumoxid-Nanopartikel in den untersuchten Beschichtungen wurden EDX-Spektren von jedem Querschnitt in jeweils drei Bereichen aufgenommen. Dabei wurde pro Probe ein Bereich in der Nähe der Oberseite, ein Bereich in der Mitte und ein Bereich in der Nähe der Unterseite der Beschichtung analysiert. Schematisch ist dies zusammen mit einer REM-Aufnahme der SETMS-Schicht nach Aufnahme der EDX-Spektren in Abbildung 7-4 und Abbildung 7-5 gezeigt.

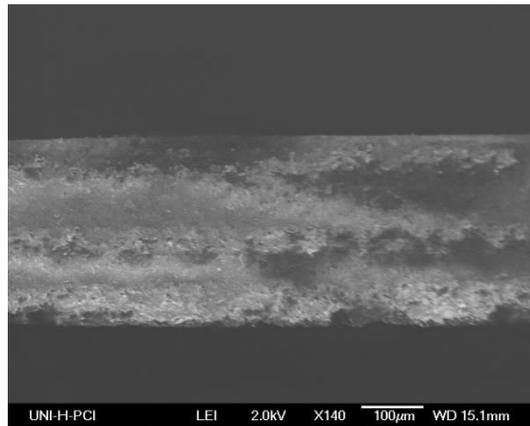


Abbildung 7-4: REM-Aufnahme (REM-PCI) der Beschichtung mit SETMS-modifizierten Partikeln nach der EDX-Analyse.

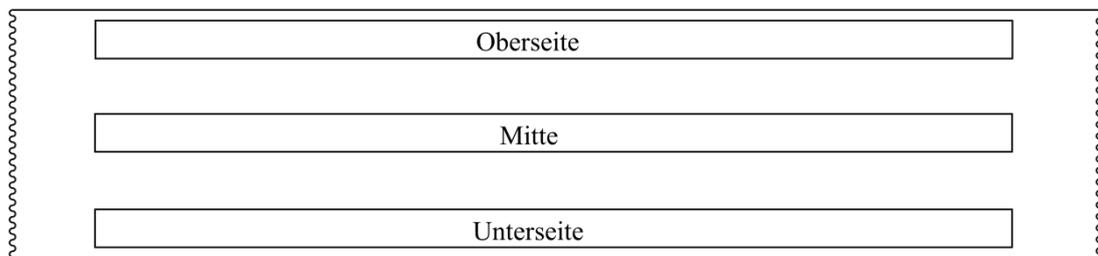


Abbildung 7-5: Schematische Darstellung der mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiche.

Die Durchführung eines Element-Mappings eignet sich hier nicht, da aufgrund der starken Zerstörung des Polymers unter Einfluss des Elektronenstrahls die Verteilung der Partikel nicht genau abgebildet werden kann.

Die gemessenen EDX-Spektren der Proben sind in Abbildung 7-6 dargestellt. Eine Zuordnung der beobachteten Peaks zu den dazugehörigen Elementen ist in Tabelle 7-5 gegeben.

7 Nanokompositbeschichtungen mit funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln

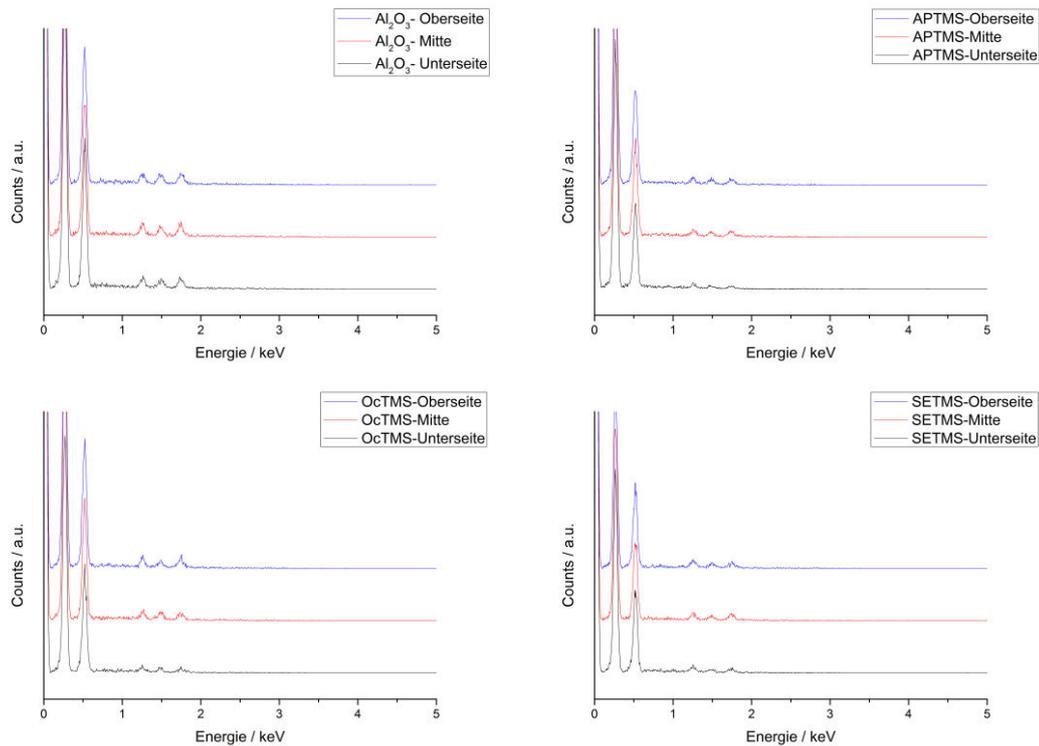


Abbildung 7-6: EDX-Spektren der Querschnitte der Beschichtungen.

Tabelle 7-5: Zuordnung der beobachteten Peaks zu den dazugehörigen Elementen.

Linie	Energie ^[118] / keV
C-K α	0,277
O-K α	0,525
Mg-K α	1,253
Al-K α	1,486
Si-K α	1,739

Neben starken Signalen für die Elemente Kohlenstoff und Sauerstoff, die dem Polymersystem zuzuordnen sind, sind außerdem noch Signale dreier weiterer Elemente in geringerer Intensität zu beobachten. Das Al-Signal ist auf die enthaltenen Aluminiumoxid-Nanopartikel zurückzuführen. Die Mg- und Si-Signale können hier nicht exakt zu einem Bestandteil der Beschichtungen zugeordnet werden, da für die Herstellung der Beschichtungsformulierungen Stabilisatoren eingesetzt wurden, deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist. Daher ist es

wahrscheinlich, dass die beiden Signale für Mg und Si durch Bestandteile dieser Beschichtungsformulierung entstehen.

In allen vier Proben ist das Signal für Al an den jeweils drei untersuchten Stellen der Probe zu beobachten. Die Intensität des Al-Signals ist innerhalb einer Probe an der Oberseite, in der Mitte und an der Unterseite ungefähr gleich stark. Es kann also in allen vier betrachteten Fällen davon ausgegangen werden, dass die Aluminiumoxid-Nanopartikel über die gesamte Probe gleichmäßig verteilt sind. Somit befinden sich auch Partikel an der Oberfläche, die der Beschichtung *Easy-to-clean*-Eigenschaften bei geeigneter Funktionalisierung verleihen können.

Während der Lebensdauer z.B. eines mit einer solchen Beschichtung versehenen Waschbeckens findet zwangsläufig eine Abnutzung durch den alltäglichen Gebrauch statt. Hierbei erfolgt möglicherweise die Freisetzung von Nanopartikeln oder Partikelagglomeraten in das Abwasser und somit in die Umwelt. Dies ist als problematisch anzusehen, da bisher nicht geklärt ist, welche langfristigen Auswirkungen dabei auf Umwelt und andere Organismen entstehen können. Dennoch werden die Partikel vermutlich nicht als Nanopartikel freigesetzt, sondern, auch aufgrund der kovalenten Anbindung zwischen Partikel, Kupplungsreagenz und Polymer, in Form mikrometergroßer Partikel.

Da die Nanopartikel homogen in der Schicht verteilt sind, ist es denkbar, dass sich ein an der Oberfläche vorhandener *Easy-to-clean*-Effekt durch Abnutzungseffekte nicht abschwächt, da ständig eine frische Oberfläche erzeugt wird.

Die in diesem Kapitel dargelegten Ergebnisse zeigen, dass Nanokompositbeschichtungen unter Verwendung reiner und verschieden funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel erfolgreich hergestellt werden konnten. Die Beschichtungen zeigen je nach Funktionalisierung höhere Kontaktwinkel als eine Beschichtung, die unfunktionalisierte Partikel enthält, was auf die verschiedenen organischen Reste zurückzuführen ist. Die mechanisch beständigen Schichten weisen zudem eine homogene Verteilung der Partikel in der Schicht auf.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde im Rahmen eines Teilprojektes des Innovationsverbundes NANOKOMP „Nanostrukturierte Kompositmaterialien – von der Entwicklung in die Produktion und Anwendung“ die Funktionalisierung kommerziell erhältlicher Aluminiumoxid-Nanopartikel für Anwendungen in Nanokompositbeschichtungen untersucht. Funktionalisierte Partikel sollten dabei einerseits eine gute Kompatibilität mit der verwendeten Harzmatrix aufweisen. Andererseits sollten sie an der Oberfläche der Beschichtung zu einem *Easy-to-clean*-Effekt beitragen.

Die Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit verschiedenen Trimethoxysilanen wurde zunächst durchgeführt. Als organische Reste kamen dabei einerseits polymerisierbare Gruppen (terminale Alkene, darunter Vinyl-, Allyl- und Octenyl-Gruppen) und reaktive Gruppen (wie z.B. Aminopropyl-Gruppen) zum Einsatz. Andererseits wurde ein Octyl-Silan verwendet, das hydrophobe Eigenschaften aufweist und somit zu einem *Easy-to-clean*-Effekt in einer Beschichtung beitragen kann. Eine chemische Ähnlichkeit zu dem in den Beschichtungen eingesetzten Lösungsmittel Styrol hat ein Styrylethyl-Silan. Die Funktionalisierung der Partikel wurde in Toluol und Ethanol (bei Ethanol technisch, absolut oder mit Zugabe von Wasser) durchgeführt.

Grundsätzlich war der Kohlenstoffmassenanteil der Proben nach der Funktionalisierung größer als der der reinen Partikel. Während letztere keinen Kohlenstoff enthalten, lag er bei modifizierten Proben im Bereich von ca. 1 bis 5 Gew.%. Der Kohlenstoffmassenanteil hängt im Wesentlichen von der Kettenlänge des organischen Restes des Silans und vom verwendeten Lösungsmittel ab. Je länger die Kettenlänge ist, desto höher ist auch der Kohlenstoffmassenanteil. Auch sterische Effekte und der Wasseranteil des verwendeten Lösungsmittels bzw. -systems beeinflussen den Kohlenstoffmassenanteil nach der Funktionalisierung. Die aus dem Kohlenstoffmassenanteil errechnete Oberflächenbelegung der Partikel gibt Auskunft darüber, wie viele Silan-Moleküle pro nm² an der Oberfläche anbinden. Im Regelfall waren dies zwei bis drei Silan-Moleküle, die pro nm² angebunden wurden, bzw. vier bis fünf im Falle der Amino-modifizierten Partikel.

Für die verschiedenen funktionellen Gruppen konnten jeweils charakteristische IR-Schwingungen nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten beim Styrylethyl-Rest für

die unpolaren Bindungen RAMAN-Schwingungen nachgewiesen werden. Der Verlauf der TG-Kurven zeigte nach der Funktionalisierung einen anderen Verlauf bei den modifizierten Proben im Vergleich zu den reinen Partikeln. Bei funktionalisierten Partikeln wurde bis ca. 300 °C ein geringerer Massenverlust nachgewiesen, was auf eine verringerte Menge an adsorbiertem Wasser zurückzuführen ist. Der größere Massenverlust im Bereich zwischen 300 °C und 600 °C lässt sich auf die Verbrennung der organischen Reste zurückführen. Dies deutet auf eine stabile Anbindung der Silane an die Partikel hin.

Die Benetzbarkeit der modifizierten Partikel wurde in einem Gemisch aus Toluol und Wasser untersucht. Sie hängt ebenfalls von dem organischen Rest am Silan ab. Partikel mit hydrophoben Gruppen ließen sich mit Wasser nicht benetzen. Als spezielle Nachweise für die Aminofunktion und deren Reaktivität gilt ein positiver Ninhydrin-Test sowie ein höherer isoelektrischer Punkt (pH 10,7 bis 11,1) im Vergleich zu den unfunktionalisierten Partikeln (pH 9,4).

Die Kristallstruktur der Partikel ändert sich während der Funktionalisierung nicht, wie anhand von Röntgendiffraktometrie gezeigt werden konnte. Auch die spezifische Oberfläche und die Morphologie der Sekundärstrukturen bleiben erhalten.

Zwei Methoden zur Vordispersierung der Partikel vor der eigentlichen Funktionalisierung wurden weiterhin getestet, um Partikelagglomerate zu zerkleinern. In einer Versuchsreihe wurden die Partikel am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig in einer Korbmühle in technischem Ethanol bei pH 5 suspendiert (pH-Einstellung mit Salpetersäure). Die Funktionalisierungen mit Amino- und Styrylethylsilan wurden dann erfolgreich in Hannover durchgeführt, was sich anhand des gestiegenen Kohlenstoffmassenanteils, der typischen IR-Banden und den TG-Messungen zeigte. Allerdings zeigen die IR-Spektren noch eine weitere Bande, die sich auf N – O-Schwingungen im Nitrat zurückführen lässt. Dieses lagert sich daher vermutlich ebenfalls an der Partikeloberfläche an. Zudem agglomerierten die funktionalisierten Partikel so stark, dass sie sich bei der Weiterverarbeitung zu einer beschichtungsfähigen Suspension nicht mehr redispersieren ließen. In einer weiteren Versuchsreihe wurden die reinen Partikel dann direkt vor der Funktionalisierung mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode in einem Ethanol : Wasser-Gemisch (95 : 5) suspendiert. Die anschließenden

Funktionalisierungen dieser Partikel mit Amino-, Octyl- und Styrylethyltrimethoxysilan waren ebenfalls erfolgreich. DLS-Messungen von dispergierten Partikeln ohne Funktionalisierung zeigten kleinere Agglomeratgrößen nach Vordispersierung der Partikel mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode im Vergleich zur Dispersierung im Ultraschallbad. Daher wurden die mit Hilfe der Ultraschallsonotrode vordispersierten und anschließend funktionalisierten Partikel für die Herstellung von Beschichtungen ausgewählt.

Zusätzlich zur Verwendung von Trialkoxysilanen zur Anbindung an die Aluminiumoxid-Nanopartikel wurden zwei Monoalkoxysilane (Dimethylethoxyvinylsilan (DMEVS) und Octyldimethylmethoxysilan (ODMMS)) mit jeweils nur einer hydrolysierbaren Gruppe pro Molekül eingesetzt. Auf diese Weise sollten sich dünnere, definiertere Schichten bzw. nur Monolagen an der Partikeloberfläche bilden, da eine weitere Vernetzung der Silane an der Oberfläche aufgrund fehlender weiterer hydrolysierbarer Gruppen nicht möglich ist. Die Modifizierung wurde jeweils in Toluol und technischem Ethanol durchgeführt. Auch die Konzentration der Monoalkoxysilane wurde variiert. Es konnte dabei keine Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration von dem resultierenden Kohlenstoffmassenanteil beobachtet werden. In allen Fällen betrug der Kohlenstoffmassenanteil der modifizierten Proben unter 1 Gew.%. Zudem konnten die angebondenen funktionellen Gruppen nicht mittels IR-Spektroskopie oder Thermogravimetrie nachgewiesen werden. Daher war eine Funktionalisierung der Partikel mit den Monoalkoxysilanen nicht erfolgreich. Aufgrund der hohen Kosten für diese Silane ist eine Übertragung der Funktionalisierung in einen industriellen Maßstab zudem wenig aussichtsreich.

Die erzielten Resultate bei der Funktionalisierung der Partikel öffnen weitere Optionen zur Optimierung der Funktionalisierungsstrategie. Die Funktionalisierung von Partikeln mittels nasschemischer Verfahren erfordert immer auch die Prozessierung großer Mengen Lösungsmittel. Dies belastet die Umwelt, da eine Entsorgung anfällt. Als Alternative könnte das Lösungsmittel auch nach einer Aufreinigung wiederverwendet werden. Gasphasenabscheidungsverfahren zur Funktionalisierung der Partikel könnten hier z.B. Abhilfe schaffen.

Die Anbindung von Fluorpolymeren oder langkettigen Fluoralkylsilanen stellt ebenfalls eine Option dar. Diese wurden bei KOCKMANN *et al.* bereits verwendet und zeigten dort eine Verbesserung der Beschichtungseigenschaften hinsichtlich mechanischer Beständigkeit. Außerdem wurde von KOCKMANN *et al.* vor allem eine Steigerung der Hydrophobizität der Oberfläche festgestellt. Allerdings ist der große Nachteil dieser Verbindungen die Umweltbelastung durch die schwer abbaubaren fluororganischen Verbindungen. Außerdem sind Fluoralkylsilane vergleichsweise teuer.

Eine andere Möglichkeit stellt die *in situ*-Funktionalisierung der Partikel dar. Hierbei werden die Silane als Funktionalisierungsgenzien direkt während der Dispergierung der Partikel zugesetzt. HURKES *et al.* untersuchten bereits grenzflächenaktive Stoffe auf Silanol-Basis.^[119] In einer Beschichtungssuspension könnte das Silan daher auch als Additiv oder grenzflächenaktiver Stoff dienen. Ein Problem bei dieser Herangehensweise könnte allerdings eine gleichzeitige Silanisierung der Wände der Dispergiergeräte darstellen und die sich anschließende aufwändige Reinigung der Geräte. Auch das Fließverhalten der Dispersion wird möglicherweise durch die Silane beeinflusst. Daher wäre hier vorab zu testen, inwieweit dies der Fall ist. Gegebenenfalls ist auch eine Anpassung der Dispergierzusätze durchzuführen.

Nach der Funktionalisierung der Partikel schloss sich die Weiterverarbeitung zu beschichtungsfähigen Suspensionen und die Anfertigung und Charakterisierung von Beschichtungen an. Unter Verwendung unfunktionalisierter und verschieden funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel konnten am Institut für Partikeltechnik der Technischen Universität Braunschweig Nanokompositbeschichtungen erfolgreich hergestellt werden. Dabei wurden die funktionalisierten Partikel zunächst in Monostyrol dispergiert und dann mit einem styrolhaltigen Vinylesterharz zu einer beschichtungsfähigen Suspension formuliert. Anschließend wurde diese auf eine Trägerfolie aufgerakelt, ausgehärtet und wieder entfernt. Die erhaltenen Schichten wiesen optisch bei Betrachtung mit bloßem Auge keine Inhomogenitäten wie z.B. Erhebungen oder Lufteinschlüsse auf. Die Farbe der Beschichtungen erschien dunkler, wenn hydrophile Partikel eingesetzt wurden. Mechanische Untersuchungen der Schichten zeigten eine gute Abriebbeständigkeit und Kratzfestigkeit. Die Benetzbarkeit der Oberflächen als indirekte Methode zur

Beurteilung der Eignung als *Easy-to-clean*-Beschichtung wurde mittels statischer Kontaktwinkelmessungen untersucht. Die gemessenen Kontaktwinkel lagen dabei im Bereich von 73° bis 81°. Den kleinsten Kontaktwinkel zeigte die Beschichtung, die unfunktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel enthielt. Alle Beschichtungen, die funktionalisierte Partikel enthielten, wiesen höhere Kontaktwinkel auf. Dies ist auf die Verwendung von funktionalisierten Partikeln mit hydrophoben Resten zurückzuführen. Innerhalb der Beschichtung waren die funktionalisierten bzw. unfunktionalisierten Partikel gleichmäßig verteilt, wie mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie untersucht wurde. Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten keine Inhomogenitäten. Der Anteil der an der Oberfläche der Beschichtung befindlichen Partikel kann daher zu einem *Easy-to-clean*-Effekt beitragen. Zusätzlich lässt sich damit durch die Partikelfunktionalisierung die Benetzbarkeit der Oberfläche anpassen und für den jeweiligen Einsatzzweck optimieren.

Anhand dieser Ergebnisse ergeben sich einige Möglichkeiten zur weiteren Verbesserung des Beschichtungsvorgangs bzw. der Eigenschaften der Beschichtung. Ein sich an die Beschichtung anschließender Polierschritt könnte sich z.B. dazu eignen, weitere funktionalisierte Partikel an der Oberfläche freizulegen und so den *Easy-to-clean*-Effekt zu verstärken. Außerdem würde durch eine alltägliche Abnutzung der Oberfläche, wie es beispielsweise bei einem Waschbecken der Fall wäre, der *Easy-to-clean*-Effekt nicht abgeschwächt. Dadurch bliebe die Qualität der Oberfläche über einen längeren Zeitraum gleichbleibend hoch oder wird durch die Freilegung der Partikel sogar weiter verstärkt. Problematisch ist hierbei jedoch der Eintrag von Partikeln durch eine Abnutzung der Oberfläche in die Kanalisation und folglich auch in die Umwelt. Dies kann zurzeit noch nicht umfassend beurteilt werden, da viele Studien zur Einwirkung von Nanopartikeln auf Mensch und Umwelt erst seit einigen Jahren entwickelt werden und Langzeitwirkungen gegenwärtig noch nicht absehbar sind.^[19,20] Weitere Untersuchungen sind daher auf diesem Gebiet zwingend notwendig. Es kann zusätzlich zweckmäßig sein, in eine Beschichtung zwei verschieden funktionalisierte Partikelarten einzubringen. Dabei könnte eine Partikelart für die Anknüpfung an die Matrix sorgen und die andere zu

einem *Easy-to-clean*-Effekt beitragen. Hier ist außerdem zu prüfen, ob beide Partikelarten sich auch gleich gut dispergieren lassen.

Die leichte Reinigbarkeit der Oberfläche wurde hier indirekt über die mechanische Beständigkeit und die Benetzbarkeit untersucht. Eine weitere Möglichkeit zur Beurteilung des Anschmutzverhaltens und der Reinigbarkeit der Beschichtung ist die Auftragung einer definierten Schmutzschicht (z.B. Kalk, schwarzer Tee, Seife) mit anschließender Untersuchung der Güte des Reinigungseffektes mit chemischen oder mechanischen Methoden. Die Simulation einer Reinigung mit einer bestimmten mechanischen Kraft durch beispielsweise einen Schwamm nach entsprechender Einwirkzeit des Schmutzes kann dann für eine Beurteilung des Effektes dienen. Bisher gibt es zur Beurteilung eines *Easy-to-clean*-Effektes keine gängigen Standardmethoden zur Charakterisierung. Die Entwicklung von standardisierten Testmethoden für verschiedene Oberflächen in der Zukunft ist daher unbedingt notwendig.^[120] Dies gilt nicht nur für die Beurteilung eines *Easy-to-clean*-Effektes, sondern auch zur Beurteilung der bereits angesprochenen Auswirkungen von Nanopartikeln auf Mensch und Umwelt.

Für die Herstellung von Nanokompositmaterialien mit bestimmten Eigenschaften, die von der Anwendung abhängen, ist es von großer Bedeutung, möglichst alle Verarbeitungsschritte entlang einer Prozesskette zu beachten und ggf. anzupassen. Die in dieser Arbeit aufgezeigten Möglichkeiten zur Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln als ein Schritt entlang einer Prozesskette hin zu einer Beschichtung mit *Easy-to-clean*-Eigenschaften bieten hierzu einen sinnvollen Ansatzpunkt.

9 Literaturverzeichnis

- [1] G. Kickelbick, Ed., *Hybrid Materials - Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [2] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 83–114.
- [3] M. F. Ashby, Y. J. M. Bréchet, *Acta Mater.* **2003**, 51, 5801–5821.
- [4] P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 511–525.
- [5] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Beschichtungsstoffe - Begriffe*, **2015**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (DIN EN ISO 4618).
- [6] C. Deschamps, L. Bemert, H. Gibbs, M. Groteklaes, *Farbe und Lack* **2013**, 119, 15–19.
- [7] S. Giessler, E. Just, R. Störger, *Thin Solid Films* **2006**, 502, 252–256.
- [8] T. Brock, S. Millow, Schmutzabweisende Oberflächen, in *Römpp Enzyklopädie Online*, Georg Thieme Verlag, **2009**.
- [9] S. Sepeur, *Nanotechnologie - Grundlagen und Anwendungen*, Vincentz Network, Hannover, **2008**.
- [10] V. Stenzel, N. Rehfeld, *Functional Coatings*, Vincentz Network, Hannover, **2011**.
- [11] Umweltbundesamt, *Einsatz von Nanomaterialien in Beschichtungen*, Dessau-Roßlau, **2014**.
- [12] C. G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, 91, 1529–1598.
- [13] B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y. R. De Miguel, L. Bergström, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2013**, 14, 1–23.
- [14] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, **1991**.
- [15] E. P. Plueddemann, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1991**, 5, 261–277.
- [16] K. L. Mittal, *Silanes and other Coupling Agents*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **2007**.
- [17] Gelest Inc., *Silane Coupling Agents*, Morrisville, Karlsruhe, **2006**.

- [18] Gelest Inc., *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*, Morrisville, Karlsruhe, **2006**.
- [19] H. F. Krug, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12304–12319.
- [20] S. Feil, *Chem. Unserer Zeit* **2015**, *49*, 144–145.
- [21] H. F. Krug, O. Wollersheim, Nanopartikel, *Römpp Enzyklopädie Online* **2011**.
- [22] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [23] E. Wagner, H. Brünner, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 744–750.
- [24] Evonik Industries, *AEROSIL - Pyrogene Kieselsäure, Technical Overview*, **2015**.
- [25] G. W. Kabalka, R. M. Pagni, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7999–8065.
- [26] J. B. Peri, R. B. Hannan, *J. Phys. Chem.* **1960**, *64*, 1526–1530.
- [27] S. Goldberg, J. A. Davis, J. D. Hem, in *The Environmental Chemistry of Aluminum* (Ed.: G. Sposito), Lewis Publishers, Boca Raton, New York, London, Tokyo, **1996**.
- [28] S. P. Pujari, L. Scheres, A. T. M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6438–6474.
- [29] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 495.
- [30] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007–1022.
- [31] W. Knoll, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 137–143.
- [32] B. F. Embs, D. Funhoff, A. Laschewsky, U. Licht, H. Ohst, W. Prass, H. Ringsdorf, G. Wegner, R. Wehrmann, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 25–31.
- [33] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304.
- [34] Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *137*, 1–39.
- [35] T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5697–5700.
- [36] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92–98.
- [37] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8050–8055.

- [38] V. Szczepanski, I. Vlassiouk, S. Smirnov, *J. Membr. Sci.* **2006**, *281*, 587–591.
- [39] G. L. Witucki, *J. Coat. Technol.* **1993**, *65*, 57–60.
- [40] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127–149.
- [41] M.-C. Brochier Salon, M. Bardet, M. N. Belgacem, *Silicon Chem.* **2008**, *3*, 335–350.
- [42] M.-C. Brochier Salon, P.-A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, *Colloids Surf., A* **2008**, *312*, 83–91.
- [43] M.-C. Brochier Salon, M. N. Belgacem, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2011**, *186*, 240–254.
- [44] O. Paquet, M.-C. Brochier Salon, E. Zeno, M. N. Belgacem, *Mater. Sci. Eng., C* **2012**, *32*, 487–493.
- [45] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, *3*, 316–318.
- [46] N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *28*, 217–232.
- [47] P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.* **1996**, *19*, 2723–2752.
- [48] J. P. Blitz, R. S. Murthy, D. E. Leyden, *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *126*, 387–392.
- [49] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [50] M. Abboud, M. Turner, E. Duguet, M. Fontanille, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 1527–1532.
- [51] S. Gupta, P. C. Ramamurthy, G. Madras, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 6585–6593.
- [52] S. Gupta, P. C. Ramamurthy, G. Madras, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 221–228.
- [53] P. Nordell, S. Nawaz, B. Azhdar, H. Hillborg, U. W. Gedde, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 975–983.
- [54] M. Z. Rong, Q. L. Ji, M. Q. Zhang, K. Friedrich, *Eur. Polym. J.* **2002**, *38*, 1573–1582.

- [55] Z. Guo, T. Pereira, O. Choi, Y. Wang, H. T. Hahn, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2800–2808.
- [56] J. Nawrocki, C. Dunlap, J. Li, J. Zhao, C. V. McNeff, A. McCormick, P. W. Carr, *J. Chromatogr. A* **2004**, *1028*, 31–62.
- [57] J. J. Pesek, H.-D. Lin, *Chromatographia* **1989**, *28*, 565–568.
- [58] J. J. Pesek, M. T. Matyska, *J. Chromatogr. A* **2002**, *952*, 1–11.
- [59] J. H. Knox, A. Pryde, *J. Chromatogr.* **1975**, *112*, 171–188.
- [60] C. Laurent, H. A. H. Billiet, L. de Galan, *Chromatographia* **1983**, *17*, 253–258.
- [61] T. Furukawa, N. K. Eib, K. L. Mittal, H. R. Anderson Jr., *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *96*, 322–338.
- [62] T. Furukawa, N. K. Eib, K. L. Mittal, H. R. Anderson, *Surf. Interface Anal.* **1982**, *4*, 240–244.
- [63] F. J. Boerio, R. G. Dillingham, R. C. Bozian, in *Proc. 39th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute*, The Society of the Plastics Industry, **1984**, Session 4–A.
- [64] S. Naviroj, J. L. Koenig, H. Ishida, *J. Adhesion* **1985**, *18*, 93–110.
- [65] A. A. Pashchenko, V. A. Sviderskii, V. V. Tkack, *UKR Khim. ZH.* **1983**, *49*, 20 (in Russisch).
- [66] A. A. Parker, P. L. Kolek, *J. Adhesion* **2000**, *73*, 197–214.
- [67] L. D. Landau, V. G. Levich, *Acta Physicochim. URSS* **1942**, *17*, 42–54.
- [68] C. Schilde, I. Kampen, A. Kwade, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 3518–3527.
- [69] C. Schilde, C. Mages-Sauter, A. Kwade, H. P. Schuchmann, *Powder Technol.* **2011**, *207*, 353–361.
- [70] C. Schilde, S. Beinert, A. Kwade, *Chem. Eng. Sci.* **2011**, *66*, 4943–4952.
- [71] Quantachrome GmbH & Co. KG, “TURBISCAN-Prinzip: Stabilität von Dispersionen in Originalkonzentration,” can be found under www.quantachrome.de/4126--/de/messmethoden/TURBISCAN-Prinzip/TURBISCAN-Prinzip.html, **2015**.

- [72] Materialien der Firma Büfa Gelcoat, *Chemie der ungesättigten Polyesterharze*, BÜFA Gelcoat GmbH & Co. KG, Rastede, Deutschland, **2012**.
- [73] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1999**, *81*, 167–249.
- [74] J. L. Ihrig, D. Y. F. Lai, *J. Chem. Educ.* **1957**, *34*, 196–198.
- [75] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1805**, *95*, 65–87.
- [76] Taber Industries, “Taber Abraser (Abrader),” can be found under www.taberindustries.com/taber-rotary-abraser, **2015**.
- [77] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Sanitärausstattungsgegenstände - Waschbecken - Funktionsanforderungen und Prüfverfahren*, **2014**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (DIN EN 14688).
- [78] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Beschichtungsstoffe - Bestimmung der Härte von Beschichtungen durch Testen mit Bleistiften*, **2013**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (DIN EN ISO 15184).
- [79] I. P. Parkin, R. G. Palgrave, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1689–1695.
- [80] M. Piispanen, T. Kronberg, S. Areva, P. Joe, L. Hupa, *Adv. Sci. Technol.* **2010**, *66*, 150–155.
- [81] A. Solga, Z. Cerman, B. F. Striffler, M. Spaeth, W. Barthlott, *Bioinsp. Biomim.* **2007**, *2*, 126–134.
- [82] W. Barthlott, *Biol. Unserer Zeit* **1995**, *25*, 74–82.
- [83] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1–8.
- [84] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Biol. Unserer Zeit* **1998**, *28*, 314–321.
- [85] Z. Cerman, A. K. Stosch, W. Barthlott, *Biol. Unserer Zeit* **2004**, *34*, 290–296.
- [86] C. Neinhuis, F. Groß, L. Elfenthal, S. Blöß, R. Grau, M. Fleisch, D. W. Bahnemann, *Chem. Unserer Zeit* **2014**, *48*, 92–100.
- [87] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37–38.
- [88] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69–96.
- [89] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.

- [90] Eltra Elemental Analyzers, "Kohlenstoff / Schwefel Analysator CS-2000," can be found under www.eltra.com/de/produkte/chs-analysatoren/cs-2000/funktion-merkmale/, **2015**.
- [91] O. Bordelanne, M.-H. Delville, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 851–858.
- [92] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**.
- [93] M. Reichenbächer, J. Popp, *Strukturanalytik Organischer und Anorganischer Verbindungen*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2007**.
- [94] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1284–1301.
- [95] P. McFadyen, D. Fairhurst, in *Nanoceramics* (Ed.: R. Freer), British Ceramic Proceedings, **1993**, 1–8.
- [96] F. Meder, T. Daberkow, L. Treccani, M. Wilhelm, M. Schowalter, A. Rosenauer, L. Mädler, K. Rezwan, *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1221–1229.
- [97] B. Chu, in *Soft Matter Characterization* (Eds.: R. Borsali, R. Pecora), Springer Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**, 335–372.
- [98] W. I. Goldberg, *Am. J. Phys.* **1999**, *67*, 1152–1160.
- [99] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Bestimmung des pH-Wertes einer wäßrigen Suspension*, **1995**, Beuth Verlag GmbH, Berlin (EN ISO787-9).
- [100] S. Ruhemann, *J. Chem. Soc. Trans.* **1910**, *97*, 1438–1449.
- [101] S. P. Chandran, S. Hotha, B. L. V. Prasad, *Curr. Sci.* **2008**, *95*, 1327–1333.
- [102] M. Friedman, L. D. Williams, *Bioorg. Chem.* **1974**, *3*, 267–280.
- [103] M. Friedman, *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 385–406.
- [104] Evonik Industries, *Produktinformation*, **2012**.
- [105] T. H. Ballinger, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1694–1698.
- [106] J. C. Lavalley, M. Benaissa, G. Busca, V. Lorenzelli, *Appl. Catal.* **1986**, *24*, 249–255.
- [107] B. Arkles, *CHEMTECH* **1977**, *7*, 766–778.
- [108] S. Bertazzo, W. F. Zambuzzi, H. A. da Silva, C. V. Ferreira, C. A. Bertran, *Clin. Oral Impl. Res.* **2009**, *20*, 288–293.

- [109] M. I. F. Macedo, C. C. Osawa, C. A. Bertran, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2004**, *30*, 135–140.
- [110] D. A. Condirston, J. D. Laposa, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *63*, 466–477.
- [111] C. H. Choi, M. Kertesz, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3823–3831.
- [112] N. Brun, I. Youssef, M.-C. Chevrel, D. Chapron, C. Schrauwen, S. Hoppe, P. Bourson, A. Durand, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 909–915.
- [113] W. M. Sears, J. L. Hunt, J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1589–1598.
- [114] J. M. Granadino-Roldán, M. Fernández-Gómez, A. Navarro, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 255–262.
- [115] G. A. Parks, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 177–198.
- [116] N. Barth, J. Hesselbach, C. Schilde, A. Kwade, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 287–294.
- [117] J. Wolters, *Persönliches Gespräch*, **2015**.
- [118] “Energy Table for EDS Analysis,” can be found under <https://www.google.de/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad=rja&uact=8&ved=0CCQQFjAAahUKEwjTrpbi2rrHAhXLXRoKHZ6YArI&url=https://www.unamur.be/services/microscopie/sme-documents/Energy-20table-20for-20EDS-20analysis-1.pdf&ei=B2HXVZOPAsu7aZ6xipAL&usg=AFQjCNGMG04q-zbSAKThg4iKDJARktZrbg>, **2015**.
- [119] N. Hurkes, H. M. A. Ehmman, M. List, S. Spirk, M. Bussiek, F. Belaj, R. Pietschnig, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9330–9335.
- [120] B. X. Tian, T. Verho, R. H. A. Ras, *Science* **2016**, *352*, 142–143.

10 Anhang

10.1 Weitere Analyseergebnisse aus den Kapiteln 4 und 5

10.1.1 Zuordnung und Vergleich der IR-Banden (Kapitel 4)

Tabelle 10-1: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR- Schw. ^[52,92,93]	Al ₂ O ₃ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	2.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3448	3446	3476	3473
2800 - 3000	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	-	2932	2932	2930	2930
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2360	2353	2356	2360
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341	-	-	2342
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1634	1636	1634	1632
1567	$\delta(\text{N} - \text{H})$	-	1571	1569	1574	1567
1490	$\delta(\text{CH}_2)$	-	1493	1498	-	1494
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

Tabelle 10-2: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schw. ^[51,92,93]	Al ₂ O ₃ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	2.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3479	3448	3474	3449
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$	-	2800 - 3000	2800 - 3000	2800 - 3000	2800 - 3000
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2360	-	2361	2361
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341	-	2341	2342
1700 - 1750	$\nu(\text{C} = \text{O})$	-	1714	1704	1706	1705
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1643	1637	1636	1638
1370 - 1480	$\delta(\text{CH}_2)$	-	1456	1456	1457	1458
1370 - 1480	$\delta(\text{CH}_3)$	-	1408	1407	1409	1407
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1327	1327	1328	1327
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1303	1302	1305	1303
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	-	1207	1207	-
1050 - 1330	$\nu(\text{C} - \text{O})$	-	1179	1174	1183	1181
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

Tabelle 10-3: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H₂O und OcTMS(k)).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der IR-Schw. ^[51,92,93]	OcTMS(k) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	2.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3438	3463	3445	3463	3458
2965	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2960	2960	2962	2961	2960
2925	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2925	2924	2927	2926	2925
2855	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2856	2855	2857	2857	2855
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2360	2364	2360	2360
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2342	-	2342	2341
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1633	1648	1634	1636	1633
1430 - 1470	$\delta(\text{CH}_2)$	1468	1468	1469	1471	1468
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

Tabelle 10-4: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art d. IR- S. ^[51,92,93,110-114]	Al ₂ O ₃ $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	1.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	2.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3467	3444	3442	3452
3000 - 3100	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	3013 - 3092	3012 - 3093	3012 - 3093	3014 - 3092
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	-	2861 - 2968	2858 - 2968	2849 - 2974	2859 - 2970
2360	O = C = O	2357	2361	2361	-	2359
2340	O = C = O	-	2342	2342	-	2342
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1647	1630	1632	1631
1600 - 1602	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	1604	1606	-	1605
1575 - 1577	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	1511	1512	1513	1512
1494 - 1496	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	1486	1486	1486	1486
1449 - 1450	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	1449	1449	1447	1449
1407 - 1415	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	-	1407	1408	1408	1408
1181 - 1182	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	1187	1188	1188	1188
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

10.1.2 Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden (Kapitel 4)

Tabelle 10-5: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Art der RAMAN-Schw. ^[51,110-114]	1.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	2.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	3.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	4.) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
3060 - 3061	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	3059	3060	3057	3057
3009 - 3010	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	3013	3012	3011	3012
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	2800 - 3000	2800 - 3000	2800 - 3000	2800 - 3000
1630 - 1631	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Vinyl-	1633	1633	1632	1632
1600 - 1604	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	1607	1607	1606	1607
1411 - 1413	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1408	1408	1409	1407
1317	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1312	1310	1311	1312
		1241	1241	1239	1239
1203	$\nu(\text{C}_{\text{Aryl-}} - \text{C}_{\text{Vinyl-}})$	1203	1202	1202	1203
1180 - 1181	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1183	1182	1180	1183
999 - 1000	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1001	1000	1000	1000

10.1.3 IR-Spektren sowie Zuordnung und Vergleich der IR-Banden (Kapitel 5)

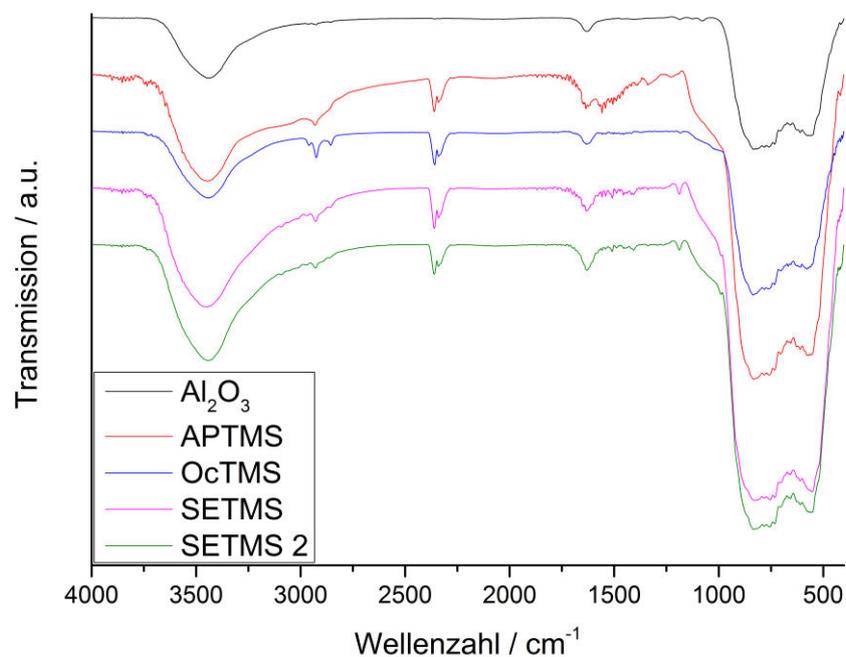


Abbildung 10-1: IR-Spektren von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O).

Tabelle 10-6: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Art der IR-Schw. [52,92,93,110- 114]	Al ₂ O ₃ / cm^{-1}	APTMS / cm^{-1}	OcTMS / cm^{-1}	SETMS / cm^{-1}	SETMS 2 / cm^{-1}
3100 - 3600	$\nu(\text{O} - \text{H})$	3442	3447	3439	3448	3444
3000 - 3100	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	-	-	3013 - 3092	3015 - 3094
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	-	s.u.	s.u.	2860 - 2970	2863 - 2974
2965	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	-	-	2960	-	-
2925	$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	-	2930	2925	-	-
2855	$\nu_s(\text{CH}_2)$	-	-	2856	-	-
2360	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	2357	2360	2359	2360	2362
2340	$\text{O} = \text{C} = \text{O}$	-	2341	2341	2341	2343
1640	$\delta(\text{O} - \text{H})$	1632	1636	1634	1635	1631
1400 - 1625	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	-	-	-	1457 - 1604	1450 - 1605
1567	$\delta(\text{N} - \text{H})$	-	1559	-	-	-
1407 - 1415	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	-	-	-	1407	1409
1181 - 1182	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	-	-	-	1188	1190
1000 - 1100	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	-	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100	1000 - 1100

10.1.4 RAMAN-Spektren sowie Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden (Kapitel 5)

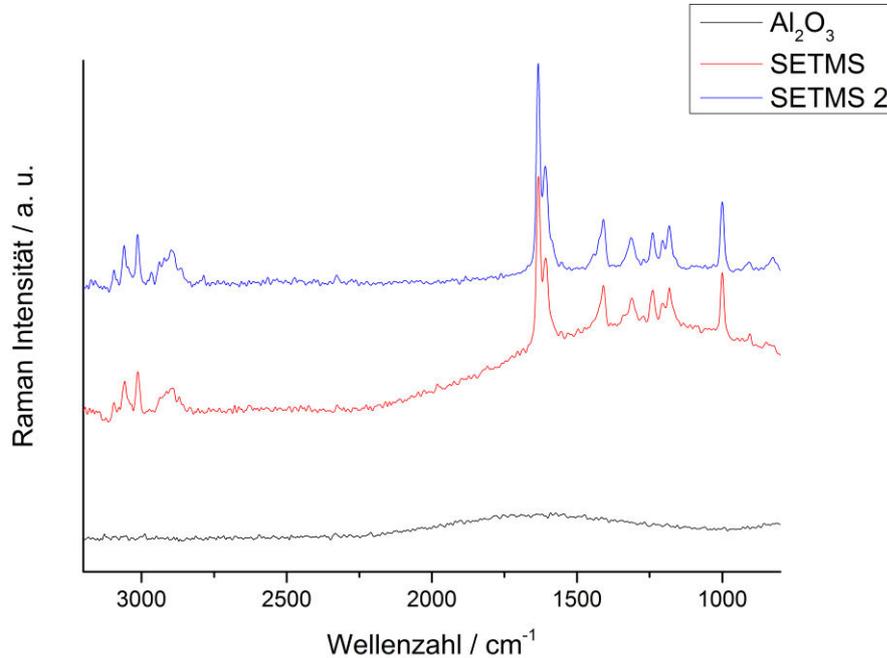


Abbildung 10-2: RAMAN-Spektren von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersion in abs. EtOH : H₂O).

Tabelle 10-7: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersion in abs. EtOH : H₂O).

Wellenzahl $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	Art der RAMAN-Schw. ^[51,110-114]	SETMS / cm^{-1}	SETMS 2 / cm^{-1}
3060 - 3061	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	3057	3059
3009 - 3010	$\nu(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	3012	3013
2800 - 3000	$\nu(\text{C} - \text{H})$ aliph.	2800 - 3000	2800 - 3000
1630 - 1631	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Vinyl-	1633	1634
1600 - 1604	$\nu(\text{C} = \text{C})$ Aryl-	1608	1609
1411 - 1413	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1409	1409
1317	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Vinyl-	1311	1313
-	-	1240	1240
1203	$\nu(\text{C}_{\text{Aryl}} - \text{C}_{\text{Vinyl}})$	1206	1206
1180 - 1181	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1182	1183
999 - 1000	$\delta(\text{C} - \text{H})$ Aryl-	1000	1000

10.1.5 Thermogravimetrie (Kapitel 5)

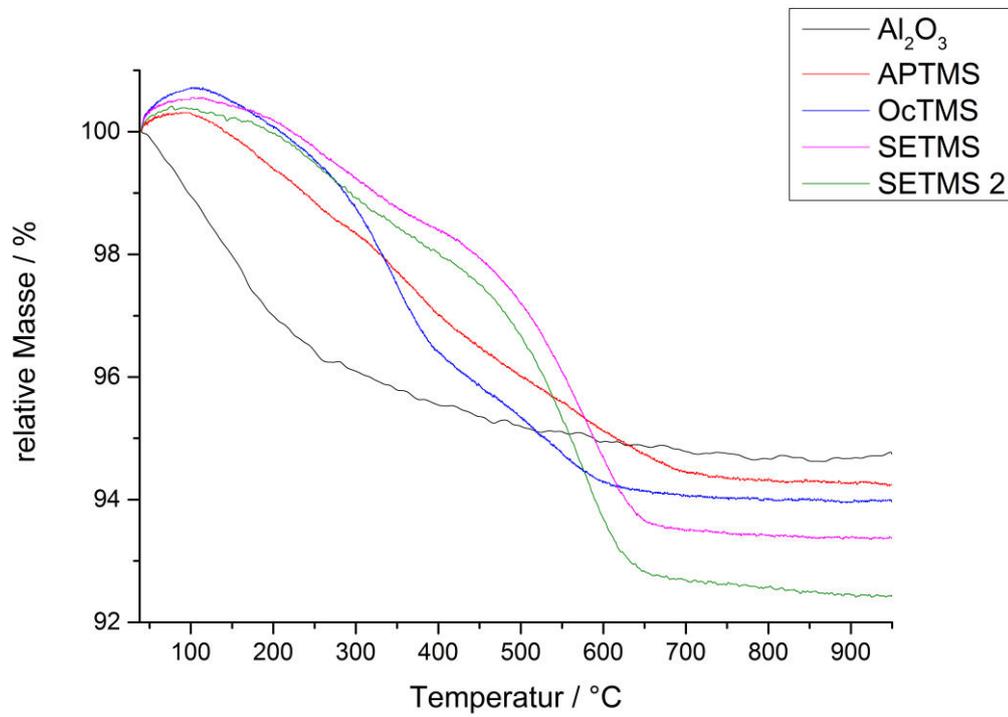


Abbildung 10-3: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O).

10.1.6 Zeta-Potenzial (Kapitel 5)

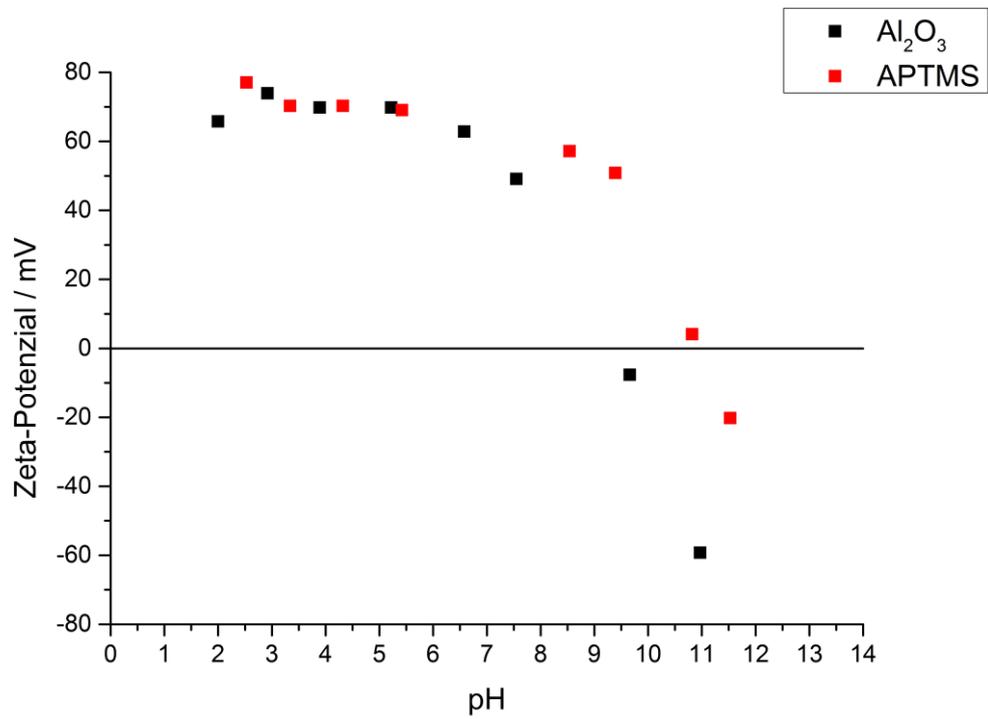


Abbildung 10-4: pH-Wert-abhängige Messung des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O).

10.2 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
ATMS	Allyltrimethoxysilan
APTMS	3-Aminopropyltrimethoxysilan
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , willkürliche Einheit
BET	BRUNAUER-EMMETT-TELLER
bidest.	bidestilliert
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
ca.	circa
cm	Zentimeter
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
d.h.	das heißt
DIN EN	Deutsches Institut für Normung, europäische Norm
DLS	dynamische Lichtstreuung
DMEVS	Dimethylethoxyvinylsilan
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
€	Euro
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
eq	Äquivalente
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , und andere
EtOH	Ethanol
g	Gramm
Gew.%	Gewichtsprozent
h	Stunde
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
IEP	isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot

JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
keV	Kiloelektronenvolt
Konz.	Konzentration
kV	Kilovolt
L	Liter
m	Meter
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MeOH	Methanol
min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
mV	Millivolt
nm	Nanometer
OcTMS	n-Octyltrimethoxysilan
OcTMS(k)	kommerziell modifiziert mit n-Octyltrimethoxysilan
ODMMS	Octyldimethylmethoxysilan
OTMS	Octenyltrimethoxysilan
PDF	Powder Diffraction File
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	Umdrehungen pro Minute
<i>SCA</i>	<i>Silane Coupling Agent</i>
Schw.	Schwingungen
SETMS	Styrylethyltrimethoxysilan
<i>t</i>	Zeit
<i>T</i>	Temperatur
Tab.	Tabelle
techn.	technisch
TG	Thermogravimetrie
Vol.%	Volumenprozent
vs.	versus
VTMO	Vinyltrimethoxysilan

w	Massenanteil
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>X-ray diffraction</i>)
z.B.	zum Beispiel
%	Prozent
δ	Deformationsschwingung
μm	Mikrometer
μmol	Mikromol
ν	Valenzschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν_{as}	asymmetrische Valenzschwingung
ν_s	symmetrische Valenzschwingung
vgl.	vergleiche

10.3 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Hersteller und Reinheit	CAS-Nr.
Aluminiumoxid-Nanopartikel	Evonik Industries, > 99,8 Gew.%	1344-28-1
Octyl-funktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel	Evonik Industries, > 95 Gew.% Al ₂ O ₃	713508-70-4
Vinyltrimethoxysilan	Evonik Industries	2768-02-7
Allyltrimethoxysilan	abcr Chemikalien, 97 %	2551-83-9
7-Octenyltrimethoxysilan	abcr Chemikalien, 95 %	52217-57-9
Styrylethyltrimethoxysilan	abcr Chemikalien, 92 %	134000-44-5
3-Methacryloxypropyl- trimethoxysilan	Evonik Industries	2530-85-0
n-Octyltrimethoxysilan	abcr Chemikalien, 97 %	3069-40-7
3-Aminopropyltrimethoxysilan	abcr Chemikalien, 96 %	13822-56-5
Dimethylethoxyvinylsilan	abcr Chemikalien, 97 %	5356-83-2
Octyldimethylmethoxysilan	abcr Chemikalien, 97 %	93804-29-6
techn. Ethanol	CG Chemikalien, > 93,7 %, max. 6,5 % H ₂ O, ca. 1 % MEK	64-17-5
abs. Ethanol	Fisher Scientific, > 99 %	64-17-5
Toluol	Appli Chem, p.A.	108-88-3
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	Merck	6674-22-2

10.4 Verwendete Analysengeräte

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Stoe, Stadi P, PSD, Cu-K α -Strahlung

30 mA, 40 kV, 5 - 75° 2 θ , Schrittweite 0.25°, Step 90 s

Software: Win X Pow

Bestimmung des Gesamtkohlenstoffmassenanteils

Eltra, CS 2000

Verbrennung von 30 - 60 mg Probe im Widerstandsofen bei 1350 °C im O₂-Strom, Dreifachbestimmung, daraus Mittelwertbildung, Kalibration mit CaCO₃-Standard 1,1 Gew.% C

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

REM-ACI: JEOL JSM-6610

Kathode: Wolfram-Haarnadel-Kathode

Beschleunigungsspannung: 5 kV

REM-PCI: JEOL JSM-6700F

Kathode: Feldemissions-Elektronenquelle

Kathodenspannung: 2 kV

Infrarot-Spektroskopie (IR)

Bruker, FT-IR Tensor 27

KBr-Pressling, Bereich 400 - 4000 cm⁻¹

Software: OPUS Version 5.0

RAMAN-Spektroskopie

Senterra Mikroskop

$\lambda = 532$ nm, 2 mW Laserleistung

Wellenlängenbereich: 70 - 4455 cm⁻¹, Auflösung: 9 - 15 cm⁻¹

Integrationszeit: 5 s, Co-Additionen: 10

Software: OPUS Version 5.0

Thermogravimetrie (TG/DSC)

Netzsch STA 409PC

Tiegel: DSC/TG pan Al₂O₃

Ofen: STD SiC

Träger: DSC/TG HIGH RG 2 TC

Temperaturbereich: 25 - 950 °C, Aufheizrate 10 K · min⁻¹, luftähnliches

Gemisch (Ar : O₂ im Verhältnis 80 : 20)

Software: Proteus Analysis Version 5.1.0

Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Autosorb-3B, Quantachrome

N₂-Adsorption

Ausheizen der Probe bei 100 °C für 24 h

Software: Autosorb Multistation 1.23

Bestimmung des Zeta-Potenzials

Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments

MPT-2, Multi-Purpose Titrator, Malvern Instruments

pH 2 - 12

Software: Zetasizer

Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS)

Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments

MPT-2, Multi-Purpose Titrator, Malvern Instruments

pH 2 - 12

Software: Zetasizer

10.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Wechselwirkungen in Hybridmaterialien und ihre relative Stärke. ^[1]	6
Abbildung 2-2: Verschiedene Möglichkeiten von anorganisch-organischen Hybridmaterialien. a.) Einbettung der Partikel in das organische Polymer, b.) <i>Interpenetrating Networks</i> (IPNs), c.) Einbindung der Partikel durch Bindung an das Polymergerüst, d.) kovalente Bindung zwischen anorganischem und organischem Netzwerk. ^[1,2]	8
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des AEROSIL-Verfahrens.	11
Abbildung 2-4: Unterscheidung zwischen Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten.	13
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung des <i>Grafting-from</i> -Verfahrens (M = Monomer, X = funktionelle Gruppe an der Substratoberfläche (z.B. Hydroxylgruppe)).	16
Abbildung 2-6: Schematische Darstellung des <i>Grafting-to</i> -Verfahrens (X = funktionelle Gruppe an der Substratoberfläche, Y = funktionelle Gruppe am Polymer).	16
Abbildung 2-7: Effizienz der Anbindung von Organosilanen an diverse Substrate (angelehnt an Lit. ^[28]).	18
Abbildung 2-8: Chemische Struktur eines Organosilans.	18
Abbildung 2-9: Reaktion einer anorganischen Oberfläche mit einem Monoalkoxysilan.	19
Abbildung 2-10: Mechanismus der Silanisierung einer anorganischen Oberfläche. ^[28]	20
Abbildung 2-11: Autokatalytischer Mechanismus der Anbindung von Aminosilanen an eine Oxidoberfläche. ^[46,47]	22
Abbildung 2-12: Mechanismus der Katalyse mit a.) primären oder sekundären Aminen und b.) mit tertiären Aminen. ^[46-48]	23
Abbildung 2-13: Schematische Darstellung von Beschichtungsverfahren: a.) Tauchbeschichtung, b.) Rotationsbeschichtung, c.) Sprühbeschichtung. ^[13]	26
Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Rakel- bzw. Filmziehverfahrens.	28
Abbildung 2-15: Stabilisierungsarten von Nanopartikeln. ^[13]	30

Abbildung 2-16: Chemische Struktur der Hauptkomponenten des ISO-NPG-Harzes (Isophthalsäure und Neopentylglykol) und des Monomers (Styrol).	31
Abbildung 2-17: Klassifizierung der Benetzbarkeit von Oberflächen anhand des Kontaktwinkels.	34
Abbildung 2-18: Darstellung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche unter Einbezug der Oberflächenspannungen nach der YOUNG'schen Gleichung.....	35
Abbildung 2-19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Lotus-Blattes ^[86] und abperlende Wassertropfen an einer mit der Fassadenfarbe Lotusan [®] gestrichenen Oberfläche. ^[81]	38
Abbildung 3-1: Reaktion von Amino-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln mit Wasser.	52
Abbildung 3-2: Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test.	53
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung einer Verteilung von hydrophoben und hydrophilen Partikeln in einem Lösungsmittelgemisch aus organischer und wässriger Phase.	55
Abbildung 4-1: REM-Aufnahmen der unfunktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel; oben: Partikel ohne Dispergierung (REM-ACI), unten: Partikel mit Dispergierung (REM-PCI).....	58
Abbildung 4-2: Cryo-TEM-Aufnahme der Aluminiumoxid-Nanopartikel aus Lit. ^[68]	58
Abbildung 4-3: Beispiele für Trimethoxysilane mit polymerisierbaren, ungesättigten bzw. reaktiven Gruppen.	59
Abbildung 4-4: Beispiele für Trimethoxysilane mit Gruppen, die einen <i>Easy-to-clean</i> -Effekt hervorrufen können.	60
Abbildung 4-5: Chemische Struktur von DBU.....	62
Abbildung 4-6: Ermittlung der benötigten Anzahl an Waschschritten zur Aufarbeitung der Partikel nach der Funktionalisierung anhand des Kohlenstoffmassenanteils.	64
Abbildung 4-7: Röntgendiffraktogramme der unfunktionalisierten und der MEMO-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel und Vergleiche mit der ICDD-Datenbank.	65

Abbildung 4-8: Kohlenstoffmassenanteil funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Anzahl der Kohlenstoffatome (Zahl in Klammern) des entsprechenden organischen Restes der verwendeten Trimethoxysilane (Funktionalisierung in techn. EtOH).	67
Abbildung 4-9: Kohlenstoffmassenanteil von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels....	68
Abbildung 4-10: Kohlenstoffmassenanteil OcTMS- und SETMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).	70
Abbildung 4-11: IR-Spektren von unmodifizierten, VTMO-, ATMS- und OTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH). 75	
Abbildung 4-12: IR-Spektren von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	77
Abbildung 4-13: IR-Spektren von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	79
Abbildung 4-14: IR-Spektren von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).....	80
Abbildung 4-15: IR-Spektren von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	82
Abbildung 4-16: RAMAN-Spektren von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).....	84
Abbildung 4-17: RAMAN-Spektren von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).....	85
Abbildung 4-18: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	86

Abbildung 4-19: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	88
Abbildung 4-20: Thermogravimetrische Untersuchungen von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).....	89
Abbildung 4-21: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	90
Abbildung 4-22: Test zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von verschiedenen funktionalisierten Partikeln (Funktionalisierung in abs. EtOH : H ₂ O) im Vergleich zu unfunktionalisierten Partikeln.....	91
Abbildung 4-23: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (oben links), MEMO- (oben rechts), OcTMS- (unten links) und SETMS- (unten rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).....	92
Abbildung 4-24: Nachweis von Aminogruppen mit dem Ninhydrin-Test: a.) unfunktionalisierte, b.) APTMS-funktionalisierte und c.) SETMS-funktionalisierte Aluminiumoxid-Nanopartikel.	95
Abbildung 4-25: pH-Wert-abhängige Messung des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).....	97
Abbildung 4-26: Unmodifizierte (a.) und APTMS-modifizierte Aluminiumoxid-Nanopartikel (b.) in wässriger Suspension bei verschiedenen pH-Werten.	98
Abbildung 5-1: Strategien der Funktionalisierung von Partikel-Agglomeraten. a.) Funktionalisierung gefolgt von Dispergierung im Rahmen einer Weiterverarbeitung, b.) Vordispergierung gefolgt von Funktionalisierung.	99
Abbildung 5-2: IR-Spektren von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).	102
Abbildung 5-3: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispergierung in techn. EtOH am iPAT).	104

Abbildung 5-4: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (links) und SETMS- (rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (Funktionalisierung nach Vordispersierung in techn. EtOH am iPAT).	105
Abbildung 5-5: REM-Aufnahmen (REM-ACI) von APTMS- (oben links), OcTMS- (oben rechts) und SETMS- (unten links) bzw. SETMS 2- (unten rechts) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).	109
Abbildung 6-1: IR-Spektren von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).	115
Abbildung 6-2: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).	117
Abbildung 7-1: Farbe der Beschichtungen mit unfunktionalisierten und funktionalisierten Partikeln. Als Referenz dient eine Beschichtung ohne Partikel. 121	
Abbildung 7-2: Graphische Darstellung des Kontaktwinkels von verschiedenen Beschichtungen.	123
Abbildung 7-3: Cross-Section-REM-Aufnahmen (REM-PCI) von Beschichtungen mit unfunktionalisierten und Styrylethyl- (SETMS-), Octyl- (OcTMS-) und Aminopropyl- (APTMS-) funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln.	125
Abbildung 7-4: REM-Aufnahme (REM-PCI) der Beschichtung mit SETMS-modifizierten Partikeln nach der EDX-Analyse.	127
Abbildung 7-5: Schematische Darstellung der mittels EDX-Analyse untersuchten Bereiche.	127
Abbildung 7-6: EDX-Spektren der Querschnitte der Beschichtungen.	128
Abbildung 10-1: IR-Spektren von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).	148
Abbildung 10-2: RAMAN-Spektren von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O)... 150	

Abbildung 10-3: Thermogravimetrische Untersuchungen von unmodifizierten, APTMS-, OctTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O)..... 151

Abbildung 10-4: pH-Wert-abhängige Messung des Zeta-Potentials von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H₂O)... 152

10.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Übersicht über Schichteigenschaften und mögliche Charakterisierungsmöglichkeiten.	32
Tabelle 4-1: Eigenschaften der Aluminiumoxid-Nanopartikel (Al_2O_3) und der kommerziell erhältlichen Octyl-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel (OcTMS(k)). ^[104]	57
Tabelle 4-2: Verwendete Trialkoxysilane mit chemischer Struktur und der jeweiligen Abkürzung (Preis abcr GmbH).	61
Tabelle 4-3: Volumen des verwendeten Ethanol- oder des Ethanol-Wasser-Gemisches.	63
Tabelle 4-4: Kohlenstoffmassenanteil von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels....	68
Tabelle 4-5: Volumenanteile von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln.	69
Tabelle 4-6: Kohlenstoffmassenanteil OctTMS- und SETMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).	71
Tabelle 4-7: Oberflächenbelegung funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Kettenlänge der verwendeten Trimethoxysilane (Funktionalisierung in techn. EtOH).	72
Tabelle 4-8: Oberflächenbelegung von verschiedenen funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels....	73
Tabelle 4-9: Oberflächenbelegung in Abhängigkeit der OctTMS- bzw. SETMS-Konzentration bei der Modifizierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).	73
Tabelle 4-10: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, VTMO-, ATMS- und OTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).	75
Tabelle 4-11: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	78

Tabelle 4-12: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	79
Tabelle 4-13: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln und OcTMS(k)).....	81
Tabelle 4-14: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	82
Tabelle 4-15: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	84
Tabelle 4-16: Größe der spezifischen Oberfläche von unmodifizierten und modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH). 94	
Tabelle 4-17: pH-Werte einer 1 gew.%igen Suspension von unfunktionalisierten und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln in Wasser.....	96
Tabelle 4-18: Isoelektrische Punkte (IEP) von Aluminiumoxid-Nanopartikeln und APTMS-funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln).	98
Tabelle 5-1: Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung von APTMS- und SETMS-funktionalisierten Partikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in techn. EtOH am iPAT).....	101
Tabelle 5-2: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, APTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in techn. EtOH am iPAT).	102
Tabelle 5-3: Konzentrationen der Trialkoxysilane bei der Funktionalisierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln nach Vordispersierung der Partikel mit Hilfe einer Ultraschallsonotrode in abs. EtOH : H ₂ O als Lösungsmittel.....	106
Tabelle 5-4: Mittlere Partikelgrößen bei verschiedenen Vordispersierungsmethoden.	107

Tabelle 5-5: Kohlenstoffmassenanteil und Oberflächenbelegung von APTMS-, OctTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).....	108
Tabelle 5-6: Größe der spezifischen Oberfläche von unmodifizierten, APTMS-, OctTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).....	110
Tabelle 6-1: Übersicht über die verwendeten Monoalkoxysilane (Preis abcr GmbH).	111
Tabelle 6-2: Variation der Monoalkoxysilan-Konzentration bei Experimenten zur Modifizierung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).....	113
Tabelle 6-3: Kohlenstoffmassenanteil von unmodifizierten, DMEVS- und ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in techn. EtOH).	113
Tabelle 6-4: Kohlenstoffmassenanteil DMEVS- und ODMMS-funktionalisierter Aluminiumoxid-Nanopartikel in Abhängigkeit von der verwendeten Silankonzentration (Funktionalisierung in techn. EtOH).	114
Tabelle 6-5: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und DMEVS- sowie ODMMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in Toluol und techn. EtOH).....	116
Tabelle 7-1: Übersicht über funktionalisierte Partikel mit den entsprechenden Trimethoxysilanen für die Herstellung von Beschichtungen.	118
Tabelle 7-2: Ergebnisse der Abrieb- und Kratztests.	122
Tabelle 7-3: Kontaktwinkel von verschiedenen Beschichtungen.	123
Tabelle 7-4: Ermittelte Schichtdicken von Beschichtungen mit unfunktionalisierten und funktionalisierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln.	126
Tabelle 7-5: Zuordnung der beobachteten Peaks zu den dazugehörigen Elementen.	128
Tabelle 10-1: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und APTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H ₂ O).....	143

Tabelle 10-2: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und MEMO-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H ₂ O).....	144
Tabelle 10-3: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von OcTMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H ₂ O und OcTMS(k)).....	145
Tabelle 10-4: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H ₂ O).....	146
Tabelle 10-5: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung in verschiedenen Lösungsmitteln: 1.) Toluol, 2.) techn. EtOH, 3.) abs. EtOH, 4.) abs. EtOH : H ₂ O).147	147
Tabelle 10-6: Zuordnung und Vergleich der IR-Banden von unmodifizierten, APTMS-, OcTMS- und SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).....	149
Tabelle 10-7: Zuordnung und Vergleich der RAMAN-Banden von SETMS-modifizierten Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Funktionalisierung nach Vordispersierung in abs. EtOH : H ₂ O).....	150

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Ann-Christin Möller
Geburtsdatum 18. Mai 1986
Geburtsort Bückeberg
Staatsangehörigkeit Deutsch

Tätigkeiten

seit 08/2016 Lehrkraft an der evangelischen IGS Wunstorf

Promotion

seit 07/2011 Promotion bei Prof. Dr. Michael Binnewies am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
Thema: „Modifizierung anorganischer Oberflächen für Anwendungen in nanostrukturierten Kompositmaterialien“

Studium

10/2005 – 05/2011 Chemie-Studium an der Leibniz Universität Hannover
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Michael Wark am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
Thema: „Pyrochloroxonitride als Photokatalysatoren“

09/2009 – 03/2010 Forschungspraktikum im Rahmen eines Erasmus-Aufenthaltes bei Prof. Dr. Christopher M. Dobson am Department of Chemistry der Cambridge University (UK)
Thema: “Investigating the role of dimers in A β toxicity using a *Drosophila* Model of Alzheimer's Disease”

Nebentätigkeiten

- 2008 Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover
- 2008, 2009, 2010 Studentische Hilfskraft am Institut für Zelluläre Chemie der Medizinischen Hochschule Hannover, Betreuung des Chemie-Praktikums für Mediziner

Schulbildung

- 08/1998 – 06/2005 Gymnasium Ernestinum Rinteln, Abschluss: Abitur

Sprachkenntnisse

- Englisch C1
Französisch B2

Tagungen und Beiträge

- 10/2014 Abschlusstreffen und Workshop des Innovationsverbundes NANOKOMP: „Nanostrukturierte Kompositmaterialien – von der Entwicklung in die Produktion und Anwendung“
Beitrag: Vortrag und Poster
- 10/2014 Institutskolloquium Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover
Beitrag: Vortrag
- 11/2013 6. Nano und Material Symposium Niedersachsen 2013
Beitrag: Poster (Co-Autor)
- 09/2013 16. Norddeutsches Doktorandenkolloquium in Bremen
Beitrag: Vortrag

- 08/2013 Wissenschaftliches Kolloquium der Institute für Anorganische
Chemie in Hirschegg, Österreich
Beitrag: Vortrag
- 08/2011 Wissenschaftliches Kolloquium der Institute für Anorganische
Chemie in Hirschegg, Österreich
Beitrag: Vortrag