

Einlagerung von Initiator-/Monomer-Molekülen in Kaolinit  
für eine polymergesteuerte Delamination  
zur Herstellung von Nanokompositen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe  
genehmigte  
DISSERTATION

von

Dipl.-Geol. Markus Hauser-Fuhlberg  
aus Schwenningen a. N.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Oktober 2004

Referent: Prof. Dr. R. Nüesch

Korreferent: Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss

Karlsruhe (2005)

## **I. Vorwort**

Die vorliegende Arbeit ist unter Anregung von Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch (Forschungszentrum Karlsruhe), und in Kooperation mit dem Kaolinproduzenten "Gebrüder Dorfner GmbH & CO Kaolin- und Kristallquarzsande-Werke KG" entstanden.

Herrn Prof. Dr. Rolf Nüesch danke ich ganz besonders, er hat die guten Rahmenbedingungen für das Gelingen dieser Arbeit geschaffen.

Herrn Prof. Dr. Werner Smykatz-Kloss danke ich besonders für die Übernahme des Korreferats.

Bei Herrn PD Dr. Reiner Haus bedanke ich mich für die Koordination der Projektinhalte.

Herrn Dr. Marian Janek möchte ich an dieser Stelle für eine sehr kollegiale Atmosphäre und die vielen Anregungen und Diskussionen danken.

Herrn Dr. Peter G. Weidler gilt mein Dank: er stand immer mit Rat und Tat zur Seite.

Viele Experten waren am Zustandekommen der Arbeit beteiligt; Ich bedanke mich herzlich bei Frau Dr. Katja Emmerich, Frau Felicitas Wolters, Herrn Dr. Günter Beuchle, Frau Dr. Hannelore Bernotat, Herrn Dr. Ernst Gilbert, Herrn Dr. Matthias Frankreb, Herrn Prof. Dr. Pentinghaus, Herrn Dr. Hisham Essawy, Herrn Manfred Persohn, Herrn Richard Seile und Herrn Herbert Metzger.

Bei Herrn Reinhard Kräuter (Fa. Dorfner) bedanke ich mich für die Unterstützung.

Mit Herrn Dr. Guido Link vom Institut Für Hochfrequenz- u. Mikrowellentechnik war die Zeit am Gyrotron lehrreich und kurzweilig, wofür ich mich sehr bedanke.

Frank Friedrich danke ich für die angenehme Atmosphäre und die hilfreichen Anregungen und Diskussionen.

Meiner Familie und ganz besonders meiner Frau Kirstin und meinem Sohn Roderik danke ich für die jahrelange Geduld.

## II. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Interkalierbarkeit eines geschlämmten Kaolins mittels ausgesuchter Acetate geprüft. Für eine spätere großtechnische Umsetzung wurde darauf geachtet, dass die Einlagerungstemperaturen, auch für die noch zu beschreibenden Monomere und Initiator-moleküle, im Temperaturbereich bis 80° C verlaufen. Alle Versuche wurden unter Atmosphärendruck durchgeführt.

Der Kaolinit von Hischau-Schnaittenbach zeigt eine gute Interkalierbarkeit in Bezug auf Ammonium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium und Strontiumacetat. Durch eine Interkalation mit Kaliumacetat und seiner anschließenden Deinterkalation konnte bei einer erneuten Einlagerung gezeigt werden, dass diese wesentlich schneller erfolgt (15 Minuten statt 18 Stunden bei vollständiger Interkalation). Es zeigte sich auch, dass ein von Kaliumacetat deinterkalierter Kaolinit Bariumacetat deutlich einlagert.

Für die Modifizierung der Oktaederschichtflächen in Richtung der Zwischenschichten werden im Kaolinit primär polare Moleküle mit der ausgeprägten Neigung zur Wasserstoffbrückenbildung eingelagert. Die Einlagerung von Alkali-Acetaten bewirkt im Kaolinit eine Erhöhung des Basis-Schichtabstandes von 0,7 auf 1,4 nm. Diese Öffnung der Zwischenschichten erlaubt im nächsten Behandlungsschritt die Einlagerung von wasserstoffbrückenbildenden Monomeren. Durch eine zusätzliche Einlagerung von Polymerisations-Initiator-molekülen können im Zwischenschichttraum Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden.

Hierzu konnte in dieser Arbeit die Einlagerung von zum Teil bisher nicht beschriebenen Monomeren in Kaolinit erfolgreich durchgeführt werden. Zudem konnte die Einlagerung von Initiator-molekülen für Polymerisationsprozesse nachgewiesen werden.

Durch thermische Analyse, die mit einem Massenspektrometer gekoppelt wurde, konnte die thermische Stabilität von Initiator-molekülen, wie das Brommaleinsäureanhydrid oder das 3-Chloropropanesulfonylchlorid bis 100° C nachgewiesen werden.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Oberfläche der Oktaederschichten des Kaolinitis derart zu modifizieren, dass die dort befindlichen Hydroxylgruppen als Ankerplätze für Polymere zur Verfügung stehen. Die Polymere sollen durch kovalente Bindungen an die Oberfläche der Elementarschichten gekoppelt werden. Eine dadurch entstehende Verbindung mit den Matrixpolymeren bietet vielfältige Verbesserungen von Produkteigenschaften der Kunststoffe. Mögliche Anwendungen sind die Erhöhung der Bindungsstärke zwischen

Mineraloberflächen und Matrixpolymeren oder die Delaminierung des Kaolinit in Elementarschichten.

## II. Abstract

Intercalation reactions were investigated on a elutriated kaoline within selected acetates. For the technical transform it is important that the temperature of the intercalation reaction is limited on 80 °C. All experiments were realized under normal atmospheric pressure.

The kaolinite of Hirschau-Schnaittenbach demonstrate a well Intercalation reaction with reference to ammonium-, potassium, rubidium- and strontium- acetate. The kinetic of a removal intercalation of potassium acetate into kaolinite after a complete deintercalation is faster than the first intercalation (15 minutes instead of 18 hours). It has to admit that deintercalated potassiumacetat-kaolinite is allowed to intercalate a high amount of barium acetate.

For the modification of the octahedral plane on the interlayer side in kaolinite where intercalated primary polar molecules with a strong tendency to build hydrogen-bonds. The intercalation of alkaline-acetates preform in kaolinite a rise in the basic layer distance from 0,7 to 1,4 nm. These „opening of the interlayer-space“ allowed in a next step the intercalation of monomers with the capability to build hydrogen-bonds. With a additional intercalation of polymerisation-initiator-molecules is it possible to conduct polymerisation-processes in the interlayer-space. For this a number of new intercalation-compounds like monomers where descript for successful intercalation in kaolinite. Additional the storage of or initiator molecules for polymerisation-processes is proved. Thermal analysis, linked with mass spectroscopy showed that the thermal stability of initiator molecules, like bromomaleic anhydride or 3-chloropropanesulfonylchlorid reach temperatures until 100 °C. Main target of the investigation is the surface-modification of the octahedral layer, thus the OH-grupp act like a anchorage for polymers. Important is the coupling of the polymers via covalent bonds on the surface of the single layers. Such a link improves a number of property of synthetic material. Practicable applications were the increase of the power of bond between the mineral surface and the matrix polymer or the delamination of kaolinite in his elementary layers.

---

### III. Inhaltsverzeichnis

I. Vorwort .....	I
II. Zusammenfassung .....	II
II. Abstract.....	IV
III. Inhaltsverzeichnis .....	V
1. Einleitung .....	1
1.1 Überblick .....	1
1.2. Zielsetzung der Arbeit/Motivation .....	8
2. Kaolinit.....	11
2.1 Entstehung und Verwendung .....	11
2.2 Entstehungsgeschichte der Lagerstätte.....	13
2.3 Der Aufbau der Kaolinit-Kristalle.....	13
2.4 Mineralbestand der Hirschau-Schnaittenbacher Kaoline .....	19
2.5 Chemie der Hirschau-Schnaittenbacher Kaoline.....	21
2.5.1 Hauptelemente von drei Kaolinen .....	21
2.5.2 Spurenelemente von 3 Kaolinen.....	22
3. Einlagerungsverbindungen .....	23
3.1 Allgemeine Geschichte.....	23
3.2 Zur Kenntnis der Interkalation .....	27
4. Methodenbeschreibung.....	29
4.1 Direkte Einlagerung.....	29
4.2 Indirekte Einlagerung .....	29
4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	30
4.4 Thermoanalyse .....	31
4.4.1 Thermogravimetrie (TG).....	31
4.4.2 Differenzthermoanalyse (DTA).....	32
4.4.3 Differenzscanningkalorimetrie (DSC).....	32
4.4.4 Emissionsgasthermoanalyse (EGA) .....	33
4.4.5 Simultane Thermische Analyse (STA).....	33
4.4.6 STA-Geräte und Y-Kopplung mit MS und FTIR.....	33
4.4.6.1 EGA mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS).....	34
4.4.6.1.1 Ionisierung.....	34
4.4.6.1.2 Ionentrennung .....	35
4.4.6.1.3 Detektion .....	35

---

4.4.6.2 EGA mit der FTIR-Gaszelle.....	35
4.5 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM).....	37
4.6 Ionenchromatographie.....	38
4.7 Mikrowellentechnologie.....	38
5. Einlagerungsversuche/Interkalation.....	40
5.1 Direkte Einlagerung.....	40
5.1.1 Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumacetatkaolinit.....	41
5.1.1.1 Interkalation mit Kaliumacetat (KAc).....	42
5.1.1.2 Interkalation mit Ammoniumacetat (NH <sub>4</sub> Ac).....	47
5.1.1.3 Interkalation mit Rubidium- und Cäsiumacetat.....	51
5.1.1.4 Interkalation mit Strontium- und Bariumacetat.....	54
5.1.2 Stöchiometrische Bestimmung der eingelagerten Moleküle.....	55
5.1.3 Thermische Stabilität von Kaliumacetat gegenüber DMSO in Kaolinit.....	56
5.1.4 Delamination von Kaolinit durch Interkalation (Thiele-Patent).....	58
5.1.5 Interkalation – Deinterkation – Reinterkalation.....	60
5.1.5.1 Deinterkalation von Kaliumacetat.....	60
5.1.5.2 Reinterkalation von Kaliumacetat.....	62
5.1.5.3 Interkalation von Erdalkaliacetaten.....	63
5.2 Indirekte Einlagerung.....	64
5.2.1 Einlagerung von Monomeren und Initiator-molekülen.....	65
5.2.1.1 Ethylenglykol (EG).....	65
5.2.1.2 Mercaptoethanol.....	70
5.2.1.3 Triethylenglykol (TEG).....	72
5.2.1.5 Polyethylenglycol (PEG).....	75
5.2.1.5.1 PEG 200 und PEG 400.....	76
5.2.1.5.2 PEG 600.....	79
5.2.1.5.3 PEG 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 und 10000.....	81
5.2.1.5.4 PEG 20000 und 35000.....	82
5.2.1.6 N-Vinylacetamid (NVA).....	83
5.2.1.7 Methylenbernsteinsäure.....	84
5.2.1.8 Acrylamid.....	85
5.2.1.9 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA).....	87
5.2.1.10 Poly(Ethylenglycol)methacrylate (PEGMA).....	90
5.2.1.11 4-Chlorocatechol.....	93

---

5.2.1.12 Tetrabromocatechol (TBC).....	94
5.2.1.13 3-Chloropropanesulfonylchloride (3-CPSC).....	96
5.2.1.14 Diethylmeso-2,5-dibromo-adipate (DMDA).....	98
5.2.1.15 n-Bromsuccinimid .....	99
5.2.1.16 Brommaleinsäureanhydrid (BMA).....	100
6 Thermische Stabilität.....	102
6.1 Probenmaterial und Bestimmungsmethoden.....	102
6.2 Kaolinit .....	102
6.3 Kaliumacetat-Kaolinit .....	105
6.4 Kaliumacetat-Kaolinit in Aceton gewaschen .....	107
6.5 3-Chloropropanesulfonylchlorid- (3-CPSC-) Kaolinit.....	109
6.6 Brommaleinsäureanhydrid- (BMA-) Kaolinit.....	113
7. Dehydroxylierung von Kaolinit durch Millimeterwellen.....	117
7.1 Probenmaterial.....	117
7.2 Behandlung mit Millimeterwellen.....	118
7.3 Resultate der Mikrowellenbehandlung.....	120
8. Diskussion .....	122
8.1 Interkalation/Einlagerung .....	122
8.2 Einlagerungsmodelle für Interkalataustausch.....	128
8.3 Konzept der funktionellen Gruppen .....	131
8.4 Konzept „Polymer Assistance Delamination Kaolinite (PADK)“ .....	133
8.5 Ausblick.....	137
9. Literatur .....	138
10. Anhang .....	146



# 1. Einleitung

## 1.1 Überblick

Für die Entwicklung und Verbesserung von Bau-, Werk- und Gebrauchsstoffen stehen Schichtsilicate als Kompositbausteine in einem besonderen Licht. Ihre Eigenschaften machen sie als Zuschlagstoff besonders interessant. So sind Bedruckbarkeit, optische (Helligkeit, Opazität, Glanz) und verstärkende Eigenschaften (Zugfestigkeit, Porosität), aber auch Struktur, Dichte, Kornverteilung, elektrische und Wärmeleitfähigkeit, Lichtbrechung und die Barrierewirkung (u.a. für UV-Strahlung) sowie Diffusionssperren für Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc.) in Polymerkompositen wichtige Qualitätskriterien.

Eine spezielle Schichtsilicatgruppe ist die der dioctaedrigen Zweischnitttonminerale. Die chemische Formel des Hauptminerals Kaolinit ist  $\text{Al}_2 [\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . Eine Elementarschicht (TO-Schichtpaket) wird aus schichtweise vernetzten  $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaedern und schichtweise vernetzten  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern gebildet. Die Struktur dieses Schichtsilicats wird durch eine Abfolge von Schichtpaketen und Zwischenschichten definiert (siehe Abb.1.1).

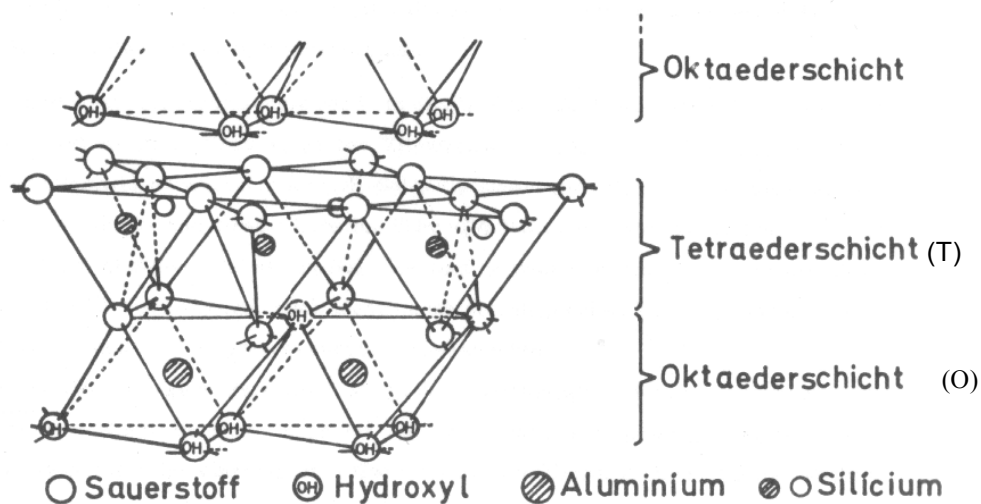


Abb.1.1: Aufbau der Kaolin-Mineralstruktur (nach GRUNER, 1932)

Es treten kaum Substitutionen der Tetraeder- und Oktaeder-Kationen auf. Die Oktaederschichtflächen besitzen zu den Zwischenschichten Hydroxylgruppen. Die

Schichtpakete sind überwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (siehe Kap. 2.2).

Die Kaolinminerale Kaolinit, Dickit, Nakrit besitzen an den äußeren und inneren Oberflächen der Oktaeder-Schichten Hydroxylgruppen. In Abhängigkeit des pH-Wertes finden sich auch Hydroxylgruppen an den Mineralkanten. Halloysite, sogenannte Hydrat-Kaolinite besitzen zudem Wasser in den ditrigonalen Lücken der Tetraederschichten bzw. in den Zwischenschichten. Bei 8,4Å- bzw. 8,6Å-Hydrat-Kaolinite befinden sich die Wassermoleküle in den ditrigonalen Lücken der Tetraederschichten (COSTANZO et al., 1984). Sind zudem auch Wasserlagen in den Zwischenschichten vorhanden handelt es sich um 10Å- Hydrat-Kaolinite (COSTANZO et al., 1984, 1990). Sie sind stets hydrothermalen Ursprungs, die meisten von ihnen können aber auch über das Verfahren der Interkalation mit DMSO (Dimethylsulfoxid) und einem anschließenden Austausch des Interkalats gegen Ammoniumfluorid ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) technisch dargestellt werden. Erfahren die Minerale Kaolinit und Halloysit den Entzug der OH-Gruppen (Dehydroxylierung) bzw. des Zwischenschichtwassers wandeln sie sich in die Minerale Meta-Kaolinit bzw. Meta-Halloysit um.

Bei einer reversiblen Aufnahme von Fremdmolekülen (Gast) in die Zwischenräume eines lamellar aufgebauten Stoffes (Wirt) spricht man von Interkalation. Dieser Begriff findet sich sowohl bei Feststoffen wie auch bei anorganischen und biochemischen Phänomenen, wie der Komplexierung von planaren Molekülen zu DNA-Spiralen. Interkalierbare Feststoffe können Isolatoren (wie z.B.  $\text{MoO}_3$ , Tonminerale, etc.), Halbleiter (wie z. B. Graphit und die Dichalcogenide der Übergangsmetalle) und auch Metalle (wie z. B.  $\text{LaNi}_5$ ) sein (WHITTINGHAM, 1982).

Um physikalische und chemische Eigenschaften der Kaolinite zu verändern, werden in einem ersten Schritt polare Moleküle bzw. Ionenpaare (Alkali- und Erdalkaliacetate) in die Zwischenschichten eingelagert, so dass dies zur Quellung der Schichtpakete (bei der Interkalation von Kaliumacetat von  $d_{(001)} = 0,72$  auf  $d_{(001)} = 1,4$  nm) führt. Hierbei werden die Schichtpaketabstände von 0,36 nm auf 0,95 nm aufgeweitet. Über diesen Schritt werden die Grenzflächen der Oktaederschichten zu den angrenzenden Zwischenschichten für weitere Modifikationen zugänglich gemacht, welche bei größeren Kaolinitkristallaggregaten ( $> 2\mu\text{m}$ ) zur Delamination in einzelne Schichtpaketeinheiten führen können (MAXWELL & MALLA, 1997a, 1997b und 1999) (siehe Abb.1.2).

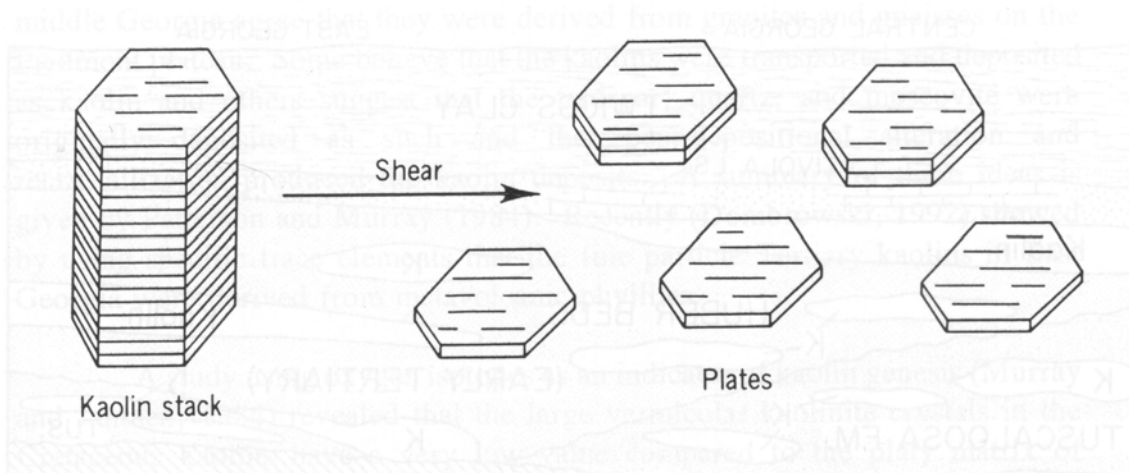


Abb.1.2: Darstellung der Delamination von Kristallaggregaten in einzelne Kristalle (nach MURRAY & KELLER, 1993)

Theoretisch müsste bei einer immer weiter geführten Delamination, die zu letzt die einzelne Kristalle zu einzelne Schichtpakete zerlegt, eine BET-Oberfläche (GREGG & SING, 1982) von über  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (natürliche Kaolinite haben Werte zwischen  $5$  und  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , YARIV, 2002) erreicht werden. Tatsächlich liegen die höchsten BET-Werte, sowohl bei den natürlich sedimentär aufbereiteten sekundären Kaoliniten des Amazonasbeckens, wie auch bei Kaoliniten aufwendig aufbereiteter Industrie-Kaoline, bei ca.  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ . Obwohl die mechanische Delamination, mittels Kugelmühlen und anderer scherender Verfahren (FROST R.L, et al., 2001a, 2001b) mit einer Interkalation zu einer mechano-chemischen Delamination kombiniert wurde, und somit das Geheimnis des chinesischen Porzellan wissenschaftlich gelüftet wurde (WEISS, 1963), konnte keine weitergehende Delamination erreicht werden. Delaminations-Versuche, die unter Stickstoff-Atmosphäre, bzw. wasserfreier Atmosphäre, wie auch mit gekühlten Kugelmühlen geführt wurden, zeigen keine verbesserte Delaminaton von Kaoliniten (BREEN ET. AL, 2001). Eine Delamination in einzelne Schichtpakete ist bisher nicht beobachtet, bzw. beschrieben worden. Eine vereinfachte schematische Darstellung zur Aufgabenstellung zeigt Abbildung 1.3. Besondere Aufmerksamkeit ist auf die unmittelbare Beschichtung der einzelnen Schichtpakete nach der Delamination zu richten, insbesondere das Binden der Hydroxylgruppen der Oktaederschichtflächen, da diese nach einer Delamination durch Wasserstoffbrückenbindungen erneut zu größeren Schichtpaketeinheiten gebunden werden.

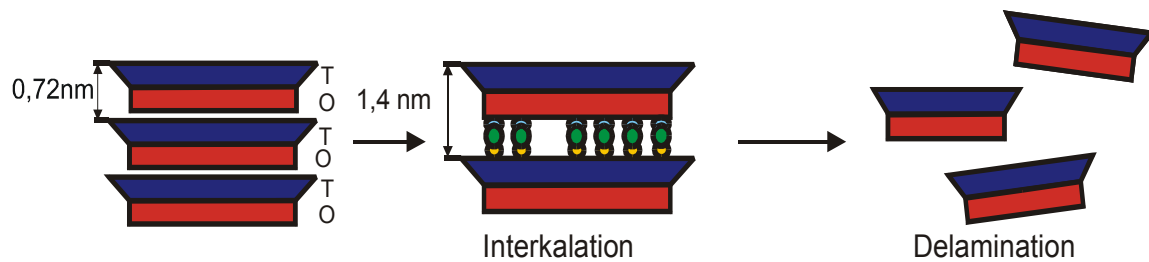


Abb.1.3: Vereinfachte schematische Darstellung zur Aufgabenstellung

Die zur Einlagerung in den Zwischenschichtraum fähigen Fremdmoleküle sind gute Wasserstoffbrückenbildner mit getrennter Donator- und Akzeptorgruppe, wie z.B. bei Harnstoff oder Verbindungen mit hohem Dipolmoment (z.B. DMSO in LAGALY, 1993). Daneben ist vielfach die Einlagerung von Kalium- und Ammoniumacetat zur chemischen Delamination von Kaolinit beschrieben (WADA, 1961; MAXWELL & MALLA, 1997, 1999). Gegenstand der Untersuchung ist auch die Modifizierung der Oberfläche der Oktaederschichten derart, dass die Hydroxylgruppen Ankerplätze für Polymere bieten. Diese Polymere sollen durch kovalente Bindungen an die Oberfläche der Elementarschichten des Kaolinit gekoppelt werden. Diese Koppelung mit den Matrixpolymeren soll in vielfältiger Weise zu deutlichen Verbesserungen der Produkteigenschaften von Kunststoffen führen.

Der Anteil der zuvor interkalierten Schichten hat Einfluss auf die Anzahl der nach dem Delaminieren zusammenhängenden Schichtpakete. Im Idealfall einer zuvor vollständigen Interkalation ist die Möglichkeit gegeben, den Kaolinit in einzelne Schichtpakete dauerhaft zu delaminieren.

Die Weiterentwicklung der Beschichtungstechnologie hat unter anderem das Ziel, in Polymer-Mineralkompositen die Bindungskräfte zwischen dem Mineralkomposit und dem Matrixpolymer deutlich zu erhöhen. Für die Modifizierung der Oktaederschichtflächen hin zu den Zwischenschichten werden nach dem „Öffnen“ der Zwischenschichten durch direkte Interkalation im folgenden Behandlungsschritt wasserstoffbrückenbildenden Monomeren durch ein Austauschverfahren eingelagert. Durch eine zusätzliche Einlagerung von sogenannten Initiator-molekülen können im Zwischenschichtraum definierte Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden. Die in der Arbeit beschriebenen

Monomer-Moleküle erlauben z. B. eine Verwendung für eine radikalische Polymerisation, eine Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP) (DAVIS & MATYJYSZEWSKI, 2002), oder eine UV-initiierte Polymerisation. Die eingelagerten Moleküle ermöglichen die Gestaltung sowohl von Kaolinit-Polymer- als auch von Polymer-Polymer-Verbindungen. So können je nach Fragestellung die gewünschten Eigenschaften des Kaolinit-Nanokomposite erzeugt werden. Durch die In-situ-Polymerisation im Kaolinit wird die Delamination in einzelne Schichtpakete angestrebt, die zu einer homogenen Verteilung der Kaolinit-Schichtpakete im Matrixpolymer führt. Dadurch werden auch im nanoskaligen Bereich gleichbleibende Materialeigenschaften garantiert, und die Eigenschaften von nanoskaligen Partikeln (z.B. Transparenz) realisiert.

Für die Entwicklung und Herstellung von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen sind nach dem heutigen Stand der Technik auf der Grundlage des Toyota-Verfahrens (FUKUSHIMA & INAGAKI, 1987) aufwendige Vorbehandlungen nötig. Die zum Einsatz kommenden Schichtsilikate sind in erster Linie die unter natürlichen Bedingungen quellfähigen Tonmineralen der Smektit-Familie. Sie besitzen auf den Oberflächen der Schichtpakete negative Ladungen, welche durch die in den Zwischenschichten eingelagerten Kationen ausgeglichen werden und so die einzelnen Schichtpakete zusammenhalten. Diese Kationen können hydratisiert werden und somit die Zwischenschichten aufweiten. Der bekannteste Vertreter der Smektite, der Montmorillonit, kann bei Lithium- oder Natriumbelegung der Zwischenschichten soviel Wasser aufnehmen, dass er zur vollständigen Delaminierung neigt. Vor einer Modifizierung zum Polymer-Komposit-Baustein müssen Calcium-belegte Smektite einem Kationenaustausch unterzogen werden. Hierbei wird das Zwischenschicht-Kation Calcium gegen Natrium ausgetauscht. Im Verfahren der Modifizierung werden anschließend die Natriumionen von sogenannten Compatibilisizern, z.B. Tertiäre Amine (Allg. Formel  $R-N^+(R_i)$   $i = 1, 2, 3$ ) ersetzt (ROSS & KAIZERMAN, 2000) (siehe Abb.1.4).

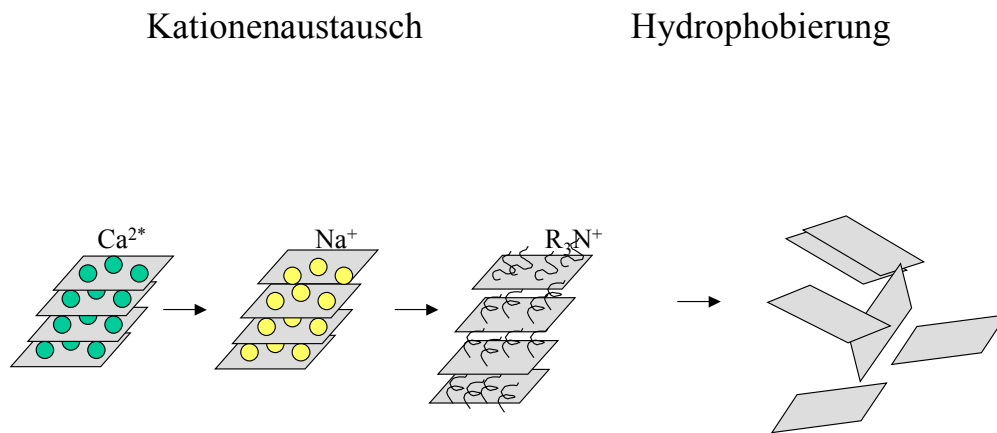


Abb.1.4: Herstellung von Schichtsilicat-Polymer-Nanokompositen am Beispiel von Montmorillonit-Thermoplast -Nanokompositen

Durch diesen Kationenaustausch bekommt die Tonmineraloberfläche nun einen hydrophoben Charakter, welche eine Koppelung an das Matrixpolymer erlaubt. Dadurch ist eine kovalente Bindung zwischen Tonmineral und Matrixpolymer nicht möglich. Bis heute konnte kein Schichtsilicat-Polymernanokomposit, auch nicht auf Montmorillonit-Basis, in der Technik verwendet werden.

Kaolinit hingegen besitzt keine Oberflächenladungen und wird schon seit Jahrzehnten als Füllstoff in der Kunststoffindustrie eingesetzt. Er ist bis heute fast nur reiner Füllstoff und liegt in Partikelgrößen von 1 bis mehrere  $\mu\text{m}$  vor. Die Kristalle schwimmen sozusagen in der Polymermatrix, und geben dem Kunststoff nicht in erster Linie neue Eigenschaften, sondern ersetzen als kostengünstigerer Bestandteil den umgebenden Matrixkunststoff selbst. Kaolinit kann durch seine katalytischen Eigenschaften Polymerisationsprozesse günstig beeinflussen (JACOBS, 1956; PORTER & ANDERSON, 1960; FELDMAN & HENRY, 1973). Für die Lagerungsfähigkeit von Elastomeren hat sich Kaolinit als Beschichtungsmaterial ausgezeichnet (GÖTZ et al.1990).

Durch die spezifischen Bindungseigenschaften der einzelnen Schichtpakete des Kaolinit, die durch deren polaren Charakter, der Van-der-Waals-Wechselwirkung und der Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden, ist es möglich, mit ausgewählten Molekülen, die unter natürlichen Bedingungen nicht quellfähigen Zwischenschichten des Kaolinit zu interkalieren. Der Kaolinit besitzt in den zugänglichen Oktaederschichtflächen Hydroxylgruppen, die als Ankerplätze für Monomere im Polymerisationsmodus attraktiv sind. Die Verfahrensweise der Einlagerung in die Zwischenschichten eines 2-Schicht-Tonminerals (hier Kaolinit) statt in 3-Schicht-

Tonminerale, sowie die für den jeweiligen Polymerisationsprozess wichtigen Bereitstellung der Moleküle sind Bestandteil dieser Untersuchung.

Zu den ersten Polymer-Schichtsilikat-Kompositen zählten die Bakelite. L.H. Baekeland hatte in den Jahren 1905 bis 1910 einen Weg zur technischen Auswertung von Phenolharzen gefunden. Diese wurde zwar schon 1872 von A. v. Baeyer beschrieben, konnten aber erst von L.H. Baekeland technisch umgesetzt werden, zumal er auf reines Phenolharz verzichtete und Füllstoffe verwendete. Die Produktion dieser Phenol-Formaldehyd-Füllstoff-Pressmassen wurde 1910 unter dem Markennamen Bakelit aufgenommen (KREBS et. al., 1999).

Von der Pionierzeit der Kunststofffertigung bis in die späten 60er Jahre des 20sten Jahrhunderts wurden als Füllstoffe für Phenolharze gerne Glimmer, Putzwolle (aus Textilien) wie auch Sägespäne (aus Holz) eingesetzt. Die bekanntesten Füllstoffe, die heute in der Kunststofffertigung verwandt werden, sind neben Kaolinit auch Glimmer, Kreide, Schwerspat (Baryt) und Talk. Die Zusatzmenge an Füllstoffen kann bis zu mehreren hundert Prozent gegenüber dem Polymeranteil betragen. Sie ist im allgemeinen bei Thermoplasten (bis 50 Gew-% des Matrixpolymers) wesentlich geringer als bei härtbaren Harzen. In Kautschukmischungen unterscheidet man inaktive (verbilligend, aber nicht verstärkend wirkende) Füllstoffe wie zum Beispiel Kreide, Kaolin, Schwerspat, und aktive (verstärkend wirkende) Füllstoffe wie zum Beispiel Ruß und Kieselsäure (DOMINGHAUS 1988, GÄCHTER 1989). Eine gute Übersicht über die einzelnen Füllstoffe und deren Einsatz findet sich bei ELIAS (1997).

In modernen Hochleistungs-Polymer-Schichtsilicat-Kompositen geht der Anteil der schichtsilicatischen Füllstoffe bis auf unter 5 Gew.-Prozent zurück. Die verbilligenden Eigenschaften eines Füllstoffs treten im Gegensatz zu den werkstoffverbessernden Eigenschaften, analog aktiver Füllstoffe wie zum Beispiel Ruß (carbon-black), in den Anforderungen zurück. Die Schichtsilikate müssen hierfür eine Anpassung an das Matrixpolymer erfahren. Durch eine Modifikation der Kristall-Oberfläche, bzw. wie auch der inneren Oberfläche, hin zu den Zwischenschichten, können Schichtladungen, Polarität, Oberflächenspannung dem Matrixpolymer angepasst werden.

## 1.2. Zielsetzung der Arbeit/Motivation

In vielen Bereichen der Werkstoffentwicklung können Schichtsilicate, insbesondere Kaolinite in der Zukunft eine wichtige Rolle spielen. Die Nachteile von Smectiten in der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposit-Entwicklung (Verfärbungen, Entmischen) könnten durch den Einsatz von Kaolinit vermieden werden.

Wichtig für die Entwicklung neuer Polymer-Nanokomposite sind die folgenden Kriterien:

1. Delamination von Kaolinitkristallen in möglichst kleinste Partikel (minimale Anzahl von zusammenhängenden Schichtpaketen), wenn möglich in einzelne Schichtpakete, damit eine maximale Dispersion in den gewünschten Matrixkunststoffen gewährleistet ist.
2. Kostengünstige Verfahren: Herstellung der Komposite für Kunststoffe bei minimaler Energie und geringstem Zeitaufwand, nach Möglichkeit bei Raumtemperatur ( $\pm 5\text{ °C}$ ) und normalen atmosphärischen Drücken (101 hPa  $\pm 4$  hPa)
3. Einfache Herstellung und gute Verarbeitbarkeit der Polymer-Schichtsilikat-Nanokomposite in der Produktion
4. Hohe thermische Stabilität während der Verarbeitung insbesondere bei der Formgebung der Endprodukte
5. Die Qualitätsansprüche hinsichtlich der Umweltverträglichkeit wie auch der Verarbeitbarkeit müssen den modernsten Anforderungen („Grüne Chemie“) gerecht werden.

In der Papierherstellung sind aus maschinenbautechnischer Sicht heute theoretisch höhere Produktionsgeschwindigkeiten möglich, allein die Füll- bzw. Beschichtungsstoffe (hauptsächlich Calciumcarbonat oder Kaolinit) begrenzen durch ihre rheologischen Eigenschaften die technologische Weiterentwicklung. Eine Erhöhung der Produktionsgeschwindigkeiten von max. 1700 m/min (heutiger Standart) auf über 3000 m/min wäre durch modifizierte bzw. delaminierte Kaolinite möglich.



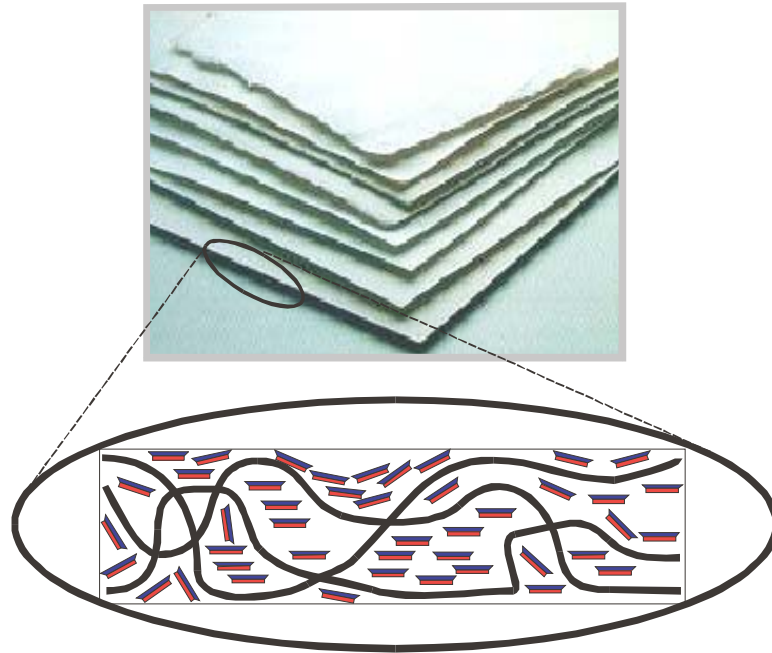


Abb.1.5: Kaolinitkristalle in der Papiermatrix (schwarze Linien = einzelne Fasern aus Cellulose)

Weitere wichtige Qualitätskriterien bei der Papierherstellung sind: Opazität, Weiße, Glätte, Flächengewichte und Druckgeschwindigkeit. Hier können modifizierte Kaolinite einen wesentlichen Beitrag leisten. In den Abbildungen 1.5 bis 1.7 sind einige Beispiele für mögliche Einsatzgebiete von Kaoliniten schematisch dargestellt.

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Barrierewirkung der Kaolinit-Nano-Partikel für Gase durch Kunststoffe. Bei der Verpackung vieler Lebensmittel wird heute auf Konservierungsstoffe verzichtet und statt dessen unter einer Schutzatmosphäre (z.B. Stickstoff) verpackt. Durch eine Verlängerung der Diffusionswege können die Schutzgase innerhalb der Verpackung länger erhalten und so die Haltbarkeit deutlich erhöht werden.

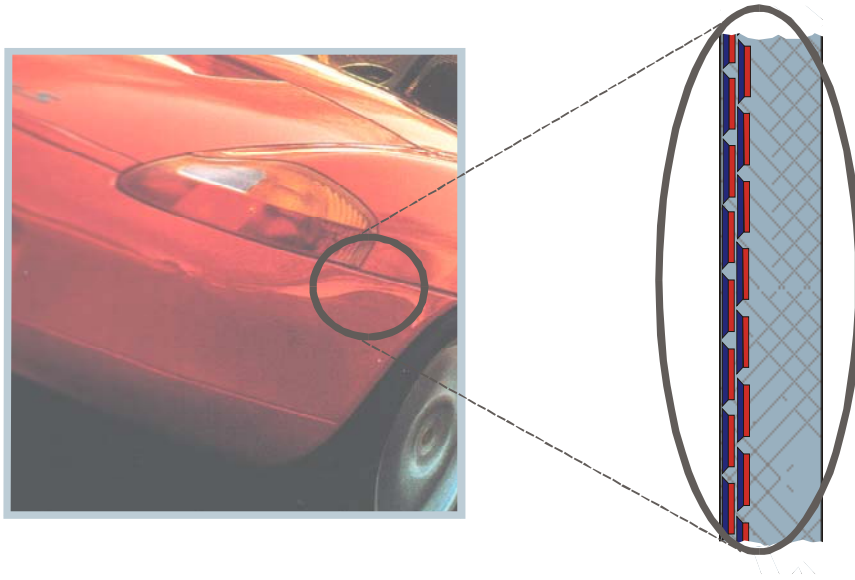


Abb.1.6.: Im Automobilbereich könnten Polymerkomposite in Beleuchtungskörpern, Stoßfängern und Lacken herkömmliche Werkstoffe ersetzen

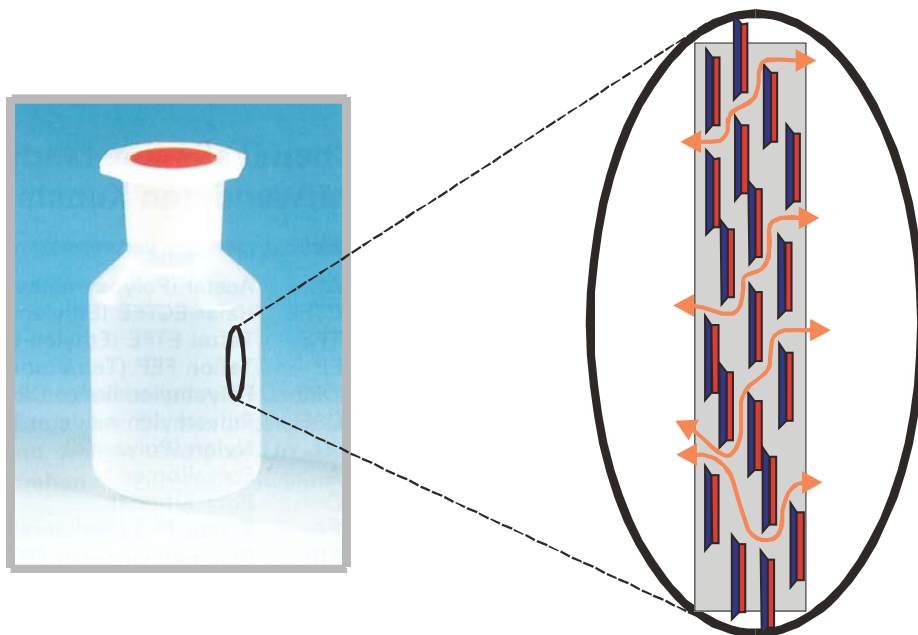


Abb.1.7: Einsatz von Kaolinit als Diffusionsbarriere

## 2. Kaolinit

Für die Versuchsdurchführungen kam ein geschlämmter Kaolin der Fa. Dorfner zum Einsatz. Dieser Kaolin hat einen hohen Kaolinit-Gehalt und stammt aus der Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach. In diesem Kapitel wird eine kurze Übersicht über die Entstehung, dem Aufbau der Kaolinit-Kristalle und der damit verbundenen Eigenschaften gegeben. Ferner wird der Hirschau-Schnaittenbacher Kaolin in seinem Mineralbestand und seiner Chemie beschrieben.

### 2.1 Entstehung und Verwendung

Für die Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach werden als mittlere Zusammensetzung des von verschiedenen Abbaustellen geförderten Rohmaterials folgende Angaben gemacht (KÖSTER et. al., 1975):

Tabelle 2.1: Zusammensetzung des Hirschau-Schnaittenbacher Kaolins:

24 – 29 Gew.-% Kaolinit
32 – 35 Gew.-% Quarz
36 – 44 Gew.-% Feldspat

Kaoline werden in erster Linie nach ihrer Genese unterteilt. So werden primäre von sekundären Kaolinen unterschieden. Wobei die primären Kaoline ihrerseits in zwei großen Gruppen der Residual- und der Hydrothermalkaoline unterteilt werden. Die Residualkaoline entstehen durch Verwitterung und das bedeutet, dass das direkt anstehende Gestein, vorzugsweise Granit, durch Verwitterung in Kaolin umgebildet wird (z. B. die Lagerstätten Cornwalls in England). Darüber hinaus können aber auch Sedimentgesteine wie Sandsteine oder Arkosen (Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach in der Oberpfalz) residual in Kaolin-Lagerstätten umgebildet werden.

Die Hydrothermalkaoline werden aus hydrothermalen Lösungen im Temperaturbereich von über 40 °C ausgeschieden. In diesem Bildungsmilieu finden sich auch andere Kaolin-Mineralen wie Nakrit und Dickit, aber auch sogenannte Hydrokaolinite wie die Halloysite.

Sekundäre Kaoline entstehen durch sedimentären Transport, fluviatile Klassierung und

Sedimentation. Sehr bedeutende Lagerstätten dieses Typs finden sich in Brasilien. In der Amazonas-Region um den Rio Jari und den Rio Capim wurden im Jahr 1995 mehr als 1 Million Tonnen abgebaut, bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von weniger als  $1\ \mu\text{m}$  Durchmesser. Abbildung 2.1 zeigt zum einen das Bildungsmilieu von primären Kaoliniten (Residual- und Hydrothermal-Kaolinite) wie auch von sekundären Kaoliniten (sedimentäre Kaolinite).

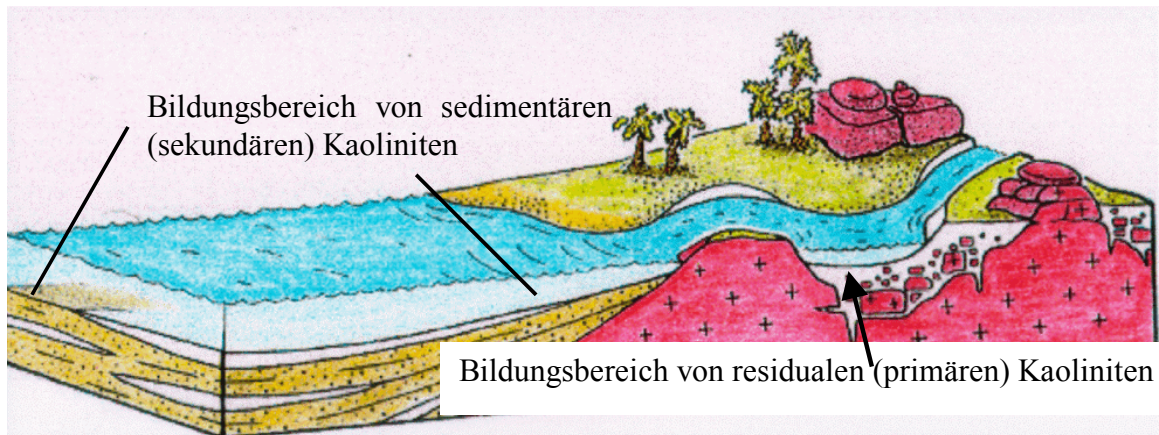


Abb.2.1: Darstellung des unterschiedlichen Bildungsmilieus für Kaolinite

Die größten Kaolinlagerstätten finden sich in den USA, England, Brasilien, China und Deutschland. Die größten industriell nutzbaren Kaolinvorkommen in Deutschland liegen in NO-Bayern, im Gebiet der Oberpfalz. Die wertvollen Kaolin-Feldspatsande von Hirschau-Schnaittenbach befinden sich im mittleren Buntsandstein. Die feldspathaltigen Sandsteine sind unter Erhaltung ihres Gefüges kaolinisiert und gehen mit der Tiefe in nicht kaolinisierte Schichten über. Genetisch handelt es sich hier also um Residualkaoline, die auf primärer Lagerstätte liegen.

## 2.2 Entstehungsgeschichte der Lagerstätte

Die Entstehung der Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach nimmt ihren Anfang in der Erosion des variskischen Orogens ab dem Oberdevon (380 MA B.P.) bis in die Zeit des Buntsandsteins (240 MA B.P.). In diesem Zeitraum war das kristalline Grundgebirge des Oberpfälzer Waldes Festland. Es erfolgte eine tiefgründige Verwitterung und Erosion der Granite und Gneise. Im Bereich des westlichen Vorlandes wurden die Erosionsprodukte in einer 200 bis 300 m mächtigen permo-triassischen Sedimentserie aus Kiesen, roten Sanden und Tonen abgelagert, die nachfolgend im Mittleren Buntsandstein von 75 m mächtigen Arkosen (feldspatführende Sandsteine) überdeckt wurden. Noch während der Trias erfolgte die Kaolinisierung der Kalifeldspäte der Arkosen durch zirkulierende Oberflächenwässer. Die Schüttung von Arkosen und anderen grobklastischen Folgen hielt noch bis zum mittleren Keuper an (KÖSTER, 1980). Im oberen Keuper bis zur Unterkreide wurden die Grobklastika durch feinkörnige Sedimente bedeckt (KÖSTER & KROMER, 1974). In den Sedimenten findet sich zwischengelagert die Ehenfeld-Folge. Es handelt sich dabei um Deltasedimente mit eingelagerten Kaolinlinsen aus der Oberen Kreide. Während des Tertiärs wurden die Schichten in Folge der Bruchtektonik in einzelne Schollen zerlegt, wobei die Hochschollen bis zur triassischen Schichtenfolge abgetragen wurden.

Die Kaolinisierung lief im Lagerstättenbereich nicht quantitativ ab, so dass neben Kaolinit und Quarz noch Anteile unzersetzter Feldspäte und heller Glimmer vorliegen (KÖSTER, 1974).

## 2.3 Der Aufbau der Kaolinit-Kristalle

Die Kaolinitkristalle zeigen je nach Genese und Lagerstätte ein unterschiedliches Erscheinungsbild, sind aber in ihrer elementaren Zusammensetzung gleich. Das ideale Verhältnis von  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$  beträgt im Kristall 46,55/39,50/13,95.

Die kleinste Struktureinheit ist das Schichtpaket, das seinerseits wechselseitig aus zweidimensionalen verknüpften  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder-Schichten, also aus zwei chemisch unterschiedlichen Schichten besteht, welche jeweils als Elementarschichten bezeichnet werden. Das einzelne Schichtpaket umfasst zudem noch die Zwischenschicht. Dieser Umstand findet in der Nomenklatur als 2-Schicht-Tonmineral seinen Ausdruck. Die einzelnen Schichtpakete sind in der kristallographischen c-Achse

über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichtpaketeinheiten (engl.: plates), bzw. zu kleinsten Kristalleinheiten, verbunden (siehe Abb. 2.2).

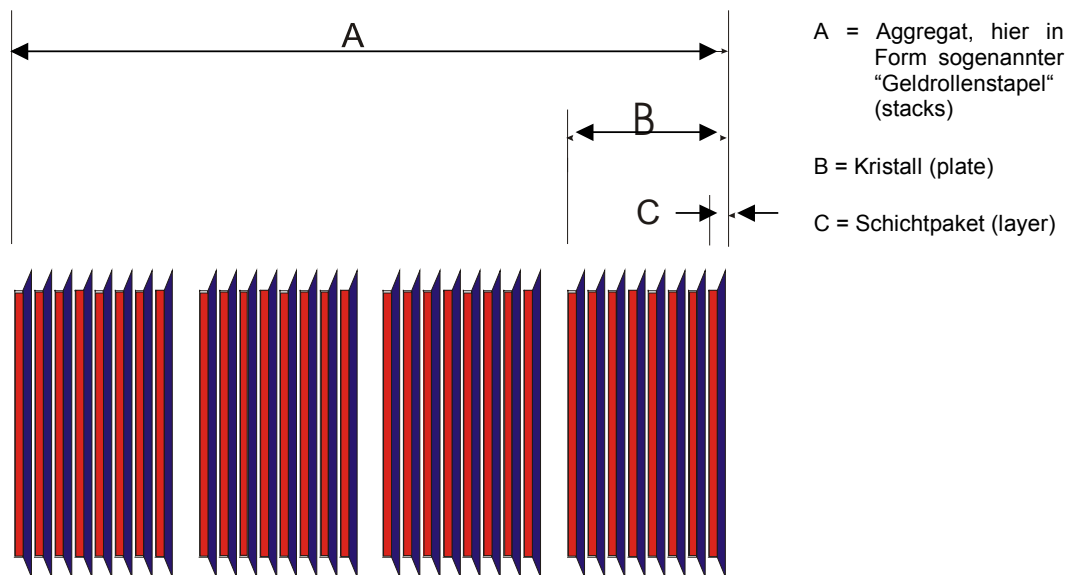


Abb.2.2: Die möglichen Baueinheiten eines Kaolinit

Sie messen im Mittel, in Richtung der c-Achse, 140 nm, was einer Anzahl von 200 Schichtpaketen entspricht. Diese Kristalle bauen ihrerseits entweder Kristallaggregate, in Form von sogenannten „Geldrollenstapeln“ (engl.: stacks) auf, in welchen die einzelnen Kaolinitkristalle wie einzelne Geldmünzen in Richtung der kristallographischen c-Achse aneinandergereiht sind (siehe Abb. 2.2 und 2.3).

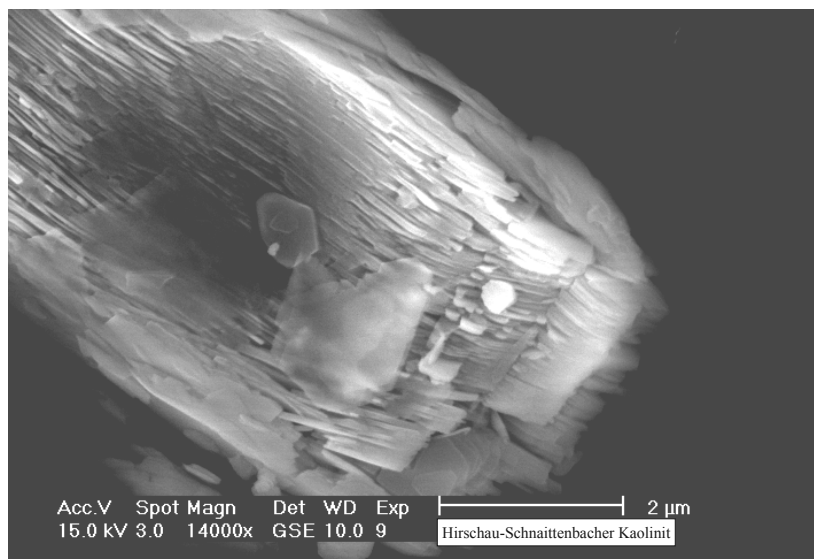


Abb.2.3: Geordnetes Kaolinit- Kristallaggregat

Bereits im Jahre 1938 erkannte S.B. Hendricks, dass der entscheidende Faktor in der Beziehung zwischen benachbarten Kaolinit-Schichtpaketen in der Wechselwirkung zwischen den Hydroxyl-Gruppen der Oberfläche eines Schichtpakets sowie dem Sauerstoffatom eines anderen Schichtpakets liegt. Diese Bindung der einzelnen Schichtpakete miteinander erfolgt hauptsächlich über Wasserstoffbrückenbindungen (GRIM, 1953 und BRINDLEY, 1961).

Wasserstoffbrückenbindungen variieren in ihrer Länge entsprechend dem System, bzw. resultieren aus den Atombindungen benachbarter Atome innerhalb eines Moleküls in Beziehung zu einem wasserstoffbrückengebundenen Molekül. Die bekannten, berechneten Bindungslängen liegen zwischen 0,1225 nm (z.B. O-H $\cdots$ O zwischen einem Acetatanion und einem Essigsäuremolekül) und 0,3361 nm (z.B. N-H $\cdots$ O zwischen einem Ammoniak- und einem Essigsäuremolekül) für Moleküle in wässrigen Lösungen (AQUINO et al., 2002). Die Länge der Wasserstoffbrückenbindungen hängt zudem vom umgebenden Medium ab. In Dimethylsulfoxid (DMSO) beträgt der Abstand von N-H $\cdots$ O zwischen einem Ammoniak- und einem Essigsäuremolekül 0,2885 nm, in Wasser beträgt dieser Abstand 0,3361 nm. In Kaoliniten liegt die obere Grenze nach aktuellen Berechnungen bei ca. 0,3 nm (BENCO et al., 2001). Abbildung 2.4 zeigt die Stärke der einzelnen Schichtpakete maßstäblich zu deren Abstand durch die Zwischenschichträume. Diese sind durch die Länge der die Schichtpakete verbindenden Wasserstoffbrückenbindungen begrenzt. Im Allgemeinen weisen kürzere Wasserstoffbrückenbindungen auf eine stärkere, längere auf eine schwächere Bindung hin (GEISELER & SEIDEL, 1977).

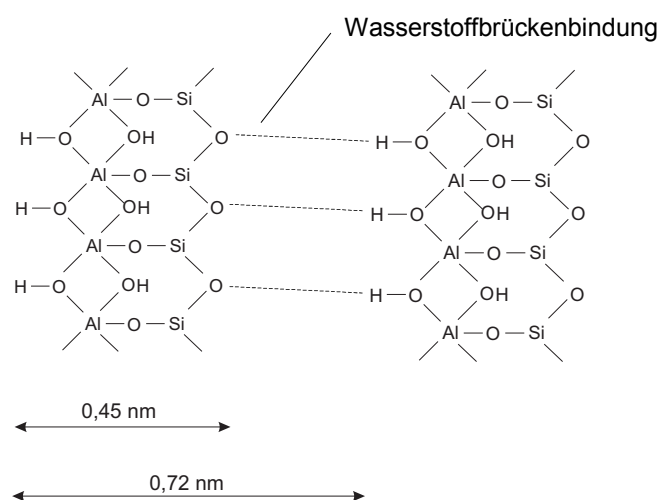


Abb.2.4: Vergleichende Darstellung der einzelnen Schichtpakete zum Abstand untereinander

Zwischen der funktionellen N-H-Gruppe eines Interkalats und den Atomen der Sauerstoffebene der Tetraeder-Schichten sind Längen von Wasserstoffbrückenbindungen mit maximal 0,286 nm möglich (WEISS et. al. 1963). Die Wasserstoffbrückenbindungen der Zwischenschichten, die je zwei Schichtpakete miteinander verknüpfen, benötigen eine Länge von mindestens 0,250 nm bei einem Abstand der Schichtpakete von 0,250 nm (MOORE & REYNOLDS, 1993).

Im Ganzen findet man bei Kaoliniten 3 Arten von Hydroxylgruppen, und zwar wie bereits erwähnt die Hydroxylgruppen der Inneren Oberfläche (Zwischenschicht-Hydroxylgruppen = verantwortlich für die Bindung der einzelnen Schichtpakete) und der Inneren Hydroxylgruppen der freien Oktaederplätze. Hinzu kommen die Hydroxylgruppen der Kristall-Oberfläche, die sich an der äußeren Oberfläche der den Kristall begrenzenden Oktaederschicht befinden. An die Kanten können Ionen gebunden werden, z.B.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Bei Protonierung der OH-Gruppen im sauren pH-Bereich können auch Anionen wie z.B.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  an den Kristall-Kanten adsorbiert werden. Die Werte für die Kationenaustauschkapazität (KAK) bei Kaoliniten beziehen sich ausschließlich auf diese äußere Oberfläche. Gleiches gilt für die Namensgebung hinsichtlich der Kationenbelegung (z.B.: Na-, K-, Ca-Kaolinit).

YARIV und MICHAELIAN (2002) beschreiben den strukturellen Aufbau von Kaolinit mit 5 übereinander liegenden homoelementaren Ebenen. Im Einzelnen sind dies (1) die Sauerstoff-Schicht der Tetraeder zu den Zwischenschichten, (2) die Kationenschicht der Tetraederzentralatome, (3) die Sauerstoff-Schicht, welche die Tetraeder mit den Oktaedern verknüpfen bzw. die Inneren Hydroxylgruppen, (4) die Kationenschicht der Oktaederzentralatome und zuletzt (5) die Schicht der Hydroxylgruppen der inneren Oberfläche hin zu den Zwischenschichten (siehe Abb. 2.5).

Die Sauerstoff-Schicht besitzt für alle zugänglichen Schichtsilicatflächen hydrophile Eigenschaft und lässt sich gut mit Ölen benetzen (YARIV & MICHAELIAN, 2002). Kaolinite lassen sich zudem auch von Wasser benetzen. Die hydrophile Eigenschaft von Smectiten und Vermiculliten rührt von der negativen Oberflächenladung der Schichtpakete sowie der Gegenwart von austauschbaren Kationen her (MURRAY, 1985; SENNETT, 1992; YARIV & MICHAELIAN, 1997).



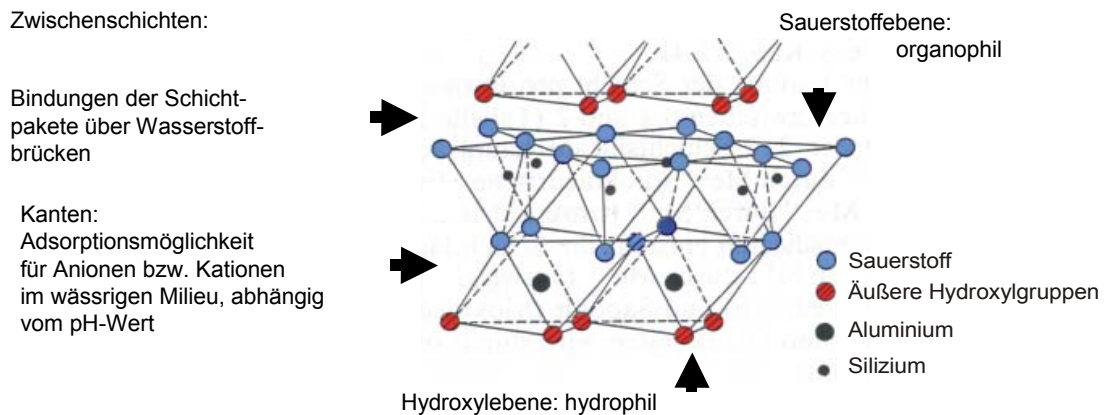


Abb.2.5: Aufbau und Eigenschaften eines Schichtpakets (umgezeichnet nach GRUNER, 1932)

Nicht-polare organische Moleküle bevorzugen die hydrophobe äußere Sauerstoff-Ebene zur Adsorption an Kaolinit-Kristallen, wohingegen polare organische Moleküle an den Schichtpaketkanten bevorzugt und an der äußeren Hydroxyl-Ebene der Oktaederschichten adsorbieren (YARIV, 2002).

Zwischen den O-Schichten und nichtpolaren Molekülen wirken Van-der-Waals-Kräfte, während zwischen den polaren Molekülen und den Kanten hauptsächlich elektrostatische Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen aktiv sind. Für den Zusammenhalt der Schichtpakete kann von einer kohäsiven Wechselwirkung gesprochen werden, welche durch 3 Haupt-Faktoren gesteuert wird:

1. Van der Waals Wechselwirkung
2. Wasserstoffbrückenbindungen
3. Elektrostatische Wechselwirkung

Unter Umweltbedingungen sind die Kanten hydratisiert. Wassersorption tritt hier in drei verschiedenen Formen auf:

- dissoziative Chemisorption
- Hydratation der Kationen
- Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen und ungeschützten Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatomen.

Basale Hydroxylgruppen sind schlechte Protonen-Donatoren (Elektronen Akzeptoren) (LAGALY, 1993). Sie formen nur Wasserstoffbrückenbindungen mit starken Basen wie der  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Hydrazins, der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe von Urea und verschiedenen Amiden, der  $\text{NO}$ -Gruppe des Pyridin-N-Oxids und der  $\text{S}=\text{O}$ -Gruppe des DMSO. Die  $\text{S}=\text{O}$ -Gruppe kann von den  $\text{OH}$ -Gruppen der Zwischenschichten sowohl über das Schwefelatom wie auch über das Sauerstoff gebunden werden. In beiden Fällen wird die Wasserstoffbrückenbindung aktiv von dem jeweiligen freien Elektronenpaar des Protonen-Akzeptors gebildet (LAGALY, 1993, YARIV, 2002).

## 2.4 Mineralbestand der Hirschau-Schnaittenbacher Kaoline

Der Mineralbestand der Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach umfasst die Verwitterungsreste von Quarz, Orthoklas (Kalifeldspat), Glimmer (Illite, Biotit, Muskovit) und glimmerartigen Mineralen der Ursprungsgesteine (SALGER 1958, KÖSTER & KROMER 1974) sowie Akzessorien verschiedener Titan- (Rutil, Anatas) und Eisenoxide und verwitterungsresistente Schwerminerale wie Monazit, Zirkon, Turmalin, Xenotim (KÖSTER & TILLMANN 1975) und Granat (KROLL, 1968). Untergeordnet finden sich hier als Neubildung Phosphate der Crandallit-Reihe (STÖRR et al. 1991). Durch Magnetscheidung werden verfahrenstechnisch in der Aufbereitung Akzessorien und die Spurenelemente Pb, Sr, Ba, P, S und Bi als Bestandteile der Crandallitminerale stark verringert.

Für einen aufbereiteten Kaolin der Hirschau-Schnaittenbacher Lagerstätte, der für die Versuche dieser Arbeit diente wird folgender Mineralbestand angegeben: 92 % Kaolinit, 3,5 % Kalifeldspäte (Orthoklas), 0,5 % Natronfeldspäte und 3 % Quarz. Akzessorisch finden sich noch Turmalin und Granat in den Restbestandteilen, die ca. 1 % ausmachen.

Die Kaolinitpartikel sind überwiegend  $>2\mu\text{m}$  im Durchmesser, ausgeprägt blättchenförmig und oftmals zu prismatischen, ziehharmonikaartigen oder wurmförmigen Aggregaten („Geldrollenstapel“) verwachsen, die infolge der ausgezeichneten Spaltbarkeit nach der Basis aufblättern. Das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke eines Kaolinitkristalls, das sogenannte Aspektverhältnis ( $AR = \text{Aspect ratio}$ ), berechnet sich nach:  $AR = L [\mu\text{m}] / d [\mu\text{m}]$  (siehe Abb. 2.6) Bei den Kaoliniten des Hirschau-Schnaittenbacher Kaolins liegt es bei 25-70:1, ist also entsprechend groß.

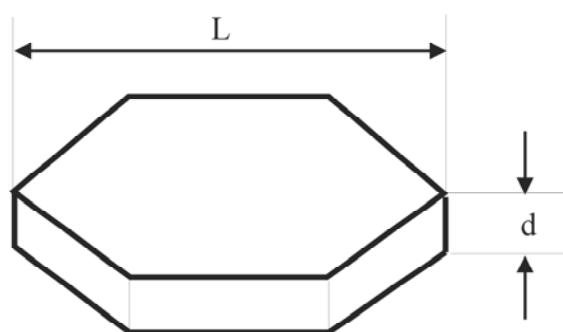


Abb.2.6: Skizze eines idealisierten Kaolinit-Kristalls

Primärere Kaolinite zeigen im Mittel, bei einer Korngrößenverteilung von ca. 80 %  $< 2\mu\text{m}$ , ein Aspektverhältnis von 45, im Vergleich hierzu liegen sekundäre Kaolinite bei 10 bis 20.

Abbildung. 2.7 zeigt eine Röntgendiffraktometeraufnahme einer regellosen Pulverprobe eines Kaolins der Hirschau-Schnaittenbacher Senke. Dieser Kaolin wurde als Ausgangsmaterial für alle Versuche verwendet. Neben den Beugungsreflexen von Kaolinit ist untergeordnet nur Quarz und in geringen Mengen Muskovit identifizierbar. Das Hauptmineral, der Kaolinit, entspricht nach JCPDS Kaolinit 1A mit der Kartenummer 14-0164.

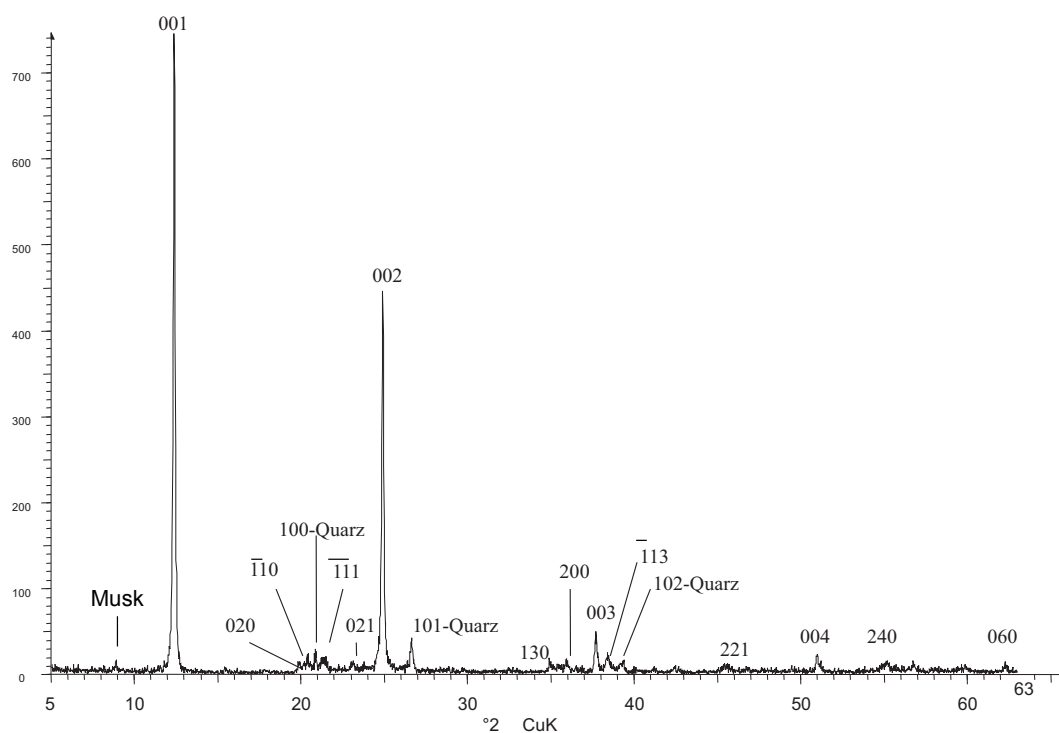


Abb.2.7: Röntgendiffraktometeraufnahme eines Kaolins der Hirschau-Schnaittenbacher Senke

## 2.5 Chemie der Hirschau-Schnaittenbacher Kaoline

### 2.5.1 Hauptelemente von drei Kaolinen

Tab. 2:1: Geochemische Zusammensetzung (Hauptelemente).

	FP 80*	Keram KaolinR**	Eingesetzter Kaolin***
SiO <sub>2</sub>	49,8 %	48,5 %	47,8 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,8 %	37,0 %	37,1 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25%	0,5 %	0,27%
TiO <sub>2</sub>	0,32%	0,35%	0,3 %
CaO	0,14%	0,2 %	0,04%
MgO	0,1 %	0,2 %	0,08%
Na <sub>2</sub> O	0,08%	0,05%	0,06%
K <sub>2</sub> O	0,99%	0,55%	0,62%
Glühverlust (1000 °C)	12,58%	12,85%	13,0 %

\* = Chemie der Hauptelemente von FP 80, geschlammter Kaolin der Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach (ÜNAL, 1978).

\*\* = Chemie der Hauptelemente von Keram-Kaolin-R Eduard Kick: Kaolin der Lagerstätte Schnaittenbach (KROLL, 1968)

\*\*\* = Chemie der Hauptelemente eines geschlammten Kaolins der Lagerstätte Hirschau-Schnaittenbach nach Angaben der Fa. Dorfner.

---

## 2.5.2 Spurenelemente von 3 Kaolinen

Tab.2.3: Verteilung der Spurenelemente (Alle Angaben in [ppm])

	Aus Köster (1980)	Aus Hils (1979)	Ausgangsmaterial
Li		28	13
Rb	98	50	
Sr	271	49	
Ba	1535	1210	1251
Pb	461	407	429
Cr	20	22	16
Mn	43	30	16
Co		<4	
Ni	6	<4	2
Cu	160	175	205
Zn	47	38	22
P	1054	1160	1305

## 3. Einlagerungsverbindungen

### 3.1 Allgemeine Geschichte

Lange bevor die Mechanismen der Einlagerungsverbindungen bzw. Interkalationsverbindungen bekannt waren, wurden sie technisch eingesetzt. Im China des 6. Jahrhunderts unserer Zeitrechnung kam es bei der Verfahrensentwicklung des Maukens von Kaolin zu einem qualitativen Fortschritt in der Porzellantechnologie. Nun war die Entwicklung des sogenannten Eierschalen-Porzellans möglich geworden.

Durch das Mauken wird die Plastizität von Tonen bzw. Tonmineralen verbessert. Hierzu wird nach der Gewinnung des Tons im Tagebau dieser unter bestimmten Bedingungen in Gruben gelagert. Durch Geheimniskrämerei sind bis heute die einzelnen Verfahrensschritte nicht eindeutig beschrieben. Ein technischer Fortschritt gelang durch den Einsatz von Harnstoff, der beim Mauken zugegeben wurde. Aus heutigen Untersuchungen weiss man, dass es sich beim Mauken in erster Linie um einen mikrobiellen Verfahrensprozess handelt (DITZ & MÖRTEL, 1987).

WEISS (1963) beschreibt die Geschichte und Entwicklung in seinem Artikel „Das Geheimnis des chinesischen Porzellans“. Nach einer Zeit der Hochblüte der chinesischen Porzellanherstellung in der Sung-Periode (960 bis 1279), geriet dieses Geheimnis um die Herstellung von hochwertigem Eierschalen-Porzellan während der Mongolenherrschaft der Yüan-Dynastie (1280 bis 1368) in Vergessenheit. Trotz erster Versuche in der Zeit der Ming-Dynastie (1368 bis 1643) gelang es erst zum Übergang zur Ch'ing-Periode (1644 bis 1722), den einstigen Standart wieder zu erreichen. Auf naturwissenschaftlicher Ebene musste noch bis 1961 gewartet werden, bis das Geheimnis von Armin Weiss gelüftet wurde (WEISS, 1961). Er wies nach, dass die entscheidende Reaktion im Mineral Kaolinit stattfindet. Durch die Einlagerung von Harnstoff in die Zwischenschichten des Kaolinitis „quellen“ die Schichtpakete des bis dahin als unquellbar befundenen 2-Schicht-Tonminerals Kaolinit in der basalen c-Achse auf. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde allgemein von der Vorstellung ausgegangen, dass an den Kristall-Oberflächen des Kaolinitis ein Kationenaustausch von  $\text{Ca}^{2+}$  bzw.  $\text{Mg}^{2+}$  gegen  $\text{NH}_4^+$ -Ionen vollzogen wird, der durch den Harnstoff geliefert, und somit zur Verbesserung der Plastizität während des Maukens beiträgt. Die Einlagerung von Kaliumacetat wurde 1961 von K. WADA erstmals beschrieben und anschließend eingehend von A. WEISS untersucht. In rascher Folge konnte

A. WEISS eine Vielzahl neuer Einlagerungsverbindungen vorstellen.

In Patentschriften (WEISS, 1963, WEISS & THIELEPAPE, 1967) sicherte er für die direkte Einlagerung in Kaolinit eine Reihe von Einlagerungsverbindungen, die wie folgt unterteilt wurden:

1. Die Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze der niederen Fettsäuren, wie zum Beispiel: Ammoniumacetat, Kaliumacetat, Rubidiumacetat, Cäsiumacetat, Ammoniumpropionat, Kaliumpropionat und Kaliumcyanoacetat.
2. Amide mit 4 und weniger Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel: Harnstoff, Thioharnstoff, Formamid, Acetamid, Chloracetamid, Kaliumamidphosphat, Kaliumamido-sulfonat und Sulfoamide.
3. Hydrazin
4. Hydroxylamine
5. Dimethylsulfoxid (DMSO)
6. Chloralhydrate
7. Flüssiger Ammoniak sowie konzentrierte Ammoniaklösung unter hohem Ammoniakdruck.

Einlagerungsverbindungen, die sich nicht direkt, sondern über Austausch- bzw. Einschleppreaktionen einlagern lassen, werden von A. WEISS im Patent USP 3309211 (WEISS & THIELEPAPE., 1967) gesichert und in 20 Gruppen unterteilt:

- (1) Gesättigte aliphatische Amine wie zum Beispiel: Propylamin, Butylamin, Pentylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Decylamin, Dodecylamin und Stearylamin.
- (2) Sekundäre und tertiäre Amine wie zum Beispiel: Diethylamin und Decylcetylamin.
- (3) Quartäre Ammoniumsalze wie zum Beispiel: Trimethylcetyl-ammonium Salze und Dimethyldistearyl-Ammonium Salze, oder N-Alkylpyridinium Salze
- (4) Diamine wie zum Beispiel: Ethylendiamin, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin und Hexamethylendiamin.
- (5) Polyimine wie zum Beispiel: Diethylentriamin, Triethylentetramin und Polyethylenimin.
- (6) Ungesättigte Amine wie zum Beispiel: Oleylamine.
- (7) Einfache und substituierte aromatische Amine, wie zum Beispiel: Anilin, Bromoanilin, Benzidin.



- (8) Heterocyclische Amine, wie zum Beispiel: Pyridin,  $\alpha$ -Aminopyridin, 3-Picolin, 4-Picolin, Collidin, Quinolin und Lutidin.
- (9) N-substituierte Säureamine, wie zum Beispiel: Dimethylformamide und N-Methylacetamid.
- (10) Fettsäureamide mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel: Propionamide und Stearinsäureamide.
- (11) Metall-Salze von Fettsäuren (Kohlenstoff-substituierten Acetaten), wie zum Beispiel: Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium-, Magnesium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Kobalt- und Nickel- Salze der Essigsäure, Propionsäure, Glycokoll, Alanin, Lysin, Maleinsäure und Lactate.
- (12) Lactame und Lactone, wie zum Beispiel:  $\epsilon$ -Caprolactam.
- (13) Alkalimetall- und Ammonium- Halide, wie zum Beispiel: Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsium-, und Ammonium fluorid, -chlorid, -bromid und Jodid.
- (14) Die Erdalkalimetall-Halide.
- (15) Die Alkalimetall-Nitrate und die Erdalkalimetall-Nitrate.
- (16) Pseudohalide, wie zum Beispiel Cyanide und Rhodanide des Lithiums, Natriums, Kaliums und Ammoniums.
- (17) Aluminium-Halide.
- (18) Die Chloride, Bromide, Jodide, Nitrate, und Acetate von Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan and Kupfer.
- (19) Die Salze von Hydroxylamin und Hydrazin.

Die meisten der angeführten Verbindungen haben für die Qualitätsverbesserungen von keramischen Massen bis heute keine Bedeutung erlangt. Lediglich Harnstoff spielt bei der Eierschalenporzellan- Produktion eine wichtige Rolle. Bei der Kaolin-Aufbereitung kommt für die Delamination von Kaolinitkristall-Aggregaten mit einer Partikelgröße von mehr als  $2\mu\text{m}$  Kaliumacetat zum Einsatz (Thiele-Patent, siehe Kap.5.1.4). Zur Unterscheidung der verschiedenen Kaolinit-Typen (LAGALY, 1993) wird neben der Einlagerung von Dimethylsulfoxid (DMSO) auch häufig Hydrazin und Formamid (KRISTOF ET AL.1999) beschrieben. In der Grundlagenwissenschaft dienen diese Verbindungen auch für die Probenvorbereitung zur indirekten Interkalation von neuen Einlagerungsverbindungen wie z.B. Methyl-2-pyrrolidone (GARDOLINSKI ET. AL., 1999), Benzamid (GARDOLINSKI ET. AL., 2000), Methylacetamid (AMARA, ET AL., 2000), Nitroanilin (KURODA ET. AL. 1999;

TAKENAWA, 2000), Nylon 6 (ITAGAKI, ET AL., 2001), Phenylphosphonat (GUIMARAES ET AL., 1998), Polyacrylamid (KOMORI, ET AL., 1999A) sowie Polyvinylpyrrolidon (KOMORI, ET AL., 1999B). Die genannten Verbindungen sind auch Hoffnungsträger für die Herstellung zukünftiger Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite.

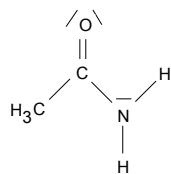
Die vorliegende Arbeit versucht dieses Ziel unter Ausschluss bereits bekannter und geschützter Verbindungen oder Verfahren zu erreichen.

### 3.2 Zur Kenntnis der Interkalation

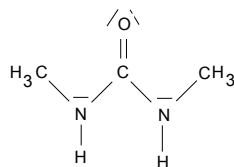
Bei der Einlagerung von Molekülen in die Zwischenschichten der Kaolinit-Kristalle werden verschiedene Verfahren beschrieben. Hauptsächlich unterscheidet man zwischen direkter Einlagerung (Interkalation) und indirekter Einlagerung von Fremdmolekülen in die Zwischenschichten des Kaolinit. Bei der indirekten Einlagerung kann noch zwischen einer Austausch- und einer Einschleppreaktion unterschieden werden.

Bei Interkalationsreaktionen, die direkt mit Kaolinit verlaufen, werden folgende Interkalate unterschieden:

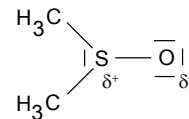
1. Salze organischer Säuren mit niedrigem Molekulargewicht (z.B.: Acetate, Cyanoacetate und Propionate)
2. Verbindungen mit einer starken Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, wie z. B.: Harnstoff, Formamide, Acetamide und Imidazole (siehe Abb.3.1).
3. Moleküle mit einem hohen Dipolmoment oder einer mesomeren Struktur, wie z.B. Dimethylsulfoxid oder Pyridin-n-oxid (siehe Abb. 3.1)



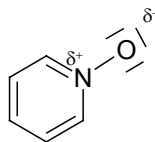
1) Säureamide



2) Harnstoffderivate



3) Dimethylsulfoxid



4) Pyridin-n-oxid

Abb.3.1: Organische Moleküle, die direkt in Kaolinit eingelagert werden können.

Moleküle, die zwei oder mehr der Eigenschaften besitzen, die unter 1) bis 3) aufgeführt sind, wie z. B.: Ammoniumacetat, N-Methylacetamid und das Kaliumsalz von Picolinsäure-n-oxid sind direkt interkalierbar. Moleküle, die nur eine dieser Eigenschaften besitzen, können auf indirektem Weg eingelagert werden (WEISS ET AL., 1963, BRINDLEY & BROWN (1980), JACOBSON (1982), RAUSSELL-COLOM & SERRATOSA (1987), LAGALY, (1993), YARIV (2002)).

## 4. Methodenbeschreibung

### 4.1 Direkte Einlagerung

Bei der direkten Einlagerung wurde ein Kaolinit der Hirschau-Schnaittenbacher Senke mit Ammonium- bzw. Kaliumacetat interkaliert. Hierfür wurde der Kaolinit zuvor 24 Stunden bei 105 °C getrocknet. Kaliumacetat wird mit bidestilliertem Wasser im Gewichtsverhältnis von 2,45 zu 1 in eine klaren Lösung unter rühren überführt. Der Kaolinit wird unter rühren mit der Kaliumacetatlösung vermengt und solange geknetet bis ein homogener gleichmäßig benetzter Teig entsteht. Diese Masse wird 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Anschließend wird die nun trocken erscheinende Masse aufgelockert, so dass ein trockenes Pulver für die weitere Versuchsführung zur Verfügung steht. Der Nachweis der Interkalation wird über Pulverröntgendiffraktometrie geführt. Alle Arbeitsschritte werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 4.2 Indirekte Einlagerung

Die indirekte Einlagerung findet im Austauschverfahren (Replacement) statt. Grundvoraussetzung hierfür ist die Lösbarkeit von Kalium bzw. Ammoniumacetat in der zu interkalierenden Substanz. Die auszutauschende Substanz, die als Flüssigkeit aufbereitet sein muss, wird im Überschuss angeboten, um zu gewährleisten, dass darin das gesamte im Kaolinit eingelagerte Kaliumacetat gelöst wird und aus dem Kaolinit deinterkalieren kann. Die entstehende Suspension wird auf einem Überkopfschüttler zwischen 24 und 144 Stunden geschüttelt. Im Anschluss wird die Suspension in einer Zentrifuge bei 4000 r/min in eine feste und eine flüssige Phase getrennt. In der festen Phase wird der Interkalationsnachweis über Röntgendiffraktometrie geführt. Ist die auf indirektem Weg einzulagernde Substanz unter Sauerstoffatmosphäre nicht stabil, muss der gesamte Einlagerungsprozess unter Stickstoff-Umgebung durchgeführt werden.

### 4.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Das Prinzip der röntgenographischen Phasenanalyse beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallgittern. Die Gitterebenenabstände jeder kristallinen Phase besitzen einen bestimmten charakteristischen Wert. Gitterebenenabstand, Beugungswinkel und Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung stehen über die sogenannte Braggsche Gleichung miteinander in Verbindung:

$$n \times \lambda = 2 d \times \sin\theta \quad (\text{Gl.4.1})$$

Zur röntgenographischen Analyse steht ein Diffraktometer D5000 der Firma SIEMENS zur Verfügung. Die Röntgenbeugung wird mit einer monochromatischen Cu-  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Bei den Versuchen werden die Diffraktogramme in einem  $2\Theta$ -Bereich zwischen  $3^\circ$  bis  $63^\circ$  aufgenommen. Für eine partielle Untersuchung, insbesondere dem Verhalten des  $d_{(001)}$ -Reflexes von Kaolinit, ist der  $2\Theta$ -Bereich von  $3^\circ$  bis  $14^\circ$  ausreichend.

Die Proben werden mit einem Step-Winkel von  $0,02^\circ$  mit 1,5 Sekunden/Step gemessen. Die Auswertung erfolgt nach JCPDS- (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Die Messungen werden auf einem  $\text{SiO}_2$ -Einkristall-Probenträger durchgeführt. Die Oberfläche der Probe ist bei trockenen Pulverproben während XRD-Aufnahme unbedeckt. Da die überwiegende Zahl der Proben wasserhaltig sind bzw. in feuchtem Zustand gemessen werden, sind sie mit einer für Röntgenstrahlen durchlässigen Mylar<sup>®</sup>-Folie auf dem Probenträger abgedeckt. Bei Proben die unter Sauerstoffausschluss hergestellt wurden ist die Abdeckung mit Mylar<sup>®</sup>-Folie unerlässlich.

Der Grad der Interkalation wurde über den Vergleich der Fläche des  $d_{(001)}$ -Basisreflex des nicht interkalierten Kaolinites mit dem des interkalierten Anteils bestimmt.

Die Berechnungen wurden anhand folgender Formel durchgeführt:

$$\alpha = A_I / (A_I + A_K) \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Wobei  $\alpha$  den Grad der Interkalation angibt,  $A_I$  die Fläche des  $d_{(001)}$ -Basisreflex des interkalierten Anteils darstellt und  $A_K$  die Fläche des  $d_{(001)}$ -Basisreflex des nicht interkalierten Kaolinitanteils beschreibt.

Eine speziell die Tonmineralogie betreffende Beschreibung der Diffraktometrie findet sich bei BRINDLEY & BROWN (1980) und MOORE & REYNOLDS (1997).

Messungen bei einer definierten Temperatur konnten auf einem D8 Diffraktometer der Fa. Bruker AXS, das mit einer HDT-1200-Heizkammer der Fa. Mri-Physikalische Geräte GmbH Karlsruhe ausgestattet ist, durchgeführt werden. Die Einzelmessungen können in 5° C-Schritten bis zu einem Temperaturmaximum von 1000°C eingestellt werden. Die Aufnahmen gehen über einen Bereich von 3° bis 63° 2 $\theta$  mit 2 Sekunden Haltezeit für die einzelnen 0.015° Schritte.

### 4.4 Thermoanalyse

Seit Le Chatelier (1887) und Roberts-Austin (1898) Minerale durch einfache Aufheizung und die dabei auftretenden Gewichts- und Energie-Änderungen charakterisiert haben (WIDMANN & RIESEN, 1990), sind thermoanalytische Methoden immer häufiger zur Bestimmung von Mineralen und ihren Eigenschaften genutzt worden. Hierfür eignen sich besonders die Differenzthermoanalyse (DTA, MACKENZIE, 1957, 1972; SMYKATZ-KLOSS, 1974 ;HEIDE, 1979; SMYKATZ-KLOSS & WARNE, 1991) und die Thermogravimetrie (TG, DUVAL 1963, KEATTCH 1969, EARNEST 1983). Über Einzelheiten der Methode siehe SMYKATZ-KLOSS (1974) und CEMIČ (2001).

#### 4.4.1 Thermogravimetrie (TG)

Bei der TG wird die Gewichtsänderung der Probe während eines vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programms in einer definierten Atmosphäre gemessen. Eine Gewichtsänderung tritt durch thermische Zersetzungen oder durch Reaktion der Probe mit der Gasphase auf.

#### 4.4.2 Differenzthermoanalyse (DTA)

Bei dieser Methode wird die Temperaturdifferenz zwischen der Probe und einer (inerten) Vergleichsprobe durch die Erfassung einer Thermospannung gemessen. Die Temperaturdifferenz dient als Anzeige für Wärmestromänderungen zwischen Ofen und Probe, die u. a. durch Reaktionen, Phasenumwandlungen und Aggregatzustandsänderungen in der Probe hervorgerufen werden. Thermische Reaktionen werden qualitativ oder "halbquantitativ" angezeigt. Man unterscheidet Reaktionen, bei denen Wärme verbraucht (endotherm) oder freigesetzt (exotherm) wird. Dabei gilt im allgemeinen, dass thermische Zersetzungen endotherm und Oxydationen exotherm sind.

#### 4.4.3 Differenzscanningkalorimetrie (DSC)

Bei der DSC unterscheidet man zwei Messprinzipien:

- a) Wärmestrom-Differenzscanningkalorimetrie
- b) Leistungskompensation-Differenzscanningkalorimetrie.

Mit Hilfe dieser Methoden werden Wärmestromdifferenzen zwischen Ofen und Probe sowie zwischen Ofen und Vergleichsprobe gemessen, während beide Proben einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm unterworfen werden. Bei der Wärmestromdifferenzscanning-Kalorimetrie wird wie bei der DTA die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz als Thermospannung aufgezeichnet. Bei der Leistungskompensations-DSC wird die Heizleistungsdifferenz erfasst, die notwendig ist, um Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Referenz auszugleichen. Die von der Probe abgegebene oder aufgenommene Wärme (Reaktionsenthalpie) ergibt sich durch Integration der Wärmestromdifferenzkurve über die Zeit (Peakfläche). Damit können im Vergleich zur DTA bei der DSC thermische Reaktionen der Probe quantitativ erfasst werden.



#### 4.4.4 Emissionsgasthermoanalyse (EGA)

Die EGA wird meist simultan mit anderen Methoden der thermischen Analyse zur Bestimmung der Art und Menge der flüchtigen gasförmigen Reaktionsprodukte eingesetzt. Für die EGA werden am häufigsten Massenspektrometer (MS) oder Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR) mit Gaszellen, aber auch Gaschromatographen in Verbindung mit einem MS (GC-MS) u.a. verwendet.

#### 4.4.5 Simultane Thermische Analyse (STA)

Werden mehrere thermoanalytische Methoden gleichzeitig an einer Probe angewandt, spricht man von Simultaner Thermischer Analyse. Die meisten kommerziellen Geräte kombinieren bereits TG/DTA oder TG/DSC. Hinzukommen dann Kopplungen mit Methoden der EGA, wie MS oder FTIR.

Weitere Begriffe und Definitionen sowie ausführliche Informationen zu den Grundlagen der Thermischen Analyse finden sich in: SCHULTZE (1969), WIEDERHOLT (1981), WENDLANDT (1986), HEMMINGER & CAMMENGA (1989), HÖHNE ET AL. (1996) u.a. Monographien sowie auf der Homepage der Gesellschaft für Thermische Analyse (GEFTA).

#### 4.4.6 STA-Geräte und Y-Kopplung mit MS und FTIR

Für die Untersuchungen kam eine STA 449 C Jupiter der Fa. Netzsch mit einem TG/DSC Probenträger und einer Pulse-TA Box (PTA) in Y-Kopplung mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) 403 C Aëolos der Fa. IPI und einer Gasmesszelle TGA-IR der Fa. Bruker zum Einsatz.

Bei der STA 449 Jupiter handelt es sich um eine sogenannte „top-loading“ Anordnung. Mit dem vorhandenen Probenträger (TG/DSC) können Proben bis ca. 100 mg in Korund-, Pt/Rh- oder Aluminiumtiegeln mit oder ohne Deckel zwischen Raumtemperatur und max. 1500 °C (je nach Tiegelart und Probe) unter Vakuum, in statischer oder strömender Atmosphäre (z. B. Luft oder Stickstoff) untersucht werden.

Über eine beheizte (230 °C) Quarzglaszweigschleife (Ø 75 µm) können freigesetzte Gase (ca. 2-3% des Gasvolumenstroms) in das QMS überführt und dort detektiert werden. Dabei

stehen der scanning mode (bei unbekanntem gasförmigen Reaktionsprodukten bis zu Massenzahlen von 300 m/e) sowie der multi-ion-detection (MID) mode (bei bekannten gasförmigen Reaktionsprodukten) zur Verfügung.

Der übrige Gasstrom wird über die Y-Kopplung durch eine beheizte (200 °C) Transferleitung (Ø 3 mm) in eine FTIR Gasmesszelle überführt. Die Zelle besitzt eine optische Weglänge von 123 mm und ein Volumen von 8.7 ml. Zur Analyse freigesetzter Gase während der STA werden in Abhängigkeit von den definierten Scanparametern 4-10 Spektren pro Minute aufgezeichnet (KAISERSBERGER & RAGER, 2001).

### **4.4.6.1 EGA mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)**

Die beim Ausheizen aus der Probe freigesetzten Gase werden bei der EGA im QMS ionisiert und nach ihrem Masse-Ladungs-Verhältnis (m/e) getrennt und detektiert. Im Folgenden wird die Arbeitsweise eines QMS kurz erläutert (ausführlich siehe Infobroschüre Balzers Instruments und die enthaltenen Referenzen).

#### 4.4.6.1.1 Ionisierung

Die Gasmoleküle werden über eine Kapillare direkt in die Ionenquelle (Filament, Glühkatode) des QMS überführt. Dort werden sie mit niederenergetischen Elektronen (50-150 eV) beschossen und in den ionisierten Zustand überführt. Die Energie der Stoßelektronen bestimmt die Art und die Anzahl der Ionen (Empfindlichkeit). Bei der Ionisierung treten neben ein- und mehrfach positiv geladenen Ionen auch Bruchstücke auf. Das Auftreten und die relative Häufigkeit der Ionenarten (Cracking pattern) ist charakteristisch für ein bestimmtes Molekül.

#### 4.4.6.1.2 Ionentrennung

Die räumliche oder zeitliche Trennung der verschiedenen Ionenarten nach ihrem  $m/e$ -Verhältnis kann mittels elektrischer oder magnetischer Felder erfolgen. In einem Quadrupolmassenspektrometer wird ein hochfrequentes elektrisches Quadrupolfeld durch vier hyperbolische Stabelektroden erzeugt. Die parallel zur Feldachse eingeschossenen Ionen vollführen unter dem Einfluss des Hochfrequenzfeldes Schwingungen senkrecht zur Feldachse. Durch Variation des Verhältnisses Gleichspannung zu Wechselspannung  $U/V$  können die Ionen eines Massenbereiches ( $m \sim V$ ) das Trennfeld passieren und auf den Detektor auftreffen.

#### 4.4.6.1.3 Detektion

Im einfachsten Fall treffen die Ionen auf einen Kollektor und geben dort ihre Ladung ab (Faraday-Auffänger). Der resultierende Strom wird registriert. Für sehr kleine Ionenströme ( $< 10^{-16}$  A) kann ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher verwendet werden. Die positiv geladenen Ionen werden auf einige keV nachbeschleunigt und durch das Aufschlagen auf einer Konversionsdynode werden kaskadenartig Elektronen ausgelöst, wodurch sehr hohe Stromverstärkungen erreicht werden.

#### **4.4.6.2 EGA mit der FTIR-Gaszelle**

Bei der STA in Kopplung mit der EGA spielt die mittlere Infrarotspektroskopie (MIR) eine wichtige Rolle bei der Identifizierung unbekannter, vor allem organischer Verbindungen, die aus der Probe freigesetzt werden. Die IR Spektroskopie beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung, die mit der Anregung von Molekülschwingungen verbunden ist. Diese Schwingungen liegen für die MIR in einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  (25 bis 2,5  $\mu\text{m}$ ) für Moleküle, die ein elektrisches Dipolmoment besitzen und IR-spektroskopisch nachweisbar sind. In den DSC-TG-Diagrammen wird das Gram-Schmidt-Signal dargestellt, welches für die FTIR nur anzeigt, ob ein MIR-Signal gemessen wird. Hier lassen sich simultan zu den detektierten Massen aus der QMS der zugehörige Charakter (polar/unpolar) der ionisierten Moleküle ablesen.

Stark polare Gruppen in einem Molekül ergeben besonders intensive Absorptionen (z.B. Carbonylgruppen, Nitrogruppen und Hydroxygruppen), während unpolare Moleküle und

Edelgase IR-spektroskopisch inaktiv sind. Die Grundschrwingungen unterteilt man in Valenzschwingungen (Streckschwingung) und verschiedene Arten von Deformationsschwingungen. Bei der Valenzschwingung ändern sich die Abstände der Atome in Bindungsrichtung; die Schwingung erfolgt in der Kernverbindungsline. Bei den verschiedenen Deformationsschwingungen beruht die Schwingung auf Änderung des Bindungswinkels. Da bei vergleichbaren Massen der schwingenden Atome die Anregungsenergien für Bindungswinkeldeformationen wesentlich kleiner sind als für Abstandsänderung in Bindungsrichtung, liegen Valenzschwingungen im allgemeinen bei höheren Frequenzen als Deformationsschwingungen.

Infrarote Strahlung eines breiten Wellenlängenbereiches wird durch eine thermische Quelle emittiert. Über ein System aus Strahlenteilern und Spiegeln kommt es zur Interferenz von emittierter Strahlung und Strahlung, die durch das Probengas in der Zelle gelenkt wurde. Das Interferogramm wird mathematisch mittels Fourier Transformation in ein Spektrum umgewandelt.

Die Beeinflussung der STA-Ergebnisse durch apparative, experimentelle und probenabhängige Parameter werden bei OSWALD & WIEDEMANN (1977) und HEMMINGER & CMMENGA (1989) diskutiert. In diesen und anderen Publikationen werden die Auswirkungen der experimentellen und probenabhängigen Einflüsse auf die Ergebnisse der TG/DSC bzw. DTA ausführlich beschrieben. KAISERSBERGER & POST (1997), RODUIT ET AL. (1997), MACIEJEWSKI & BAIKER (1997) sowie JACKSON & RAGER (2001) beschäftigen sich ausführlich mit praktischen Aspekten der Kopplung von STA und MS oder IR.

Da die Starttemperatur einzelner Reaktionen in Substanzgemischen bei sich überlagernden Peaks meistens nicht exakt bestimmt werden kann, wird im allgemeinen die Peaktemperatur als die charakteristische Größe einer Reaktion angegeben. Während jedoch die extrapolierte Starttemperatur nahezu unabhängig von den Reaktionsparametern ist, wird die Peaktemperatur u.a. von der Probenmenge und der Heizrate beeinflusst. Aus diesem Grund sind standardisierte Messbedingungen bzw. die Angabe der Messbedingungen für jede durchgeführte Analyse unerlässlich.

Tab. 4.1: Beispiel für die Angabe von Messbedingungen

TG/DSC/MS	
Probenmenge	50 mg
Korngröße	< 200 $\mu\text{m}$
Packungsdichte	lose eingefüllt, keine Kompaktierung
Referenzmaterial	leerer Tiegel, mit Deckel
Ofenatmosphäre	80 ml/min Luft + 20 ml/min $\text{N}_2$
Tiegel	Pt
Thermoelemente	Pt/Pt <sub>90</sub> Rh <sub>10</sub>
Heizrate	10 K/min
Temperaturintervall	25-1000 °C

Die Reduzierung der Heizrate dient im allgemeinen dazu, sich überlagernde Reaktionen zu trennen. Durch die geringere Heizrate können Temperaturdifferenzen in der Probe schnell genug ausgeglichen werden, wodurch die Peaktemperaturen getrennt und zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden. Allerdings wird dadurch die Peakintensität stark reduziert und im Extremfall kann eine Reaktion nicht mehr beobachtet werden (EMMERICH & SMYKATZ-KLOSS, 2002).

#### 4.5 Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM)

Für die visuelle Untersuchung der Kaolinite und der behandelten Kaolinite wurde ein Environmental Scanning Electron Mikroskop (ESEM), das Philips ESEM XL 30 FEG verwandt. Diese spezielle Modifikation eines Raster-Elektronen Mikroskop besitzt eine Probenkammer, die, statt mit Vakuum, bei 1 – 3 Torr Wasserdampf betrieben werden kann. Da das Gerät mit einem Sekundär-Elektronen-Detektor ausgerüstet ist (GSE-Detektor), kann auf eine Bedampfung der Proben mit Kohlenstoff oder Gold verzichtet werden. Das ESEM eignet sich aus diesem Grund besonders für die Betrachtung von sensiblen Proben, wie interkalierte Kaolinite, die unter Vakuum keine Stabilität zeigen. Für die Darstellung von delaminierten Kaoliniten ist die Auflösung unter Wasserdampf-atmosphäre nicht ausreichend. Eine präparative Methode für die Betrachtung mit einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM) steht nicht zur Verfügung.

Ausführliche Literatur findet sich bei REIMER & PFEFFERKORN (1977), SCHMIDT (1994), WATT (1997) und GOLDSTEIN et al. (1997).

#### **4.6 Ionenchromatographie**

Die Ionenchromatographie ist ein flüssigkeitschromatographisches Trennverfahren. Die Methode beruht auf einem Ionenaustauschprozess zwischen einer mobilen Phase (Eluent) und einer stationären Phase (Kunstharz als Trägermaterial der Säulenfüllung). Letztere trägt eine funktionelle Gruppe, welche die zu messenden Komponenten unterschiedlich lange fixiert. Die Ionen werden nach einer spezifischen Rückhaltezeit (Retentionszeit) im Leitfähigkeitsdetektor registriert. Nach einer vorausgegangen Kalibration können die Ionenkonzentrationen durch Integration über die Peakflächen im Chromatogramm quantifiziert werden.

Die Messungen wurden mit einem LC 20 der Fa. Dionex durchgeführt. Näheres zur Ionenchromatographie findet sich bei WEIß (1991).

#### **4.7 Mikrowellentechnologie**

Während der letzten Jahrzehnte gab es ein wachsendes Interesse von Seiten der Industrie an der Mikrowellenprozesstechnik. In vielen industriellen Bereichen wurde die Mikrowellentechnik bei Frequenzen von 2,45 GHz und 0,915 GHz bereits erfolgreich in Prozesse integriert, wie z.B. beim Regenerieren, Kochen und Backen von Nahrungsmitteln, beim Trocknen diverser Materialien, Aushärten und Vulkanisieren von Polymeren usw.. Der Einsatz der Mikrowellentechnik ist besonders von Vorteil bei dielektrischen Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit.

Beim konventionellen Erwärmungsverfahren wird über Strahlung und Konvektion nur die Materialoberfläche erreicht und die Wärmeenergie über Wärmeleitung ins Materialinnere transportiert. Dies kann sehr viel Zeit in Anspruch nehmen, insbesondere für voluminöse Produkte aus Materialien mit geringer Wärmeleitfähigkeit, wie z.B. Polymere, Pulver, Gläser und Verbundwerkstoffe aus denselben.

Die Mikrowellenenergie hingegen kann das Materialvolumen durchdringen, wo sie durch unterschiedlichen Absorptionsmechanismen, wie elektronische oder ionische Leitfähigkeit, Dipolrelaxation oder der Anregung von Schwingungen im Kristallgitter, direkt in Wärme

umgewandelt wird. Damit lässt sich eine trägheitslose Volumenheizung realisieren.

Für einige spezifische Materialien, die sich durch sehr geringe dielektrische Verluste auszeichnen oder eine besonders homogene Erwärmung erfordern, kann der Einsatz von höheren Mikrowellenfrequenzen im Millimeterwellenbereich von Vorteil sein. Denn mit zunehmender Frequenz nimmt absorbierte Leistung zu, und es ist wesentlich einfacher, im Anwendungsofen eine homogenere Feldverteilung und damit homogenere Erwärmung zu realisieren, als bei den weit verbreiteten Mikrowellenfrequenzen von 2,45 GHz.

Für die in den folgenden Kapiteln (siehe Kap.7 und Kap.8) beschriebenen Untersuchungen zur Mikrowellenbehandlung von Schichtsilikaten wurde die kompakte Gyrotron-Anlage des Instituts für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM) des Forschungszentrums Karlsruhe eingesetzt (BYKOV et al. 1995). Als Mikrowellenquelle dient hier ein sogenanntes Gyrotron, welches bei einer Frequenz von 30 GHz eine Ausgangsleistung von maximal 15 kW besitzt.

Neben der Variation der Prozesstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ] können in der Prozessführung auch die Parameter Heizrate [ $\text{K}/\text{min}$ ] und die Haltezeit [ $\text{t}$ ] verändert werden. Die Hochfrequenzleistung, die auf 15 kW begrenzt ist, kann kontinuierlich oder gepulst der Probe aufgegeben werden. Im kontinuierlichen Betrieb wird die Ausgangsleistung über die Variation der Betriebsspannung des Gyrotrons verändert. Beim gepulsten Betrieb wird die Millimeterwellenleistung auf den maximalen Wert eingestellt und die mittlere Leistung über eine Variation des Puls-Pausen-Verhältnisses geregelt.

## 5. Einlagerungsversuche/Interkalation

### 5.1 Direkte Einlagerung

Da Kaolinit nicht direkt mit vielen möglichen Molekülen interkaliert werden kann, muss zuvor eine direkte Einlagerung für das „öffnen“ (siehe Abb.5.1) der Zwischenschichten erfolgen. Für eine direkte Interkalation stehen verschiedene Moleküle zur Verfügung (siehe Kap.3.2). In Tabelle 5.1 sind die gebräuchlichsten Interkalate mit ihrem gegenwärtigen Beschaffungswert (bei 1kg), der Dauer der Einlagerung, der Einlagerungstemperatur wie dem veränderten d-Wert des (001)-Reflex gegenüber Kaolinit ((001)-Reflex bei 0,72 nm) aufgeführt. Letzterer wird auch als Wert für die Expansion der Schichtpakete verwandt.

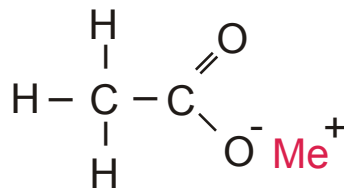
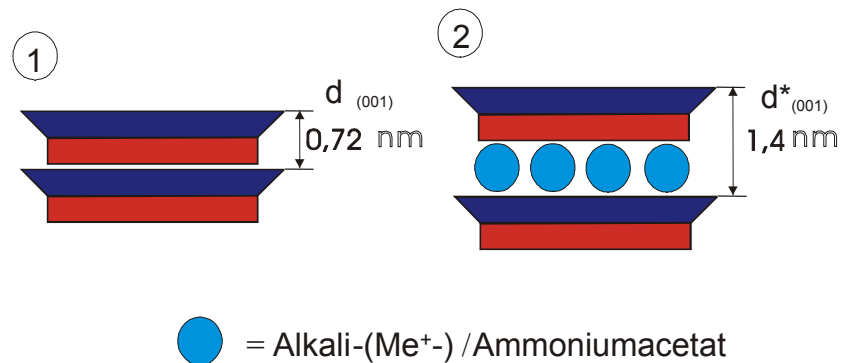


Abb.5.1: Direkte Einlagerung von Me<sup>+</sup>-/Ammoniumacetat als „Türöffner“ für weitere Modifizierungen



Tabelle 5.1: Vergleich von ausgesuchten Verbindungen für eine direkte Interkalation:

<b>Interkalationsverbindung</b>	<b>Preis: €/Kg*</b>	<b>Einlagerungsdauer</b>	<b>Einlagerungstemperatur</b>	<b>Expansion auf</b>
<b>Acetamid</b>	<b>91,50</b>	<b>7 Tage</b>	<b>85 °C</b>	<b>1,09 nm</b>
<b>Ammoniumacetat</b>	<b>38,30</b>	<b>11 Tage</b>	<b>RT</b>	<b>1,4 nm</b>
<b>Dimethylsulfoxid (DMSO)</b>	<b>38,50</b>	<b>4 Tage</b>	<b>65 °C</b>	<b>1,18 nm</b>
<b>Hydrazin</b>	<b>260,20</b>	<b>3 Tage</b>	<b>RT</b>	<b>1,04 nm</b>
<b>Kaliumacetat (KAc)</b>	<b>22,65</b>	<b>1 Tag</b>	<b>RT</b>	<b>1,4 nm</b>
<b>n-Methylformamid</b>	<b>32,30</b>	<b>3 Tage</b>	<b>RT</b>	<b>1,07 nm</b>

\* = Stand Nov. 2002

RT = Raumtemperatur

Aus Tabelle 5.1 wird ersichtlich, dass Kaliumacetat das kostengünstigste und am schnellsten zu interkalierende Molekül ist. Es ist bei Raumtemperatur anwendbar und bietet als „Türöffner“ für Austauschreaktionen die größte Expansion der Zwischenschichten. Bekannte Einlagerungsverbindungen, wie z.B. Harnstoff (Urea), sind wegen ihrer langen Einlagerungsdauer (> 15 Tage bei 65° C) in Tabelle 5.1 nicht aufgeführt (WEISS et. al, 1963).

### 5.1.1 Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumacetatkaolinit

Im ersten Schritt wird der Zwischenschichtraum des Kaolinitis mittels Interkalation von Salzen niederer Fettsäuren zugänglich gemacht. Es handelt sich um Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumacetate. Von Bedeutung ist, dass Ammoniumacetat nur eine thermische Stabilität bis ca. 50 °C aufweist und sich bei höherer thermischer Beanspruchung in die Bestandteile Ammoniak (NH<sub>3</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasser (H<sub>2</sub>O) zersetzt. Die Versuche verlaufen alle bei Raumtemperatur. Für die verfahrenstechnische Betrachtung spielt die Menge des Interkalats und seiner notwendigen Begleitmoleküle, sowie die stoffliche Komposition, die Kinetik und die Stabilität eine wichtige Rolle.

### 5.1.1.1 Interkalation mit Kaliumacetat (KAc)

Kaliumacetat (siehe Abb.5.2),  $\text{KCH}_3\text{CO}_2$ , ist das Kaliumsalz der Essigsäure, und bildet farblose Kristalle, die sich sehr gut (2.530g/l bei 20° C) in Wasser lösen. Seine molare Masse beträgt 98,15 g/mol und seine Dichte 1,57 g/cm<sup>3</sup>.

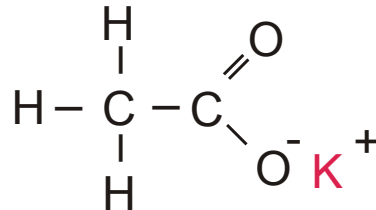


Abb.5.2: Strukturbild von Kaliumacetat

Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 292° C und zersetzen sich ab ca. 440° C. Es ist gesundheitlich unbedenklich. Es findet Verwendung als Lebensmittelzusatzstoff (E 261) und dient der Säureregulation, d.h. der Einstellung des pH-Wertes (Pufferfunktion). Deshalb findet es Verwendung als Konservierungsmittel und Säuerungsmittel, vor allem in Haushaltsessig (5-10%) und Essigessenz (25-80%, synthetischer Essig). Hochreines Kaliumacetat dient auch als Ausgangskomponente zur Medikamentenherstellung, z.B. für Penicillin-G-Kalium (WIKIPEDIA, 2004).

Die Einlagerung von Kaliumacetat wurde von K. WADA (1961) erstmals beschrieben und anschließend eingehend von A. WEISS (1963) untersucht. Die noch heute aktuellen Einlagerungsmodelle (Keil- bzw. Ringmechanismus) wurden von H. ORTH (1970) entwickelt und näher bestimmt. Neueste Untersuchungen zur Einlagerung von Kaliumacetat finden sich bei FROST ET. AL. (1999, 2001) und bei CRUZ & DURO (1999).

Bei den Interkalationsversuchen am Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit wird neben der Menge an Kaliumacetat auch die nötige Menge an Wasser ermittelt. Um das Kaliumacetat in den Kaolinit einzulagern, muss es zuvor aus dem festen Aggregatzustand in eine Lösung überführt werden, hierfür wird dem Kaliumacetat Wasser beigegeben. Um das System möglichst einfach zu gestalten, kommt bidestilliertes Wasser zum Einsatz.

So werden im ersten Schritt, bezogen auf 5g Kaolinit, je 10, 20 und 30 Gew.-% Kaliumacetat beigegeben. In einem zweiten Schritt wird ein Wassergehalt mit 10 Gew.-% (siehe Abb.5.3) eingestellt. Nach einer Verweilzeit, die je nach Versuch zwischen 5 Minuten und mehreren Tagen oder Wochen liegt, wird der Interkalationsgrad mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt (siehe Kap. 4.3). Die Proben zeigen einen vom

Kaliumacetatgehalt abhängigen Einlagerungsgrad (siehe Abb. 5.3 und 5.4). Für die Proben mit 10% KAc wird nach 48 Stunden ein Einlagerungsgrad von 34 %, bei 20 % KAc wird ein Einlagerungsgrad von 93% und bei 30 % KAc ein Einlagerungsgrad von 98% berechnet.

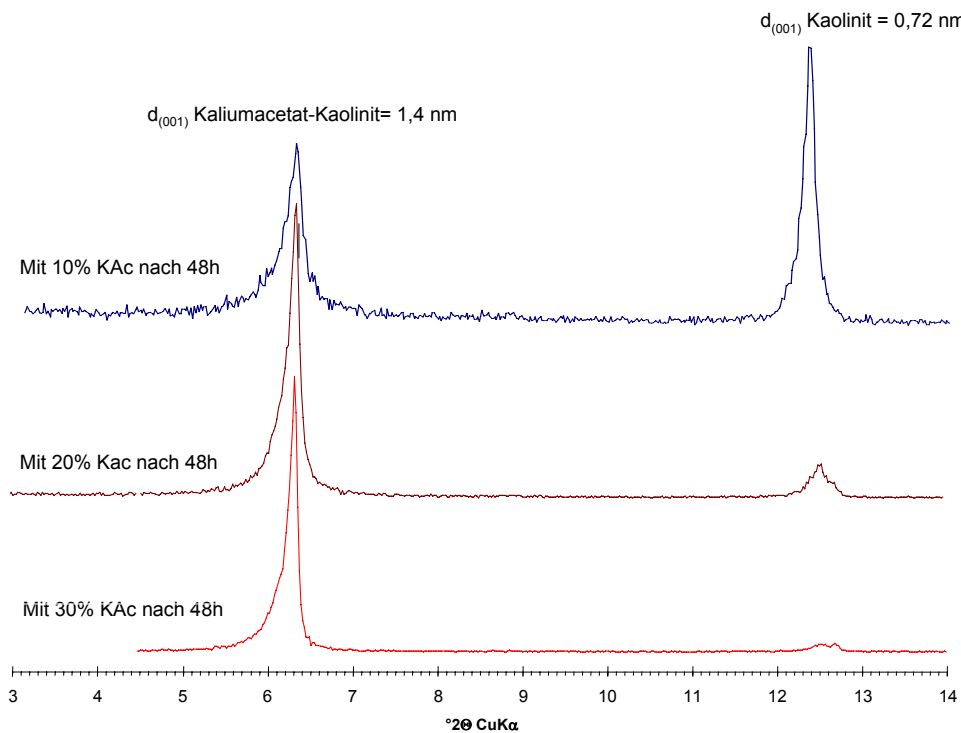


Abb.5.3: Unterschiedlicher Einlagerungsgrad bei 10%, 20% und 30% KAc-Gehalt

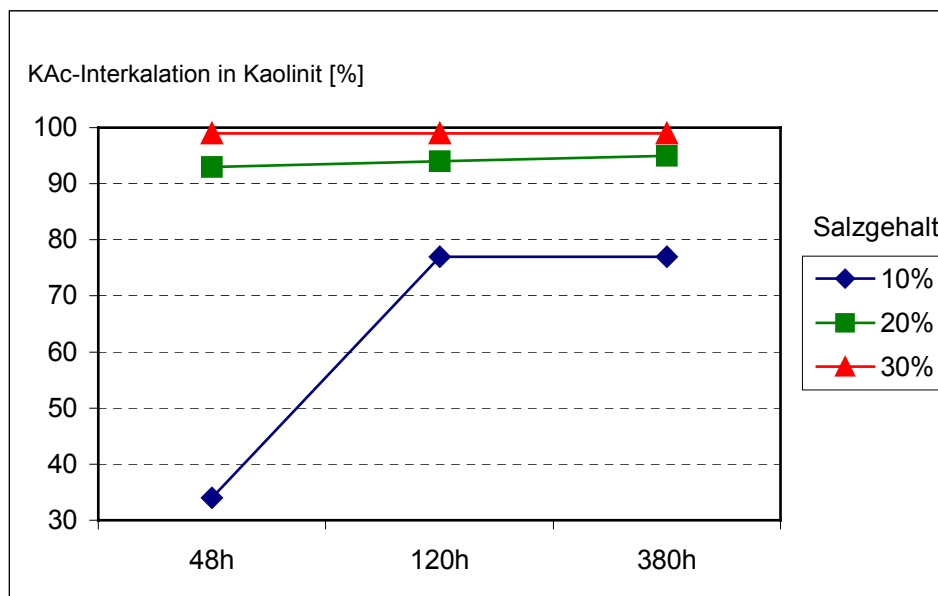


Abb.5.4: Interkalationsgrad der Proben in Abhängigkeit vom Kaliumacetatgehalt (in Gew.-%)

In einer weiteren Versuchsführung wird der Wassergehalt der zu interkalierenden Proben auf Werte von 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 25 Gew.-% eingestellt. Bei einem Wassergehalt

von 10 Gew.-%, bezogen auf den Kaolinit, werden deutlich höhere Interkalationsraten als bei 20 Gew.-% beobachtet. Die Interkalation nimmt mit einem über 10 Gew.-% liegenden Wassergehalt ab. Bei Proben mit mehr als 20 Gew.-%-Wasser findet keine Interkalation mehr statt (siehe Abb.5.5).

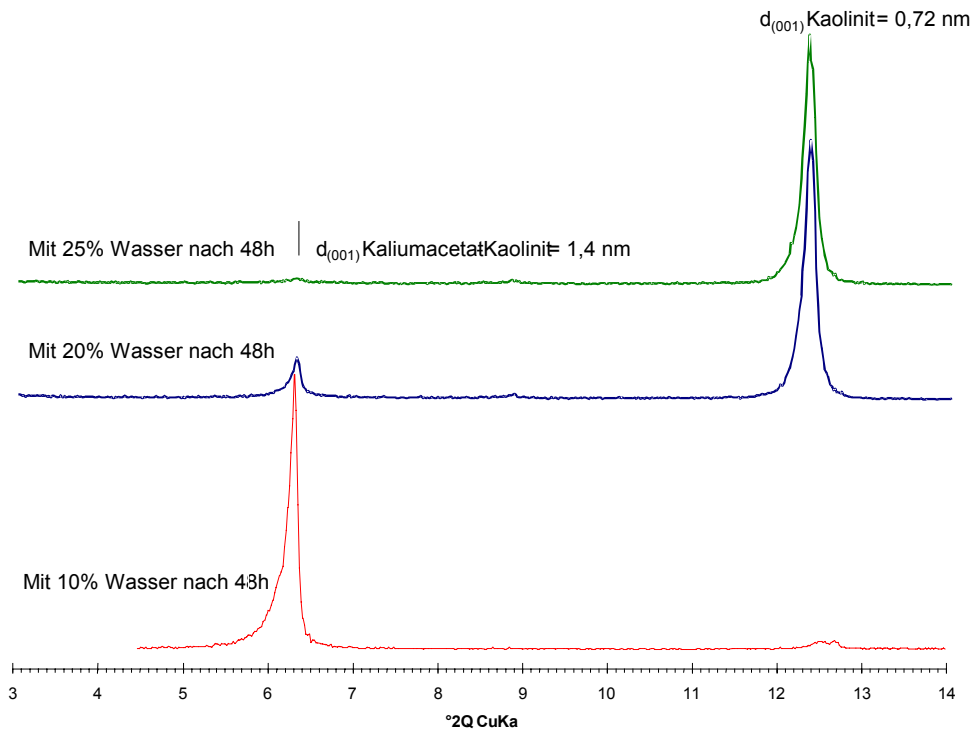


Abb.5.5: Einlagerung bei einem Kaliumacetatgehalt von 30 Gew.-% und unterschiedlichem Wassergehalt nach 48h.

Dieser Vorgang kann so gedeutet werden, dass das Kaliumacetat in wässriger Lösung dissoziiert und dem Interkalationsprozess nicht mehr zur Verfügung steht. Dieser Umstand kann in weiterführenden Versuchen für die Deinterkalation in einer Austauschreaktion für das Erstinterkalat genutzt werden.

Bei der Einlagerung von Kaliumacetat, analoges gilt für die anderen Alkali- bzw. Erdalkaliacetate (siehe Kap.5.1.1.2, Kap.5.1.1.3. und Kap. 5.1.1.4), kann ein hoher Interkalationsgrad bei einem Gewichts-Verhältnis von Kaolinit zu Acetatsalz von ca. 3 zu1 beobachtet werden.

In den Versuchen von MAXWELL & MALLA (1997, 1999) wird für den Kaolinit Kaogloss 90 der Thiele-Company ein optimales Gewichts-Verhältnis von 62 zu 27 zu 11 (Kaolinit zu Kaliumacetat zu Wasser) für die Einlagerung von Kaliumacetat angegeben.

Die Interkalationskinetik ist bei Proben mit 27% Gew.-% KAc und 11 Gew.-% H<sub>2</sub>O in Tab. 5.2 sowie in Abb.5.6 dargestellt.

Tab.5.2: Einlagerungskinetik von Kaliumacetat in Kaolinit

Zeit nach Ansetzen der Probe	5 min	30 min	45 min	1 h	2h	3h	6h	15h	18h	24h
Grad der Interkalation	38%	70%	74%	83%	86%	89%	96%	98%	98%	98%

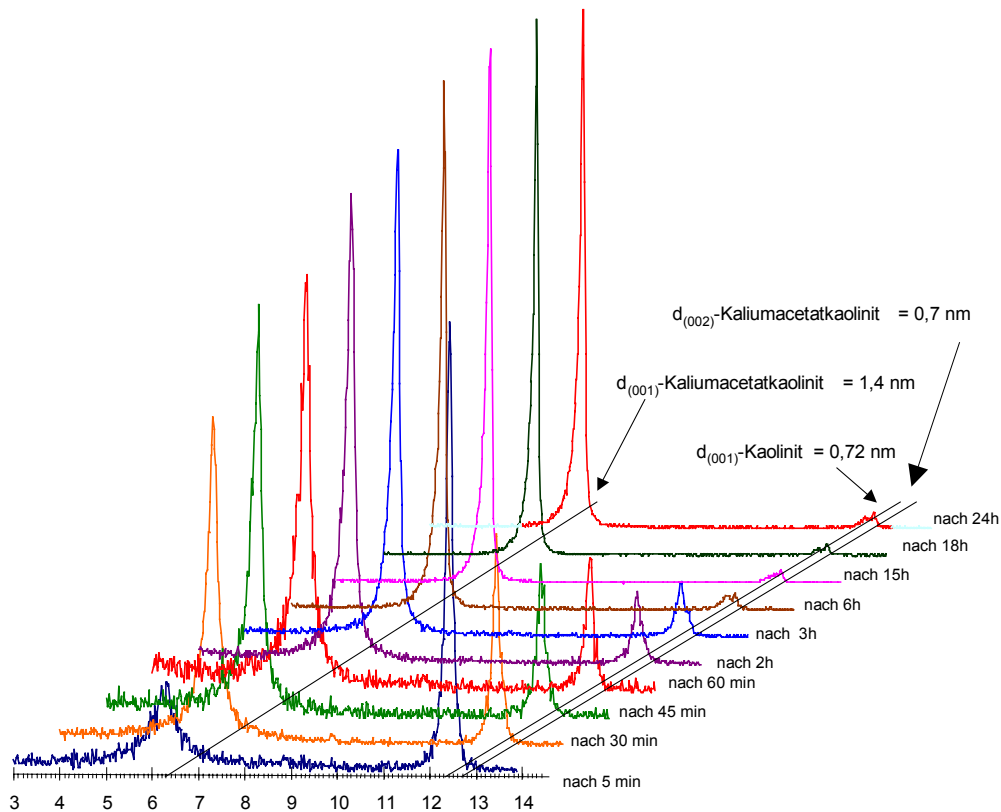


Abb.5.6: Zeitreihe der Einlagerung bei einem Verhältnis der Bestandteile nach Maxwell &amp; Malla (1997).

Bereits nach 6 Stunden sind bei 27 Gew.-% KAc und 11 Gew.-% H<sub>2</sub>O 96% des Probenmaterials interkaliert. Der fast vollständige Interkalationsgrad der Proben von 98% nach 15 Stunden bleibt auch nach längerer Standzeit konstant, sofern der Wassergehalt gleich bleibt. Dieses Verhältnis führt bei Versuchen für Kaolinite der Hirschau-Schaittenbacher Senke zu einen Einlagerungsgrad von 98 %.

Werden in Versuchen mit abnehmendem Salzgehalt auch die Wassergehalte so reduziert, dass das in den Versuchen von MAXWELL & MALLA (1997, 1999) beschriebene Gewichts-Verhältnis nur auf Kaliumacetat und Wasser bei relativer Zunahme von Kaolinit beibehalten wird, so können auch mit geringeren Kaliumacetatgehalten (5 Gew.-%) vergleichsweise hohe Interkalationsraten erzielt werden (siehe Abb5.7). Es zeigt sich auch

in dieser Versuchsreihe, dass das optimale molare Verhältnis von KAc zu Wasser 2,2 beträgt. Es werden Interkalationsraten von 60 % nach 48 Stunden beobachtet.

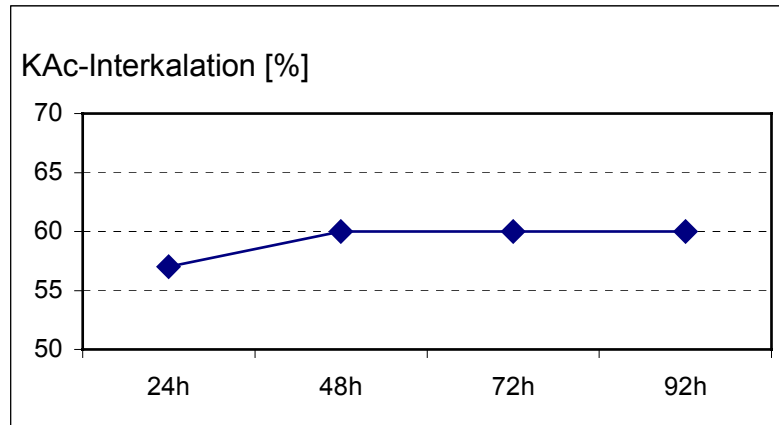


Abb.5.7: Einlagerung mit 5 Gew.-% KAc bei dem molaren Verhältnis Kac/Wasser von 2,2.

### 5.1.1.2 Interkalation mit Ammoniumacetat (NH<sub>4</sub>Ac)

Ammoniumacetat (siehe Abb. 5.8), CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, ist das Salz des Ammoniaks NH<sub>3</sub> mit der Essigsäure, bildet farblose Kristalle, die sich sehr gut (1400 g/l bei 20° C) in Wasser und auch gut in Ethanol lösen und schwach nach Essigsäure riechen. Seine molare Masse beträgt 77,08 g/mol, es hat eine Dichte von 1,17 g/cm<sup>3</sup> und einen Schmelzpunkt von 114 °C.

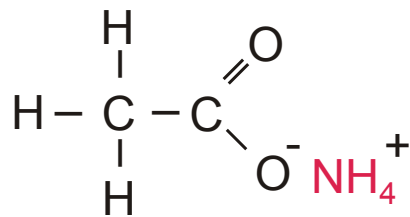


Abb.5.8: Struktur von Ammoniumacetat

Im festen Zustand bildet es eine hygroskopische Masse, die in Lösung neutral reagiert. Es lässt sich aus Ammoniumcarbonat oder Ammoniak gewinnen, auf den Eisessig einwirkt. Verwendung findet das Ammoniumacetat in der Färberei oder zur Fleischkonservierung. Es wird im Labor zur Herstellung von Pufferlösungen verwendet (pH-Wert-Stabilisierung). In der Mikroskopie wird es in Mischung mit Gummi arabicum als Einschlussmittel zur Herstellung von Dauerpräparaten eingesetzt (WIKIPEDIA, 2004).

Untersuchungen über die Interkalation von Ammoniumacetat in Kaolinit werden bei WEISS & SCHÄFFER (1964) ausführlich beschrieben.

Bei Interkalationsversuchen mit Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit wird diesem auf eine Einwaage von 5g je 10, 20 bzw. 30 Gew.-% Ammoniumacetat beigegeben. Der Wassergehalt betrug in den Versuchen 10 Gew.-% (siehe Abb.5.9).

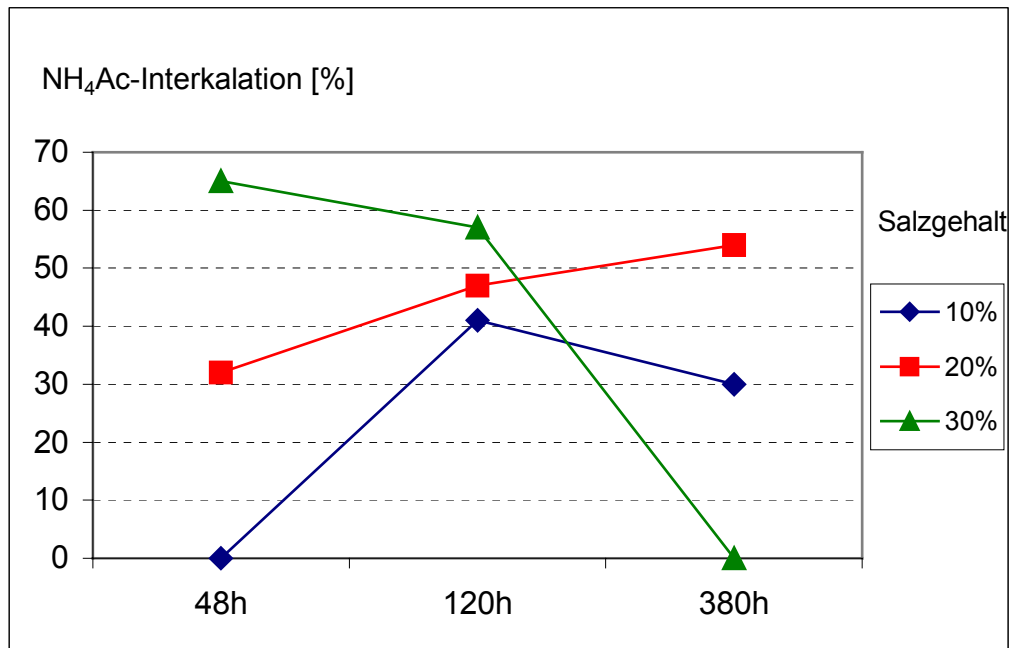


Abb.5.9: Interkalation von  $\text{NH}_4\text{Ac}$  in Abhängigkeit vom Salzgehalt bei 10 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Interkalation von  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ist im Gegensatz zu der Einlagerung von Kaliumacetat (vergleiche Abb.5.6) die Einlagerungskinetik verzögert (nach 1h keine Interkalation). Bei einer Probe mit 30 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  und 10 Gew.-% Wasser wird in einer Zeitreihe (siehe Abb. 5.9) nach 48 Stunden ein Einlagerungsgrad von ca. 65 % berechnet. Nach 120 Stunden werden nur noch 57 % Einlagerung gefunden. Im Röntgendiffraktogramm (siehe Abb.5.10) wird hier neben dem  $d_{(001)}$ - 1,4 nm-Peak auch ein  $d_{(001)}$ -1,7 nm-Peak beobachtet. Dies bedeutet 2 koexistierende Aufweitungen durch Interkalation (siehe D in Abb5.10). Bei Proben mit 20 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ist nach 48 Stunden ein Interkalationsgrad 32% zu beobachten. Bei Proben mit 10 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  ist nach 48 Stunden keine Interkalation festzustellen (siehe A in Abb. 5.10). Eine Interkalation mit  $d = 1,4$  nm wird in dieser Probe erst nach 120 Stunden beobachtet. Diese Interkalation verläuft 2-phasig, d.h. nach 120 Stunden zeigt der  $d_{(001)}$ -Reflex eine Aufweitung von 0,72 nm auf 1,4 nm (siehe B in Abb. 5.10). Nach weiteren 260 Stunden ist die Aufweitung auf 1,7 nm angewachsen (siehe C in Abb. 5.10).



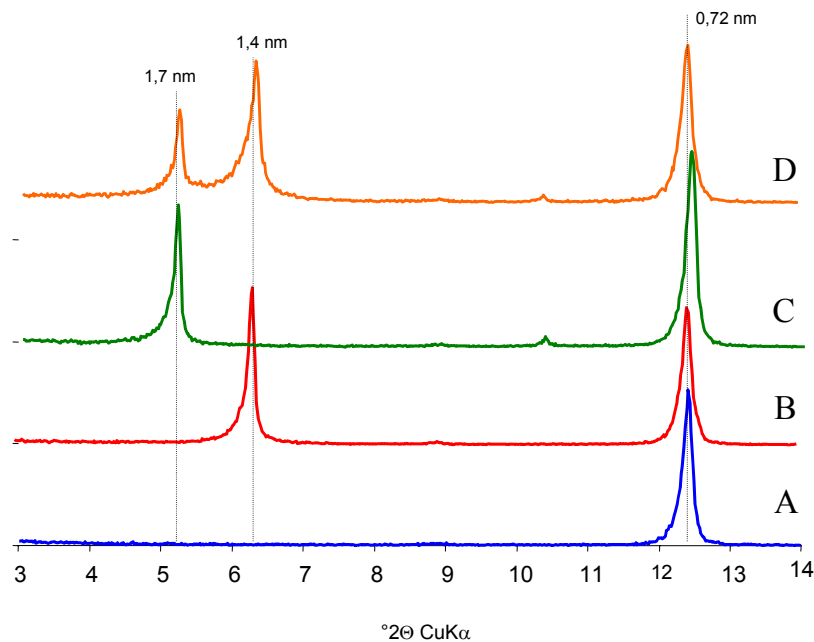


Abb.5.10: XRD: Interkalation mit 10 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  in Kaolinit und einem Wassergehalt von 10 Gew.-% nach 48 (A), 120 (B) und 380 Stunden (C), sowie mit 30 Gew.-%  $\text{NH}_4\text{Ac}$  und einem Wassergehalt von 10 Gew.-% nach 120h (D).

Die Proben, die zu einer Aufweitung von  $d_{(001)}$  1,7 nm führen, wurden in einem Exsikkator mit einer Ammoniumacetat-Atmosphäre aufbewahrt. Dies führt neben der Aufweitung auch zu einer Abnahme des Gesamtinterkalationsgrads (siehe D in Abb.5.10). Dies zeigt die Empfindlichkeit des  $\text{NH}_4\text{Ac}$  gegenüber der geringfügigen Veränderung der relativen Luftfeuchte respektive der Umgebungstemperatur.

Die Ergebnisse der Versuche ohne zusätzliche Ammoniumacetat-Atmosphäre sind in Abb. 5.11 dargestellt. Auch hier zeigen die Versuche ein Interkalationsmaximum in Abhängigkeit von der Zeit und vom Salzgehalt. Zwischen 120 Stunden und 380 Stunden nimmt der Interkalationsgrad ab. Dies wird im Zusammenhang mit der Neigung von Ammoniumacetat, sich bereits bei Raumtemperatur zu Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser zu zersetzen, gedeutet.

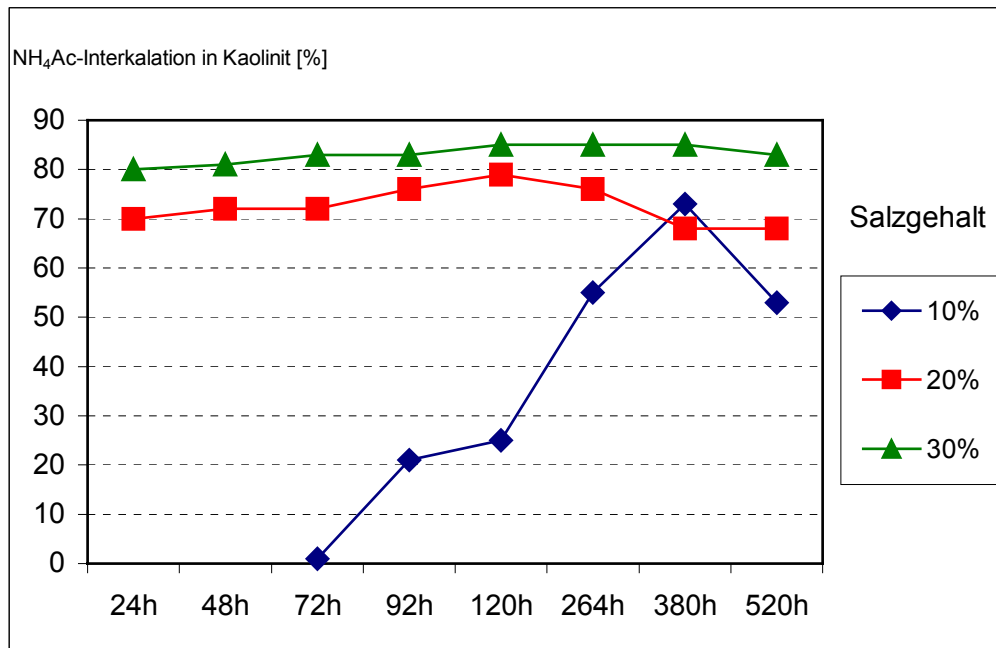


Abb.5.11: Interkalationsversuche mit  $\text{NH}_4\text{Ac}$  in Abhängigkeit vom Salzgehalt bei 10 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bei einem Wassergehalt von 20 Gew.-% (bezogen auf den Kaolin) kann bei dem Einsatz von  $\text{NH}_4\text{Ac}$  keine Interkalation beobachtet werden (siehe Abb. 5.12). Dies bedeutet eine wesentlich höhere Sensibilität des  $\text{NH}_4\text{Ac}$  auf eine Wassergehaltsveränderung gegenüber Kaliumacetat.

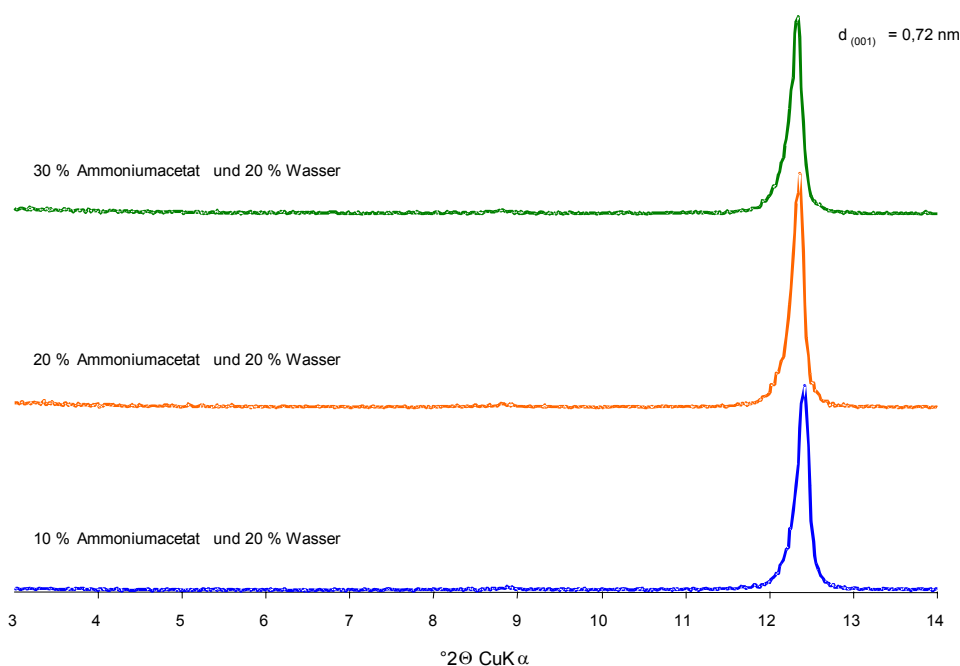


Abb.5.12: Einlagerungsversuche mit einem Wassergehalt von 20 Gew.-% nach 92 Stunden

Analog den Versuchen mit Kaliumacetat wurden Versuchsreihen mit Ammoniumacetat hinsichtlich des Einflusses des molaren Verhältnis von Wasser zu Salz durchgeführt. Dieses liegt bei den durchgeführten Versuchen bei 1,7. Auch hier sieht man (analog den Versuchen mit Kaliumacetat), dass mit geringeren Ammoniumacetatgehalten vergleichsweise hohe Interkalationsraten erzielt werden.

Proben mit unterschiedlichem Salzgehalt zeigen, dass das Interkalationsmaximum bei ca. 30%  $\text{NH}_4\text{Ac}$ -Anteil liegt (siehe Abb. 5.13).

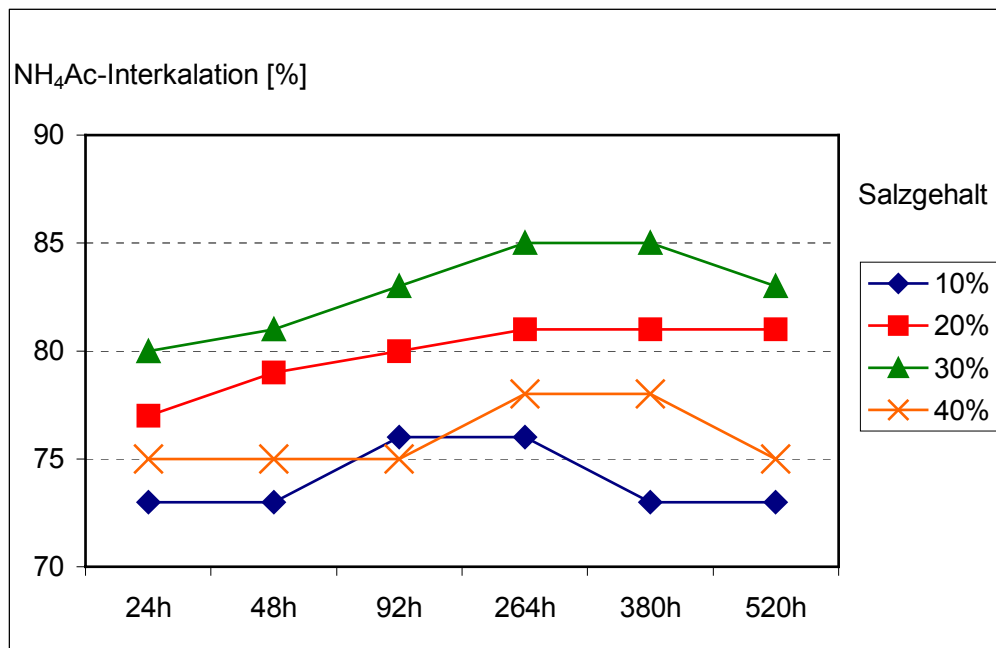


Abb.5.13: Interkalation von  $\text{NH}_4\text{Ac}$  bei einem konstanten molaren Verhältnis von Wasser zu Salz von 1,7.

Dieses Salz zeigt gegenüber dem Kaliumacetat ähnliche Interkalierbarkeit und Interkalationsraten, wenn diese auch unter den Werten von Kaliumacetat liegen.

### 5.1.1.3 Interkalation mit Rubidium- und Cäsiumacetat

Rubidiumacetat,  $\text{CH}_3\text{COORb}$ , hat die molare Masse von 144,5 g/mol. Cäsiumacetat,  $\text{CH}_3\text{COOCs}$ , hat die molare Masse von 191,9 g/mol. Beide Salze finden keine besondere Verwendung.

Die Einlagerung von Rubidium- und Cäsiumacetat in Kaolinit wurde von A. WEISS (1967) erstmals beschrieben, detailliertere Untersuchungen von Cäsiumacetat in Kaolinit finden sich bei FROST ET. AL.(1999, 2001).

In der Versuchsreihe wird analog dem Gewichts-Verhältnis von Kaolinit zu Acetatsalz zu Wasser mit 62 zu 27 zu 11, statt dem Kaliumacetat den Proben Rubidium- bzw. Cäsiumacetat beigegeben.

Beide Alkaliacetate weisen je eine Aufweitung auf 1,40 nm (siehe Abb.5.18 und 5.19). A. WEISS (1963) beschreibt für Rubidiumacetat eine Aufweitung auf 1,42 nm und für Cäsiumacetat auf 1,46 nm und bezieht dieses Ergebnis auf die größeren Kationendurchmesser von Rb mit 0,294 nm und Cs mit 0,334 nm (im Vergleich K mit 0,266 nm).

Für die beiden Alkaliacetate Rubidium- und Cäsiumacetat werden gegenüber dem Kaliumacetat sehr ähnliche Beobachtungen in Bezug auf die Interkalierbarkeit von Kaolinit gemacht. Bereits nach 24 Stunden ist ein nahezu stabiler Interkalationsgrad von 97% erreicht, der sich bei Cäsiumacetat nur geringfügig nach 48 Stunden von 83 auf 85% steigert (siehe Abb. 5.14).

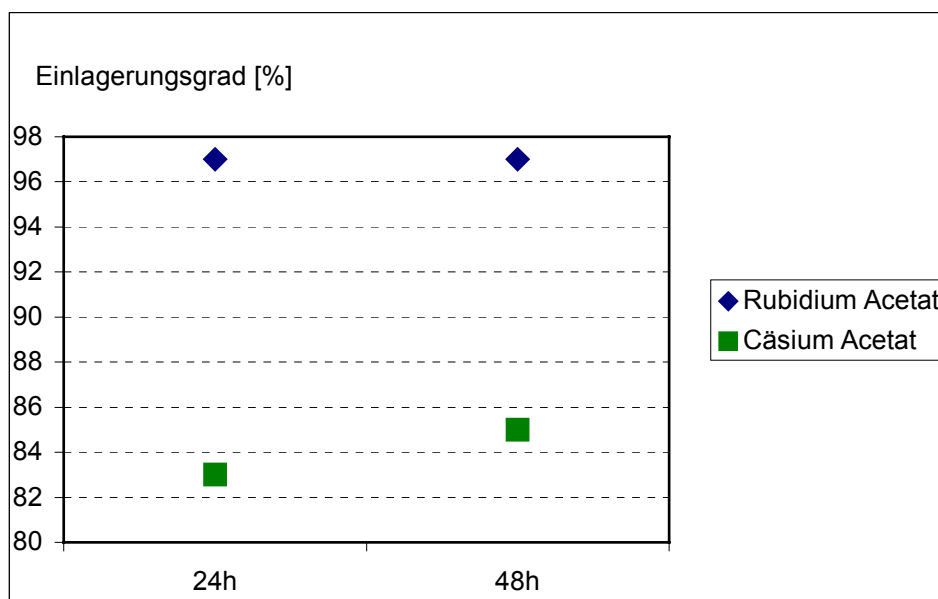


Abb.5.14: Interkalationsgrad von Rubidium-, und Cäsiumacetat

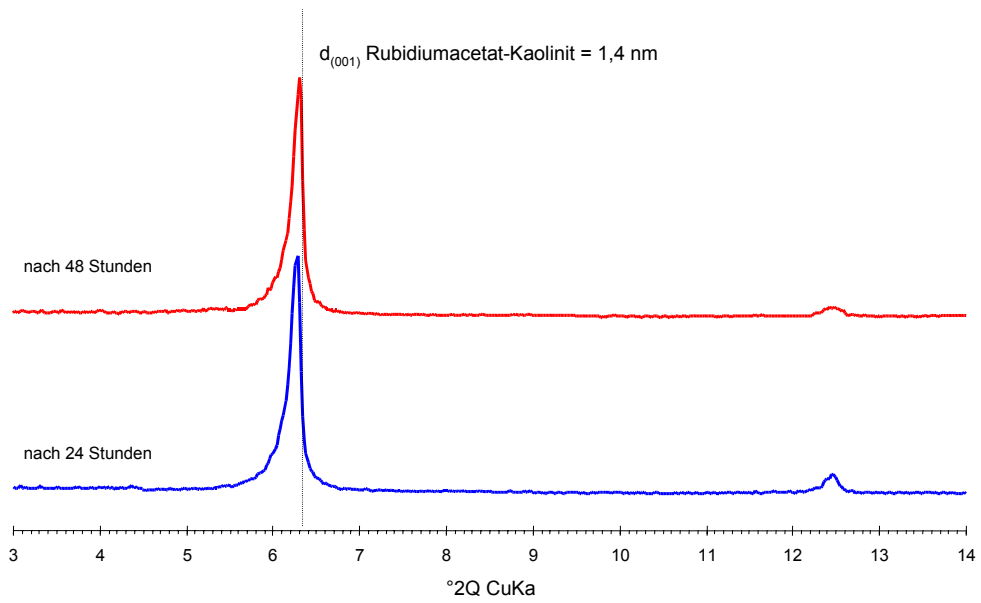


Abb.5.15: Interkalation mit Rubidiumacetat (Zeit nach Probenpräparation s. Abb.)

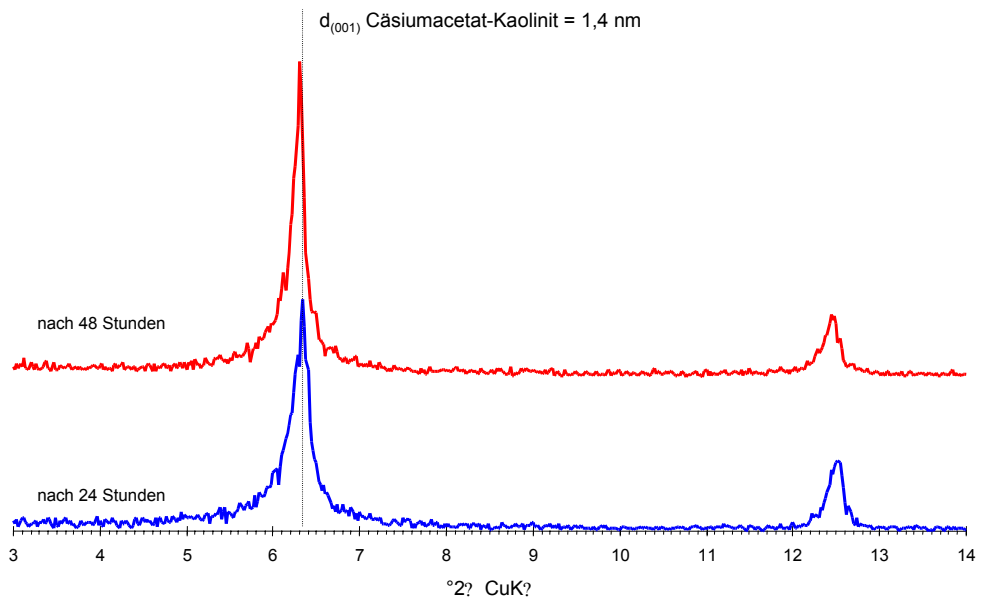


Abb.5.16: Interkalation mit Cäsiumacetat (Zeit nach Probenpräparation s. Abb.)

#### 5.1.1.4 Interkalation mit Strontium- und Bariumacetat

Strontiumacetat,  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , hat die molare Masse von 205,6 g/mol. Bariumacetat,  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , hat die molare Masse von 255,3 g/mol. Beide Salze finden keine besondere Verwendung. Abb. 5.17 zeigt ein Strukturbild der beiden Acetate.

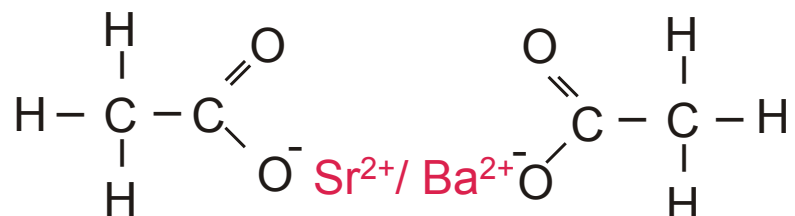


Abb.5.17: Strukturbild von Strontium- bzw. Bariumacetat

Bisher nicht beschrieben wurde die direkte Einlagerung von Erdalkaliacetaten in Kaolinit. Eine indirekte Einlagerung über die Einschleppung von Hydrazin-Lösung konnte bei Calciumacetat (d(001) bei 1,04 nm) von A. WEISS (1963) nachgewiesen werden.

In der Versuchsreihe wird analog dem Gewichts-Verhältnis von Kaolinit zu Acetatsalz zu Wasser mit 62 zu 27 zu 11, statt dem Kaliumacetat den Proben Strontium- bzw. Bariumacetat beigegeben.

Bei den Erdalkaliacetaten Strontium- und Bariumacetat ist Interkalation zu beobachten. Der d(001)-Wert für Strontiumacetat-Kaolinit liegt bei 1,03 nm (siehe Abb.5.18), der d(001)-Wert für Bariumacetat-Kaolinit bei 0,97 nm (siehe Abb.5.19) gegenüber 1,40 nm bei Kaliumacetat-Kaolinit. Die Interkalationsraten für Strontiumacetat fallen mit 60 % gegenüber den interkalierbaren Alkaliacetaten geringfügig niedriger aus (siehe Abb.5.18). Bei Bariumacetat wird ein geringfügiger Grad (< 10%) der Interkalation erreicht (siehe Abb.5.19). Dieser Wert kann aber signifikant gesteigert werden, sobald Bariumacetat in einen deinterkalierten Kaliumacetatkaolinit eingelagert wird (siehe Kap.5.1.5.3, Abb. 5.25).

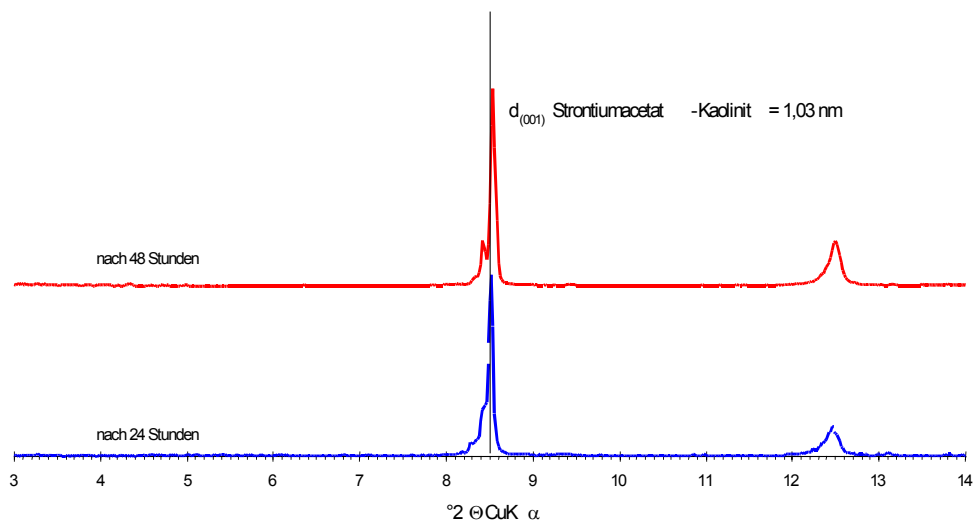


Abb.5.18: Interkalation mit Strontiumacetat (Zeit nach Probenpräparation in Abbildung)

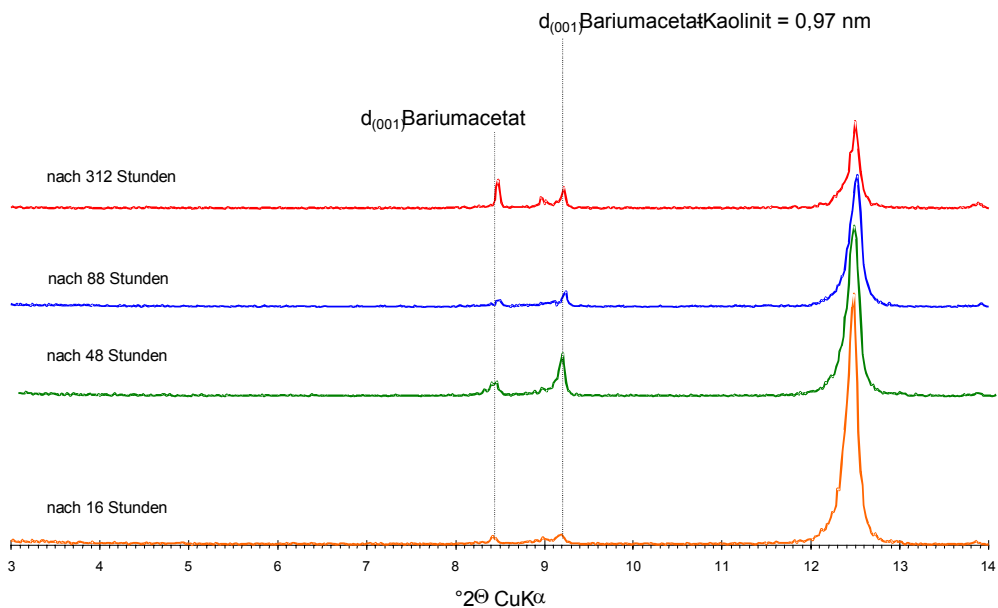


Abb.5.19: Interkalation mit Bariumacetat (Zeit nach Probenpräparation in Abbildung)

### 5.1.2 Stöchiometrische Bestimmung der eingelagerten Moleküle

Für die stöchiometrische Bestimmung des eingelagerten Kaliumacetats in Kaolinit wird ein vollständig interkalierter Kaliumacetatkaolinit verwandt. Von diesem Kaliumacetat-Kaolinit werden 5g mit 40ml Ethanol, bzw. Aceton in einem 50 ml Zentrifugenröhrchen

vermengt und 24 Stunden geschüttelt. Dieses Verfahren gewährleistet, dass nur interkaliertes Kaliumacetat, nicht aber an den äußeren Oberflächen des Kaolinit adsorbiertes Kaliumacetat in der Analyse bestimmt wird (siehe Kap.6.2, Kap.6.3 sowie Kap.8.2). Nach anschließender Zentrifugation, Abtrennung der überstehenden Lösung und Trocknung des zurückgebliebenen Feststoffs, werden je 1g von diesem auf 20 ml bidestilliertes Wasser in 50 ml Zentrifugenröhrchen gegeben. Dieses wird 24 Stunden geschüttelt, und nach Zentrifugation wird die überstehende Lösung in einen Messkolben gegeben. Dieser Prozess wird 2 mal wiederholt. Die so gewonnene Lösung wird auf ihren Anteil von Kationen und Anionen mittels Ionenchromatographie hin untersucht.

Der für diese Bestimmung eingesetzte Kaliumacetat-Kaolinit besteht pro Gramm aus 0,62 g Kaolinit, 0,27 g Kaliumacetat und 0,11 g Wasser. Aus den ionenchromatographischen Analysen ergibt sich für den mit Aceton gewaschenen Kaliumacetat-Kaolinit ein Wert von 0,265 g pro g Kaliumacetat-Kaolinit. Die Analysen für die Behandlung mit Ethanol zeigen einen Wert von 0,216 g pro g Kaliumacetat-Kaolinit. Die Ergebnisse zeigen zum einen, dass eingesetzte Kaliumacetat zu 98,15 % in die Zwischenschichten eingelagert wurde und lediglich 1,85 % an den Kristalloberflächen adsorbiert wurde. Zum zweiten eine vollständige Lösung des zuvor eingesetzten Kaliumacetat aus dem Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Kap. 5.1.5.1).

### 5.1.3 Thermische Stabilität von Kaliumacetat gegenüber DMSO in Kaolinit

Für die Entwicklung von Organo-Polymer-Nanokompositen wie zum Beispiel schichtsilicatische Thermoplaste spielt die thermische Stabilität eine wichtige Rolle. Die Untersuchungen zur thermischen Beständigkeit von Einlagerungsverbindungen in Kaolinit, sowie deren Einfluss auf den Kaolinit selbst wurden in Versuchen durchgeführt, bei denen die Probe während der röntgendiffraktometrischen Aufnahme bei einer vorher eingestellten Temperatur verweilt. Die thermischen Schrittweiten der Versuchsreihe betragen je 10° C. Man beobachtet für Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.20) bis 260° C uneingeschränktes stabiles Verhalten, der (001)-Reflex zeigt bereits ab 280° C eine Abnahme der Intensität auf ca. 70%, bei 290° C auf ca. 25 % und schließlich nur noch 10 % bei 300° C.



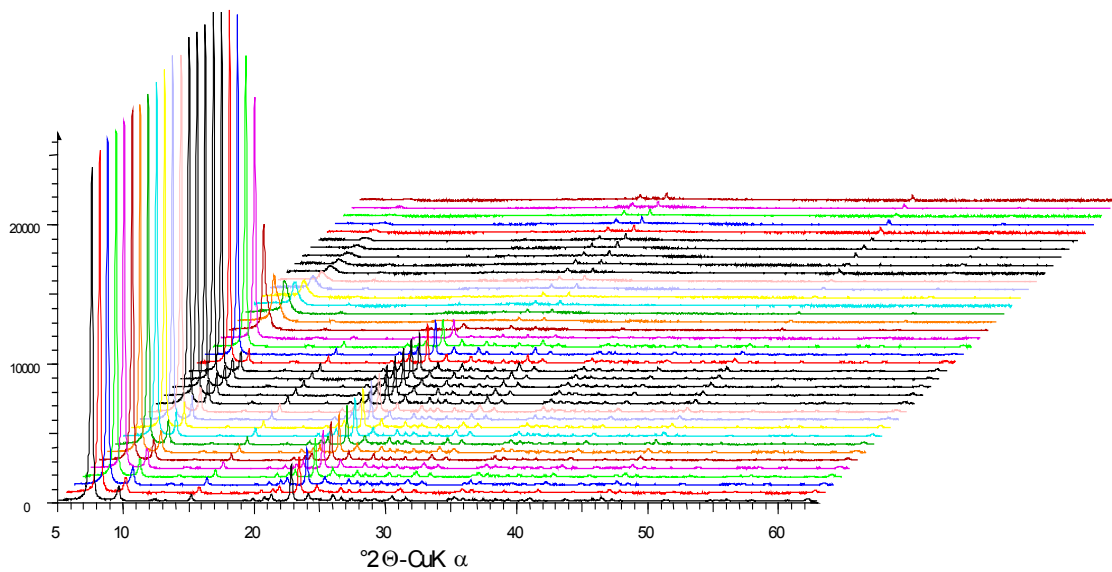


Abb.5.20: XRD-Aufnahmen von Kaliumacetatkaolinit von 80 °C bis 450 °C in jeweils 10 °C-Schritten

Ab dieser Temperatur kann der (002)-Reflex nicht mehr detektiert werden. Bis 380° C ist der (001)-Reflex noch klar, wenn auch schwach ausgebildet erkennbar, und kann ab 410° C nicht mehr wahrgenommen werden. Daraus schließt sich eine deutlich nach unten versetzte Temperatur der Dehydroxilation (vergl. Kap. 6: Abb.6.1) statt der 563° C für unbehandelten Kaolinit (siehe Abb.5.20). Im Gegensatz hierzu zeigt Dimethylsulfoxid (DMSO) in Kaolinit deutlich geringere thermische Stabilität. Ein DMSO-Kaolinit, der erst bei 65° C und mindestens 3-tägiger Lagerung gebildet werden kann, zeigt schon über 80° C eine beginnende Zersetzung und Deinterkalation. Und schon bei 120° C ist nur noch ein schwacher (001)-Reflex bei  $d = 1,12$  nm des DMSO-Kaolinit erkennbar. Der ab dieser Temperatur wieder klar erkennbare (001)-Reflex von reinem Kaolinit bildet sich bei weiter steigenden Temperaturen bis 260 °C wieder vollständig aus. Im Bereich von 260° C bis 410° C zeigt der nun deinterkalierte Kaolinit keine Veränderung. Bei darüber hinausgehenden Temperatur zeigt auch dieser Kaolinit eine gegenüber dem Ausgangsmaterial früher einsetzende Dehydroxilation. Ab 500° C ist der Kaolinit vollständig zu Meta-Kaolinit umgesetzt (siehe Abb. 5.21).

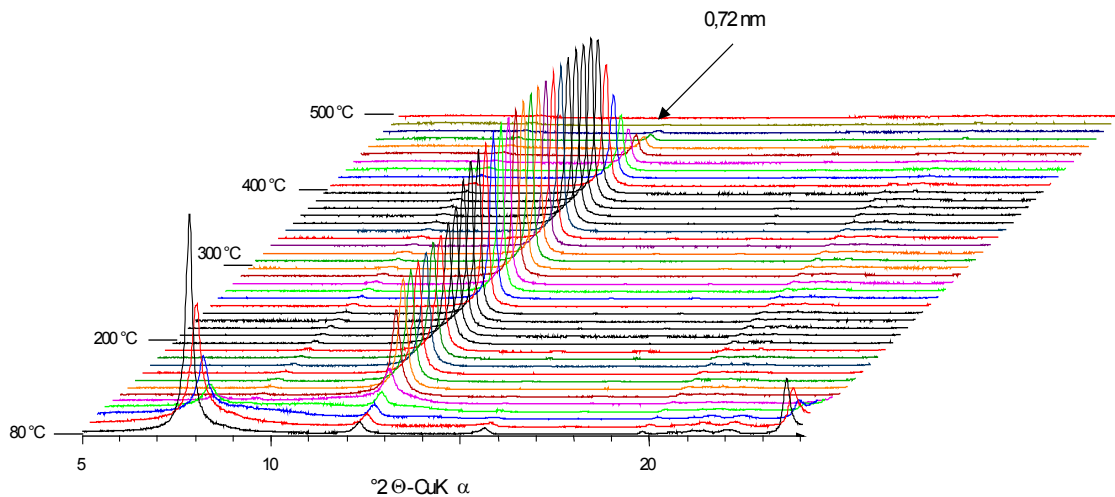


Abb.5.21: XRD-Aufnahmen von DMSO-Kaolinit von 80 °C bis 500 °C in jeweils 10°C-Schritten

#### 5.1.4 Delamination von Kaolinit durch Interkalation (Thiele-Patent).

Für die Erschließung der Kaolinit-Partikel mit einer Größe von mehr als  $2\mu\text{m}$ , für die Papierbeschichtung, haben MAXWELL & MALLA (1997) ein Verfahren entwickelt, das allgemein als Thiele-Patent bekannt geworden ist. Hierfür wird Kaolinit mit Kaliumacetat interkaliert. Die Kristallaggregate, deren Bausteine aus Kristallen bestehen, werden durch die unterschiedliche Ausdehnung der Schichtpaketeinheiten mechanisch voneinander getrennt (siehe Abb.5.22), und durch eine anschließende  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Behandlung vor einer Reaggregation bewahrt (MAXWELL & MALLA, 1997,1999). Das eingesetzte Kaliumacetat wird durch diese Behandlung entfernt.

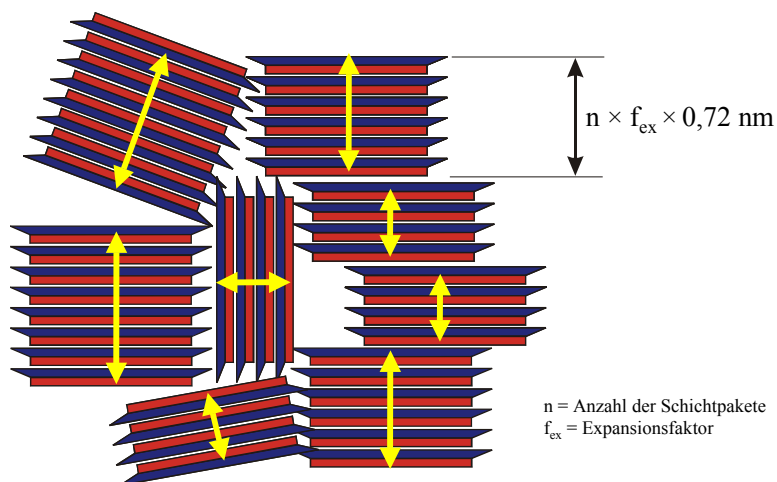


Abb.5.22: Funktions-Modell der Delamination nach Thiele

Unbehandelter Kaolinit zeigt im Gegensatz zu Kaolinit, der nach dem Thiele-Verfahren behandelt wurde, im Diffraktogramm einen schärferen (001)-Reflex (siehe Abb. 5.23). Dieser Reflex, der nach der Behandlung die Hälfte seiner Intensität eingebüßt, und dessen Breite um das 3-fache zugenommen hat, wird in seinem Habitus als Delamination der Kristallaggregate (siehe Abb. 5.24) gedeutet.

Eine Zunahme der spezifischen Oberfläche über Werte von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  durch das Thiele-Verfahren ist nicht bekannt

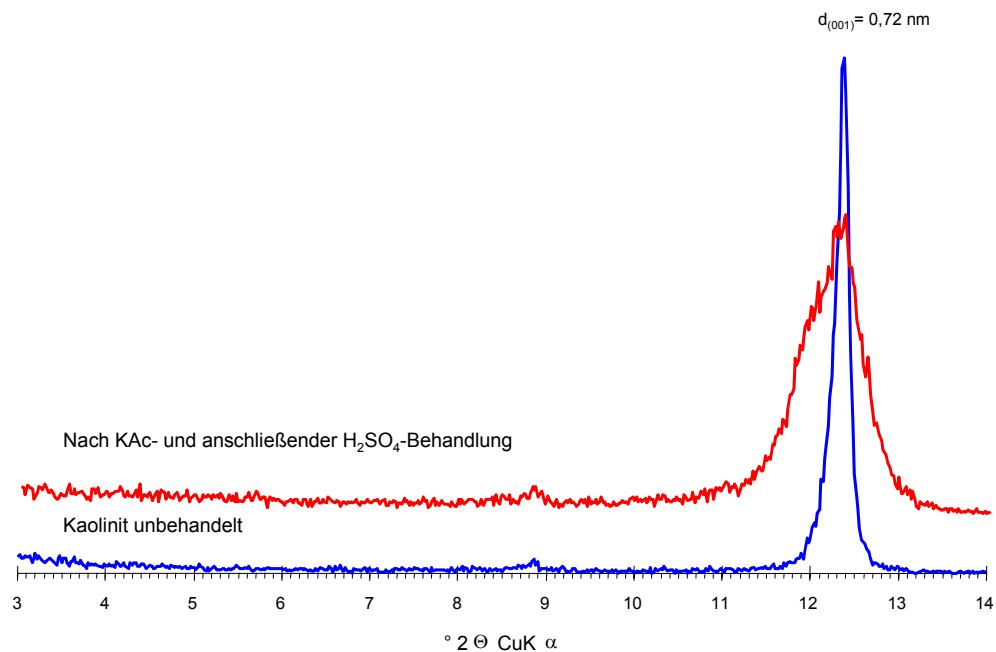


Abb.5.23: Vergleich der Diffraktogramme von unbehandeltem und nach Thiele-behandeltem Kaolinit.

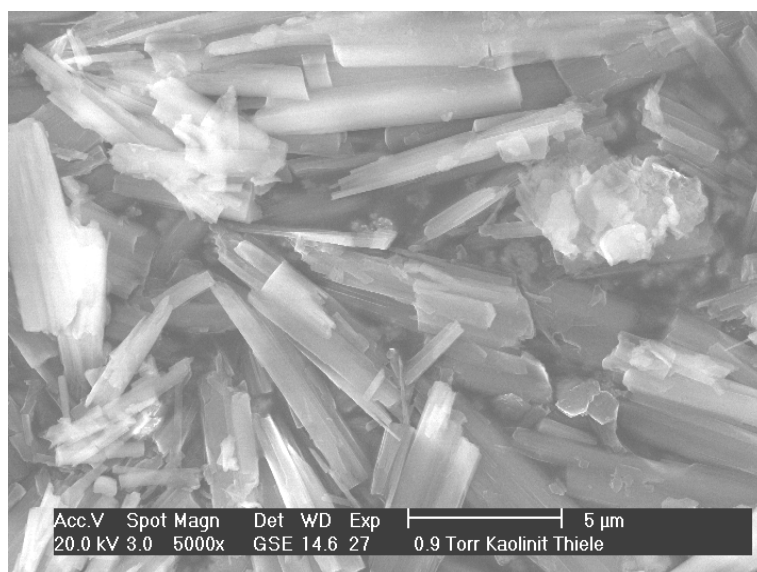


Abb.5.24: Kaolinit nach der Delamination gemäß dem Thiele-Verfahren (ESEM)

### 5.1.5 Interkalation – Deinterkalation – Reinterkalation

WIEWIORA und BRINDLEY (1969) konnten in einer vergleichenden Untersuchung bei der Deinterkalation von Kaliumacetat aus Kaolinit zeigen, dass der Grad der strukturellen Ordnung anhand der Peakbreite des (001)-Reflexes keine Aussage über die Interkalierbarkeit von Kaliumacetat zulässt.

Hier zeigt sich, dass das Vermögen sowie der Grad der Einlagerung von Kaliumacetat in die Zwischenschichten des Kaolinit keine direkte Folge der strukturellen Ordnung ist. Sowohl gut geordnete Kaolinite wie auch schlecht geordnete Kaolinite können hohe Interkalationsraten zeigen. Umgekehrt können sowohl gut geordnete wie auch schlecht geordnete Kaolinite Kaliumacetat gar nicht, oder nur zu einem geringen Bruchteil (<3%) einlagern (WIEWIORA & BRINDLEY, 1969).

Kaolinite unterschiedlicher Lagerstätten zeigen je nach Art ihrer Kristallinität in der Ausbildung des (001)-Reflexes unterschiedliche Peak-Breiten. Die Peak-Breite ( $\Delta(2\Theta)^\circ$ ) wird in halber Höhe der maximalen Intensität des (001)-Reflexes gemessen.

In vergleichenden Untersuchungen von interkalierbaren Kaoliniten unterschiedlicher Lagerstätten ( $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,1$  bis  $0,4$ ) konnte nach der Deinterkalation von Kaliumacetat generell eine Zunahme ( $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,4$  bis  $0,6$ ) der Peak-Breiten des (001)-Reflexes bei allen Proben nachgewiesen werden (WIEWIORA & BRINDLEY, 1969). In gleicher Weise können diese Beobachtungen bei der Deinterkalation von anderen Interkalaten gemacht werden. Die Deinterkalation von DMSO zeigt ebenfalls eine Zunahme der Linienbreite (HELLER-KALLAI, L. et al., 1991). Eine umfangreiche Übersicht über Strukturänderungen bei Deinterkalation von Kaoliniten und deren Klassifikation findet sich bei PLANCON & ZACHARIE (1990) und bei PLASTININA et al. (1993).

#### 5.1.5.1 Deinterkalation von Kaliumacetat

Allgemein kann die Deinterkalation von Kaliumacetat aus Kaolinit mit Wasser durchgeführt werden. Für den Laborversuch wurde bidestilliertes Wasser verwandt, da unter anderem nach der Deinterkalation im verbleibenden Wasser auch der Gehalt an  $K^+$  wie auch an  $Ac^-$  ermittelt wurde (siehe Kap.5.1.2). Die Versuche wurden so gewählt, dass 10 g Kaliumacetat-Kaolinit in einer 250 ml Polyethylenflasche mit 100 ml Wasser versetzt wurde. Die Probe wurde anschließend 24 Stunden auf einem Überkopfschüttler in

Bewegung gehalten. Nach einer anschließenden Trennung des Kaolinites vom umgebenden Wasser durch Zentrifugation wird der Vorgang mit frischem Wasser wiederholt. Der deinterkalierte Kaolinit zeigt gegenüber seinem Ausgangszustand eine deutliche Abnahme der Reflexionsintensität wie auch eine starke Linienverbreiterung (siehe Abb.5.25).

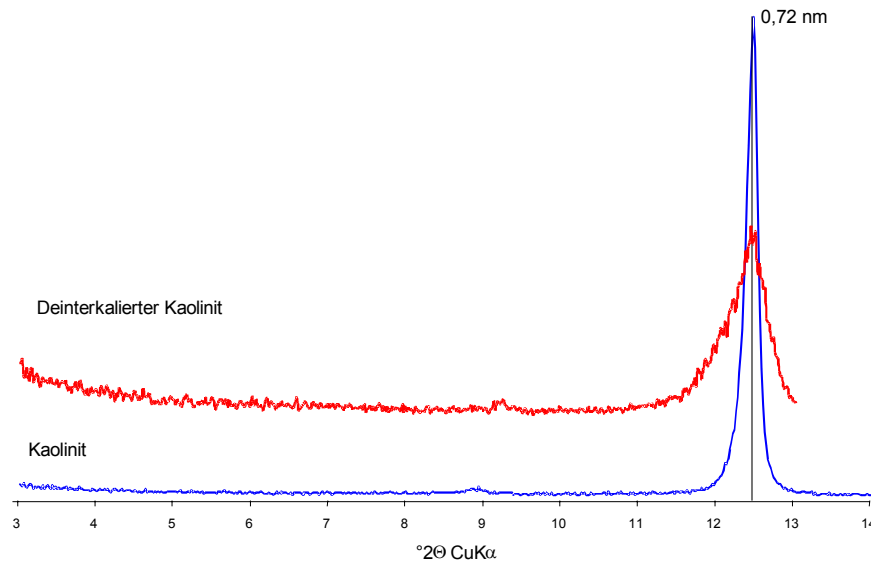


Abb.5.25: Vergleich der Diffraktogramme von Kaolinit und deinterkaliertem Kaliumacetat-Kaolinit

Nach dem ersten Waschprozess mit bidestilliertem Wasser kann noch eine verbleibende Interkalation von Kaliumacetat in Kaolinit beobachtet werden, die jedoch nach einem weiteren Waschprozess verschwindet (siehe Abb.5.26). Die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes des deinterkalierten Kaolinites liegt bei  $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,65$ .

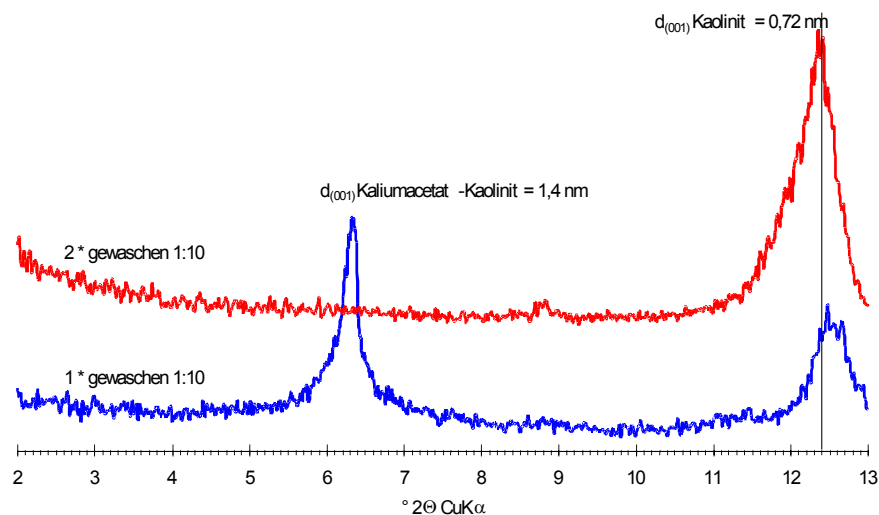


Abb.5.26: Vergleich zwischen erstem und wiederholtem Waschprozess bei 10g Kaliumacetat-Kaolinit auf 100 ml Wasser.

Wird der Versuch wiederholt und statt dessen ein Kaliumacetat-Kaolinit zu Wasser Verhältnis von 1 zu 20 (d.h. 10 g Kaliumacetat-Kaolinit auf 200 ml Wasser) genommen, beobachtet man ein analoges Verhalten. Wird ein dritter Waschprozess durchgeführt beobachtet man im Diffraktogramm keine Änderungen ( siehe Abb.5.27). Die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes des deinterkalierten Kaolinit liegt unverändert bei  $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,65$ .

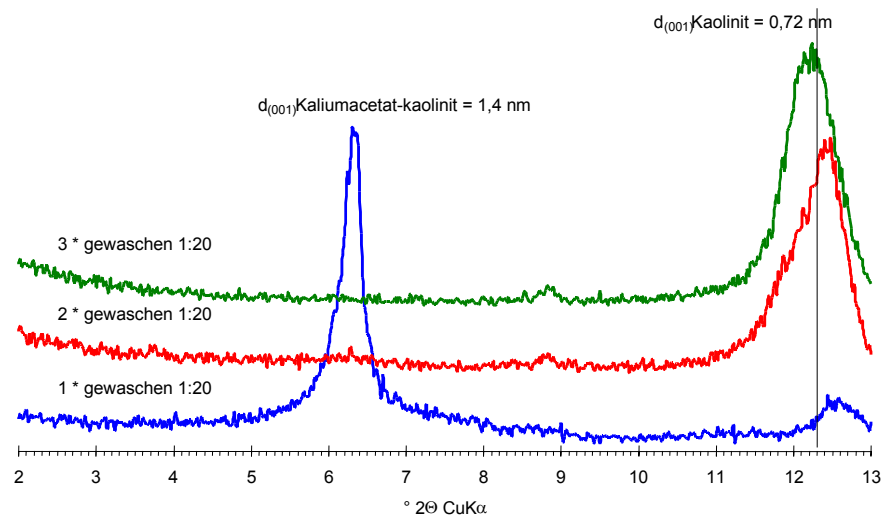


Abb.5.27: Vergleich aufeinanderfolgender Waschprozesse bei 5g Kaliumacetat-Kaolinit auf 100 ml Wasser.

### 5.1.5.2 Reinterkalation von Kaliumacetat

Bei dieser Versuchsführung wird deinterkalierter Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Kap. 5.1.5.1) erneut mit Kaliumacetat analog der Erstinterkalation (siehe Kap.5.1.1.1) eingesetzt. Dieser Vorgang wird insgesamt fünf mal wiederholt.

In den Reinterkalationsversuchen konnte gezeigt werden, dass Kaliumacetat deutlich schneller in einen deinterkalierten Kaolinit eingelagert wird, im Gegensatz zum Ausgangskaolinit. Benötigt ein Kaolinit unter günstigsten Voraussetzungen ca. 15 Stunden für eine fast (98%tige) vollständige Interkalation von Kaliumacetat (siehe Kap.5.1.1.1), verringert sich diese auf weniger als 15 Minuten, sofern die Interkalation von Kaliumacetat in einen deinterkalierten Kaliumacetat-Kaolinit erfolgt. Erfolgt eine Reinterkalation von Kaliumacetat in Kaolinit beschleunigt, so kann nach einer hier anschließenden Deinterkalation und Reinterkalation von Kaliumacetat keine weitere Beschleunigung der Einlagerung beobachtet werden. Die Halbwertsbreite des (001)-Reflexes von

unbehandeltem Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit nimmt von  $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,2$  auf einen Wert von  $\Delta(2\Theta)^\circ = 0,65$  nach Deinterkalation zu. Dieser Wert bleibt auch nach wiederholter Reinterkalation und anschließender Deinterkalation konstant.

### 5.1.5.3 Interkalation von Erdalkaliacetaten

Einlagerungsversuche von anderen Molekülen in deinterkalierten Kaliumacetat-Kaolinit zeigen ebenfalls eine verbesserte Interkalierbarkeit. Lagert sich Bariumacetat in Kaolinit auf direktem Wege nur in geringem Maße ein (siehe Kap. 5.1.1.4), so kann nach einer Einlagerung in einen deinterkalierten Kaliumacetat-Kaolinit eine fast vollständige Interkalation nach 24 Stunden beobachtet werden. Abbildung 5.28 zeigt die Röntgendiffraktometeraufnahmen mit den (001)-Reflexen für Bariumacetat-Kaolinit bei 0,97 nm und den Bariumacetat bei 1,06 nm. Der deutlich größere Peak bei 0,97 nm für den deinterkalierten Kaolinit steht für den verbesserten Einlagerungsgrad des Bariumacetats in Kaolinit.

Strontiumacetat wurde Aufgrund seines guten Interkalationsvermögens nicht getestet (siehe Kap. 5.1.1.4). Beryllium-, Magnesium- wie auch Calciumacetat zeigen ein sehr stark hygroskopisches Verhalten und sind nur als Hydrat-Phasen im Handel erhält. Eine Versuchsführung mit Radiumacetat wurde wegen der Radioaktivität des Radiums nicht in Erwägung gezogen.

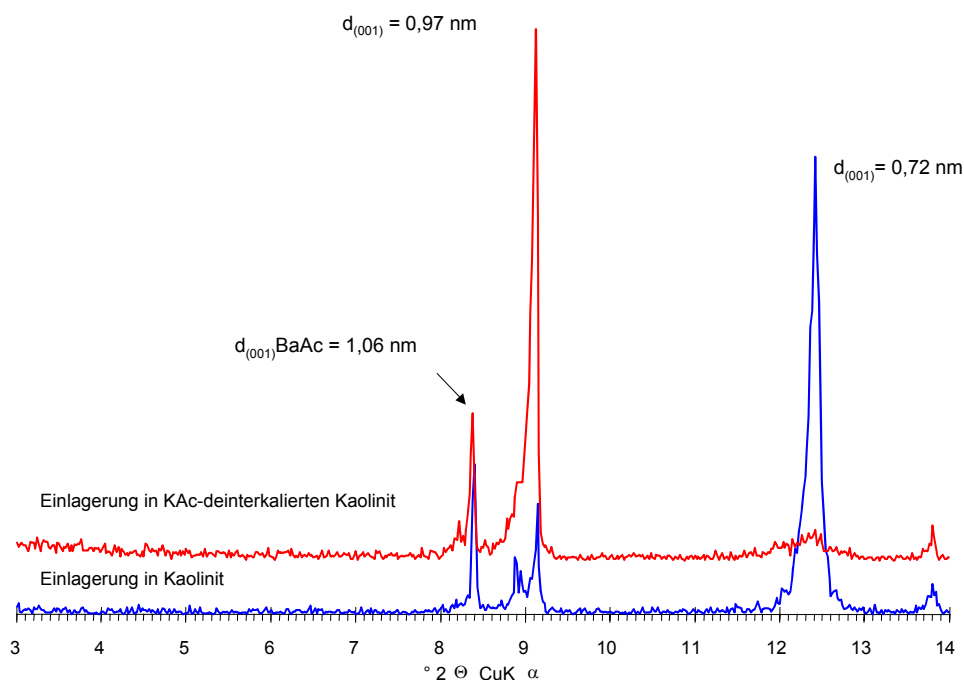


Abb.5.28: Vergleich des Einlagerungsgrades eines deinterkalierten Kaolinitis mit einem unbehandelten Kaolinit.

## 5.2 Indirekte Einlagerung

Die indirekte Einlagerung von Monomeren bzw. Initiator-molekülen erfolgt in den Einlagerungsversuchen ausschließlich über das Austausch (Replacement)-Verfahren. In Abb. 5.29 ist diese Form der indirekten Einlagerung am Beispiel von Ammoniumacetat und Ethylenglykol kurz dargestellt: 1) Ammoniumacetat-Kaolinit ist von Ethylenglykol umgeben. 2) Ethylenglykol interkaliert in die Zwischenschichten, dort ist es mit dem Ammoniumacetat koexistent. 3) Ammoniumacetat löst sich in Ethylenglykol und diffundiert aus den Zwischenschichten.

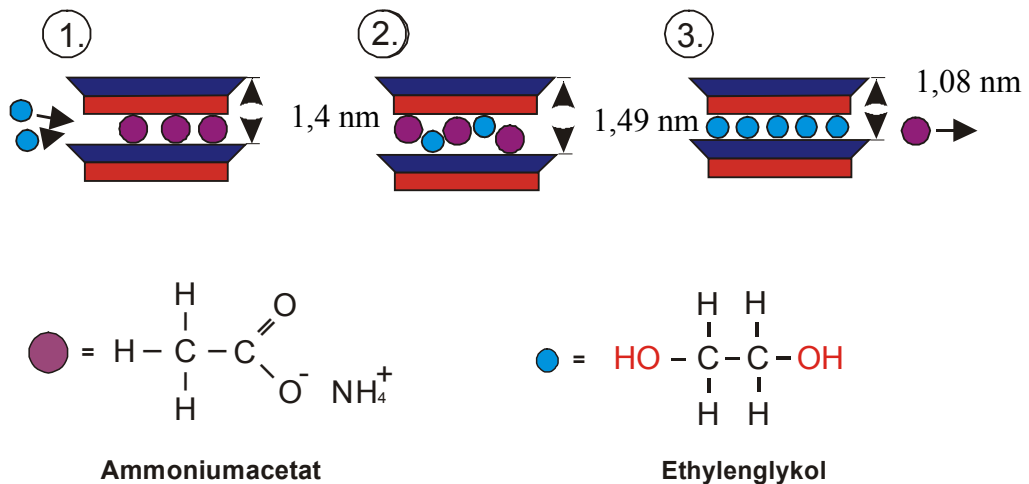


Abb.5.29: Schematische Darstellung der Austauschreaktion am Beispiel Alkaliacetat – Ethylenglykol

Da einige der einzulagernden Moleküle als Feststoff vorliegen und nicht mit Wasser in Kontakt kommen dürfen, da sie sich unter Säurebildung (z.B. HCl, HBr) zersetzen würden, liegen diese Moleküle in Ethanol gelöst zur Einlagerung vor. Das Ethanol besitzt aber keine Schleppfunktion für die Einlagerung der Moleküle.



### 5.2.1 Einlagerung von Monomeren und Initiator-molekülen

Aufgrund der Zweischichtstruktur der Kaolinminerale besitzt der Kaolinit, im Gegensatz zu allen anderen Tonmineralen, neben den modifizierbaren Aluminol- und Silanolgruppen der Mineralkanten auch eine zu modifizierende Oberfläche (Al-Oktaederschicht). Die für eine Verbindung mit dem Matrixpolymer zur Verfügung stehende Oberfläche ist bei nicht interkalierten Kaoliniten auf die eine Basisfläche des Kristalls sowie die Mineralkanten beschränkt. Kaolinitkristalle bestehen jedoch aus durchschnittlich 200 Elementarschichten, entsprechend einer durchschnittlichen Kristalldicke von 0,14 µm. Die Öffnung des Zwischenschichttraumes und das nachfolgende Einziehen der Monomerverbindungen an die nun zugänglichen, 200 innerkristallinen Al-Oktaederschichten würde die zur Verfügung stehende Oberfläche erheblich erhöhen und die Einbindung in die Polymermatrix und daraus folgend die mechanischen Parameter deutlich verbessern.

In der Entwicklung von Polymernanokompositen ist die Interkalierbarkeit von Monomeren in die Zwischenschichträume von Kaolinit der entscheidende Schritt. Ihm folgt eine anschließende Polymerisation, die einen festen Verbund zwischen dem Matrixpolymer und dem anorganischen Schichtpolymer (Kaolinit) bildet.

Für die in folgenden Kapiteln beschriebenen Substanzen sind keine Angaben über die Größe der Moleküle verfügbar.

#### 5.2.1.1 Ethylenglykol (EG)

Die Substanz Ethylenglykol (siehe Abb.5.30), hat die Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> und eine molare Masse von 62 g/mol.

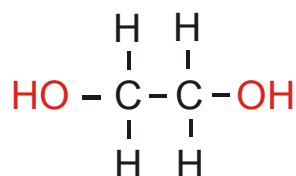


Abb.5.30: Strukturbild von Ethylenglykol

Es ist eine farblose, viskose, hygroskopische und süß schmeckende Flüssigkeit. Ethylenglykol findet Verwendung hauptsächlich als Gefrierschutzmittel in der

Automobilindustrie, daneben als Schmiermittel, als Zusatz zu hydraulischen Bremsflüssigkeiten, gelegentlich zur Großraumdesinfektion in Schulen, Fabriksälen und Krankenhäusern (RÖMPP; 1995). Ethylenglykol ist ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Polyethylen-Terephthalat (PET). Nachdem von A.Weiss (1967) erstmalig die Einlagerung von Ethylenglykol über Hydrazin-Einschleppung beschrieben wurde, konnte TUNNEY, J.J. & DETELLIER, C. (1994, 1996) die Einlagerung von Ethylenglykol in Kaolinit durch Austausch von DMSO nachgewiesen werden. Die Einlagerung über den Austausch von Alkaliacetaten wurde erstmals im Rahmen dieser Untersuchungen beschrieben (HAUSER-FUHLBERG & NÜESCH, 2002).

Für die indirekte Einlagerung wird Ammoniumacetat-Kaolinit bzw. Kaliumacetat-Kaolinit in Ethylenglykol dispergiert. Das Verhältnis der Kaoliniteinlagerungsverbindung zu Ethylenglykol beträgt 10g zu 100 ml. Die Suspension wird auf dem Überkopfschüttler in Bewegung gehalten. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Ammoniumacetat bzw. Kaliumacetat diffundiert aus dem Zwischenschichtraum, während das Ethylenglykol in die Zwischenschichten interkaliert.

Nach dem Zentrifugieren der Dispersion wird das überschüssige EG dekantiert und das Probenmaterial im feucht-plastischen Zustand mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Einlagerung des Ethylenglykols wurde in Ammoniumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.31) und in Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.32) beobachtet. In beiden Zeitreihen wurde ein Übergangstadium beobachtet, in dem neben dem neu entstanden (001)-Reflex für Ethylenglykol mit  $d = 1,08$  nm auch ein (001)-Reflex für Ammoniumacetat und Ethylenglykol mit  $d = 1,44$  (siehe Abb. 5.31) bzw. ein (001)-Reflex für Kaliumacetat und Ethylenglykol mit  $d = 1,49$  (siehe Abb. 5.32) entsteht. Bei Ammoniumacetat-Kaolinit ist dieses Übergangsstadium nach 18 Stunden, bei Kaliumacetat nach mehr als 4 Tagen beendet (siehe auch Kap. 5.2, Abb.5.29 und Kap.8.3, Abb. 8.5).

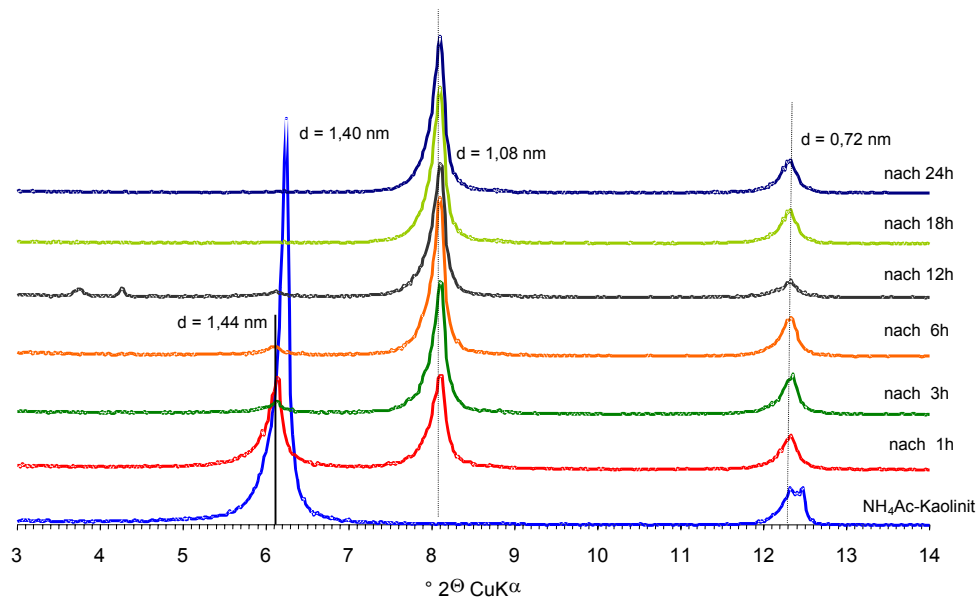


Abb.5.31: Einlagerung von Ethylenglykol in Ammoniumacetat-Kaolinit.

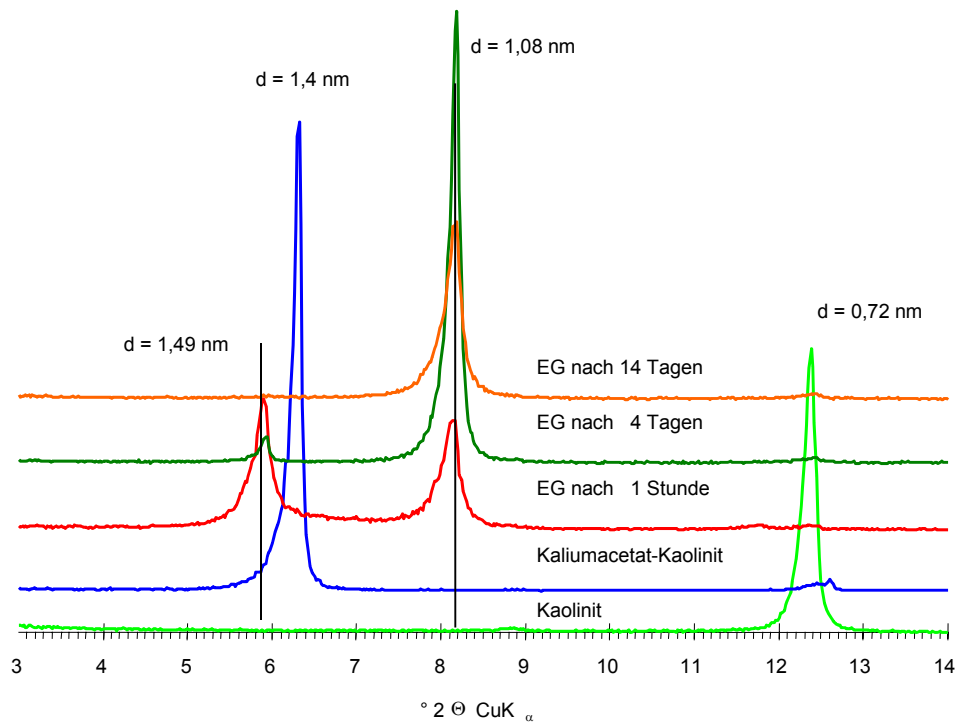


Abb.5.32: Einlagerung von Ethylenglykol in Kaliumacetat-Kaolinit

Für die Klärung des Einflusses von Wasser auf die Einlagerung von Ethylenglykol in Ammoniumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.34) bzw. Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.33) wurden verschiedene Wasser/Ethylenglykol -Verhältnisse (in der Legende angegeben) gewählt.

Die Versuche zeigen, dass eine Verdünnung von Ethylenglykol mit Wasser sich negativ auf die Austauschreaktion auswirkt. Im Fall von Kaliumacetat-Kaolinit können bis zu 50 % Wasser dem System zugegeben werden, bei einer Erhöhung des Wasseranteils > 50% findet keine Austauschreaktion statt. Der Kaolinit zeigt sich im Röntgendiffraktogramm als deinterkalierter Kaolinit (siehe Abb. 5.33). In der Versuchsführung mit Ammoniumacetat verträgt das System keine Verdünnung mit Wasser, es findet keine Einlagerung von Ethylenglykol statt (siehe, Abb. 5.34).

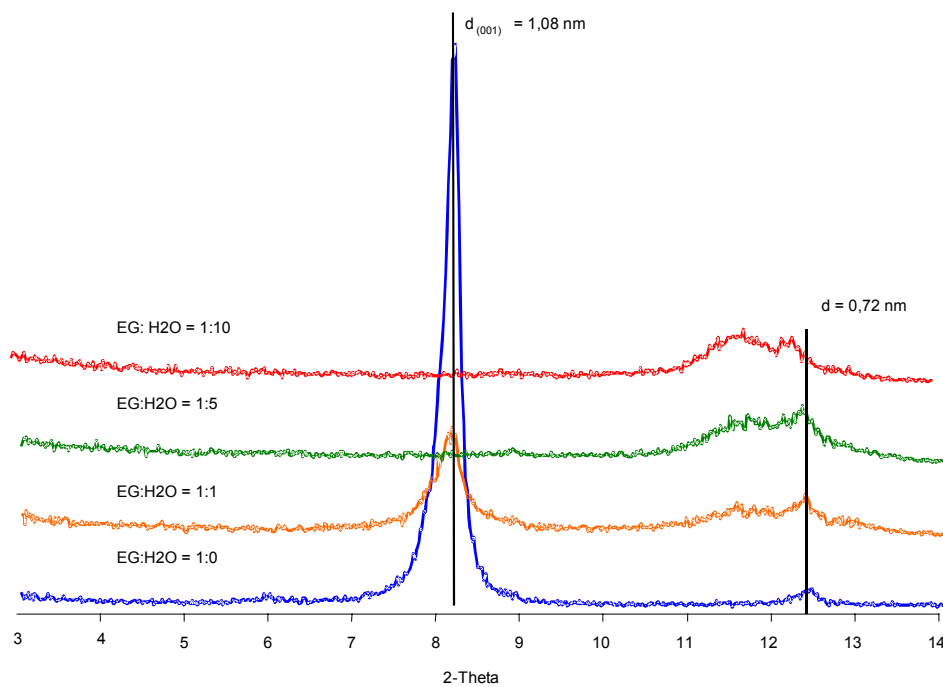


Abb.5.33: Mit KAc interkalierter Kaolinit in verschiedenen Wasser/Ethylenglykol Volumen-Verhältnissen.

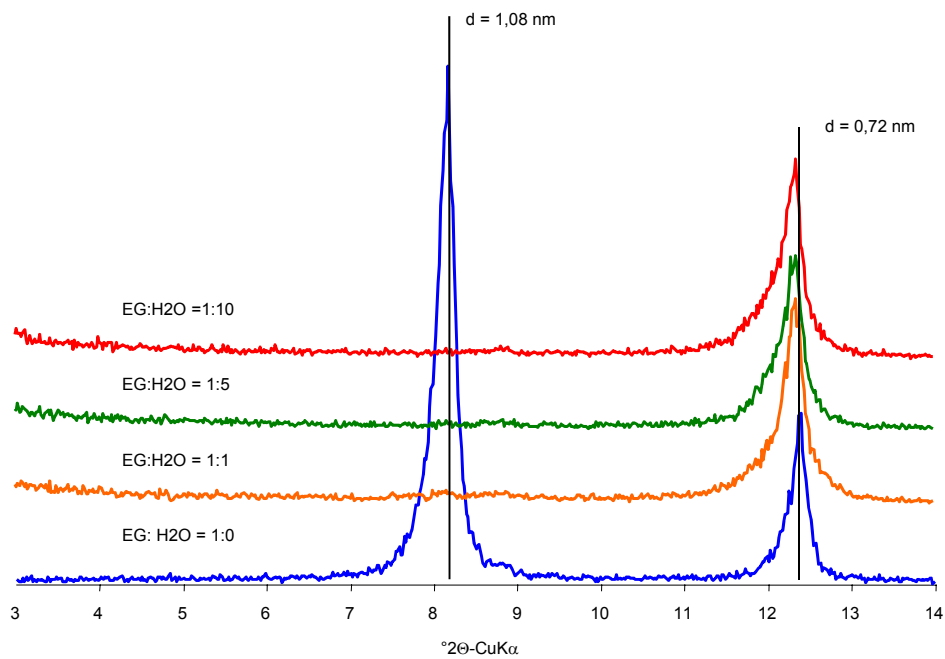


Abb.5.34: Mit NH<sub>4</sub>Ac interkalierter Kaolinit bei verschiedenen Wasser/Ethylenglykol -Verhältnissen.

Das kinetische Verhalten der Einlagerung von Ethylenglykol wurde mittels Zeitreihen untersucht. Es wurde eine rasche Einlagerung (< 1h) festgestellt und eine vollständige Verdrängung des Ammoniumacetat nach 24 h beobachtet (siehe Abb 5.35).

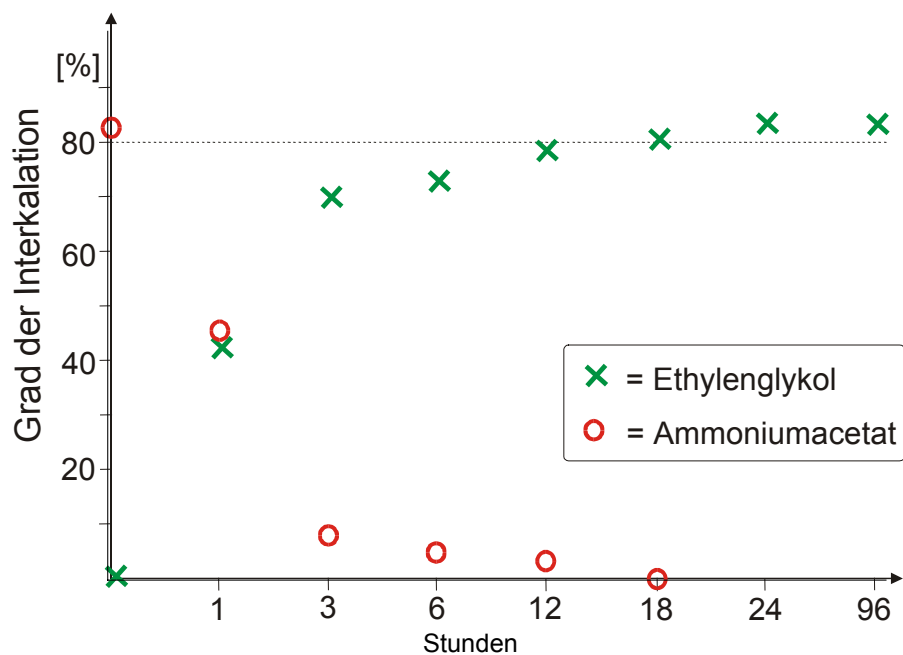


Abb.5.35: Einlagerungskinetik von Ethylenglykol am Beispiel von Ammoniumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.2 Mercaptoethanol

Die Substanz Mercaptoethanol (Monothioethylenglykol) (siehe Abb. 5.36) hat die Strukturformel HS-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, die Summenformel C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS und die molare Masse von 78,13 g/mol.

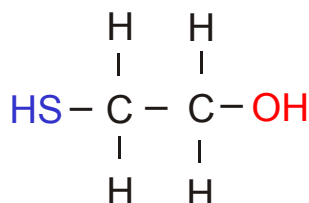


Abb.5.36: Strukturbild von Mercaptoethanol

Es ist eine farblose, unangenehm nach H<sub>2</sub>S riechende Flüssigkeit mit einer Dichte von 1,117 g/cm<sup>3</sup> und einem Siedepunkt von 157° C. Es ist löslich in Wasser und vielen organischen Lösungsmitteln. Die Dämpfe reizen die Augen stark, die Atemwege, die Lunge und die Haut. Unter dem Einfluss von Feuchtigkeit, Wasser oder Säure bildet sich hochgiftiger Schwefelwasserstoff.

Mercaptoethanol findet Verwendung zur Synthese von Weichmachern, Textilhilfsmitteln, Pharmazeutika, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Farbstoffen, Kunststoffen, Flotationsmitteln, Kautschukchemikalien, zum Nachweis von Silber, Cadmium, Blei, Thallium und Cobalt, zur Reduktion von Schwermetall-Verunreinigungen bei Krack-Katalysatoren, zur Reduktion von Disulfid-Bindungen in Proteinen sowie zur Stabilisierung von Enzymen (BEILSTEIN, (1969); BRAUER (1990)). Eine Einlagerung von Mercaptoethanol in Kaolinit wurde bisher nicht beschrieben.

1 g Kaliumacetat-Kaolinit wurde mit 10 ml 2-Mercaptoethanol in Suspension gebracht. Es wird eine rasche Dispergierung beobachtet mit einem für Kaolinit typischen Effekt des Opalisierens. Nach 24 Stunden wurde die Suspension zentrifugiert und der Feststoffanteil für die röntgendiffraktometrische Untersuchung in einen PVC-Probenträger eingebettet, die mit Polyethylenterephthalatfolie (MYLAR<sup>®</sup>) abgedeckt wurde. Mercaptoethanol zeigt nach 24 Stunden einen deutlichen (001)-Reflex bei 1,19 nm, der nach 72 Stunden eine zunehmende Peak-Fläche im Vergleich zum (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit mit d = 1,4 nm aufweist (siehe Abb. 5.37).

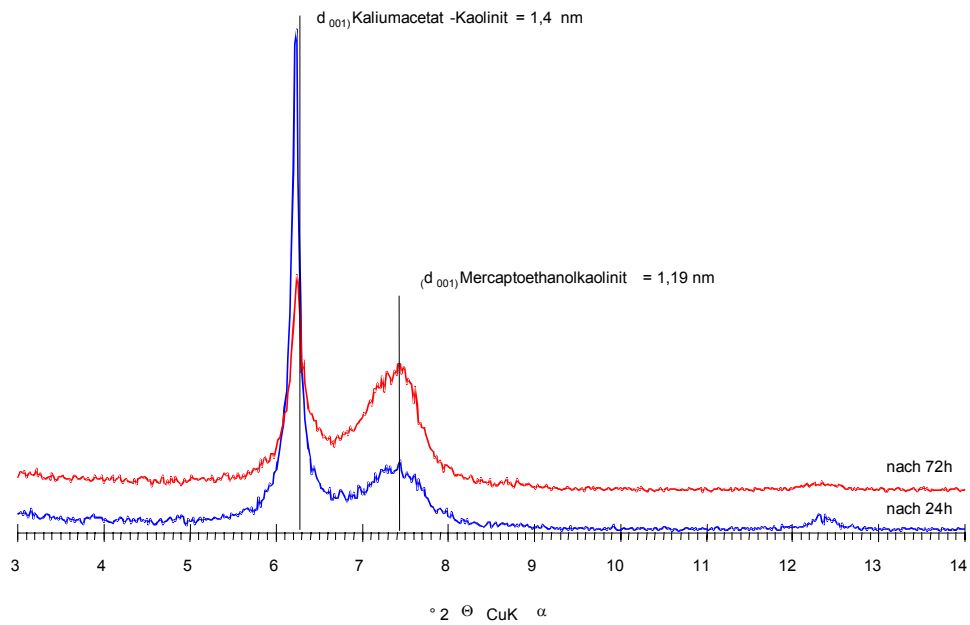


Abb.5.37: Einlagerung von Mercaptoethanol in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.3 Triethylenglykol (TEG)

Die Substanz Triethylenglykol (siehe Abb. 5.38) ist eine um 2 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)-Gruppe erweiterte Form von Ethylenglykol. TEG hat die Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> und eine molare Masse von 150 g/mol. Die Einlagerung von TEG ist bisher nicht beschrieben worden.

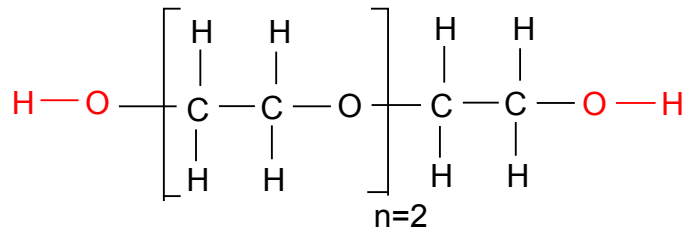


Abb.5.38: Strukturbild von TEG

In der Versuchsführung werden 10 g Kaliumacetat-Kaolinit in 100 ml TEG dispergiert. Die Suspension wird in einem geschlossenen 250ml-PE-Behälter auf einen Überkopfschüttler geben. Nach 7 Tagen ist neben einem (001)-Reflex bei  $d = 1,17$  nm auch ein Reflex bei  $d = 1,11$  nm zu beobachten (siehe Abb.5.39). Zur Klärung der Funktion der OH-Gruppen für die Einlagerung wurden hier auch ein Versuch mit Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME) (eine OH-Gruppe wird durch CH<sub>3</sub>-Gruppe ersetzt) und Triethylenglykoldimethylether (TEGDME) (beide OH-Gruppen werden durch CH<sub>3</sub>-Gruppen ersetzt) durchgeführt. Diese Versuche zeigen für TEGMME einen kleinen (001)-Reflex bei 1,11 nm. Bei TEGDME wird keine Reaktion beobachtet (siehe Abb. 5.39).



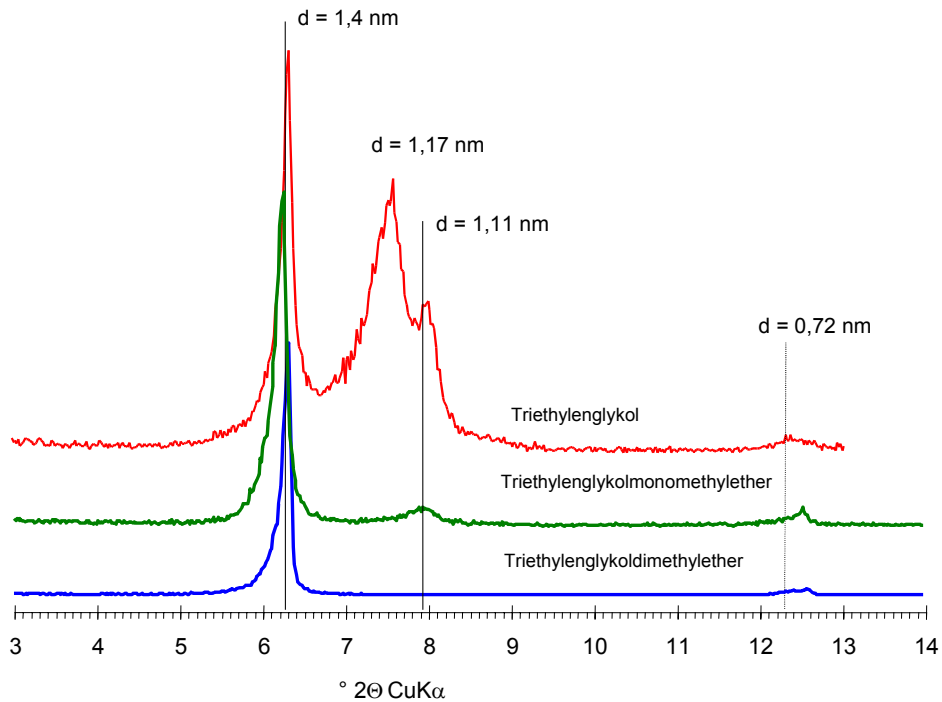


Abb.5.39: Einlagerung von TEG in Kaliumacetat-Kaolinit, das Diffraktogramm zeigt weiterhin zwei Einlagerungsversuche von Derivaten des TEG: TEGMME und TEGDME.

#### 5.2.1.4 Wasserfreies Glycerin

Wasserfreies Glycerin (1,2,3-Propantriol) hat die Summenformel  $C_3H_8O_3$ , eine molare Masse von 92 g/mol und besitzt 3 OH-Gruppen (siehe Abb. 5.40).

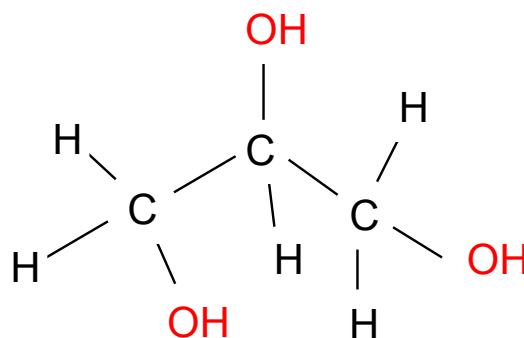


Abb.5.40: Strukturbild von Glycerin

Sein Nachteil ist die hohe Viskosität, die nicht durch Verdünnung mit Wasser herabgesetzt werden kann. Eine Einlagerung über den Austausch von Alkaliacetaten ist bisher nicht beschrieben worden.

Für die Einlagerung wurden 5 g Kaliumacetatkaolinit in 50ml wasserfreiem Glycerin in einer 100 ml PE-Flasche vermengt und 3 Tage auf einem Überkopfschüttler in Bewegung gehalten. Nach einer anschließenden Standzeit von 4 Tagen wurde der nach Zentrifugation erhaltene Feststoff mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Es zeigen sich zwei Röntgenreflexe: Die Aufweitung auf 1,11 nm kann dem Glycerin zugeschrieben werden, die Aufweitung auf 1,47 nm bedingt eine gleichzeitige Einlagerung von Kaliumacetat und Glycerin in denselben Zwischenschichten (Abb. 5.41)

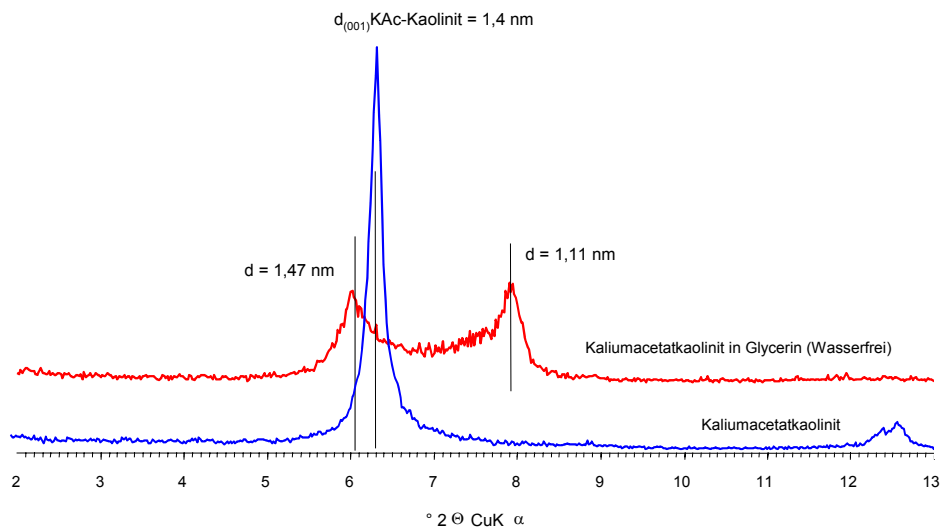


Abb.5.41: Einlagerung von Glycerin in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.5 Polyethylenglycol (PEG)

Die Einlagerung von Polyethylenglycol bzw. Polyethylenoxid (siehe Abb. 5.42) in Kaolinit wurde erstmals von TUNNEY & DETELLIER (1996) beschrieben.

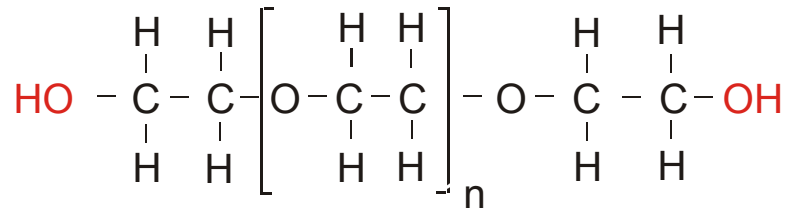


Abb.5.42: Allgemeines Strukturbild der PEG

Die Verwendung von Schichtsilikaten in Kunststoffen als Füllstoff ist seit der Erfindung von Kunststoffen geläufige Praxis. Da Kunststoffe in der Herstellung teuer sind, benötigt man einen inerten Füllstoff, der keinen negativen Einfluss auf die chemischen und rheologischen Eigenschaften nimmt und kostengünstig zur Verfügung steht. Bereits 1970 wurde die Adsorption von Polyethylenglykol auf Kaolinit von PARFITT & GREENLAND (1970) beschrieben. Aufbauend auf den Versuchen der Einlagerung von Ethylenglykol wurde unter thermischer Berücksichtigung Versuche mit Polyethylenglycol (PEG) der molaren Massen von 200, 400, 600, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 10000, 20000 und 35000 g/mol durchgeführt. Mit Zunahme der molaren Masse nimmt auch die Viskosität zu, so dass für höhermolekulare PEG's (>600 g/mol) auch höhere Temperaturen für eine vollständige Dispergierung benötigt werden. Die indirekte Einlagerung von PEG über Alkaliacetate wurde bisher nicht beschrieben. Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht der interkalierbaren PEG 200 bis 600 und ihrer wichtigsten Eigenschaften. PEG >600 sind nicht interkalierbar, zeigen aber eine Stabilisierung von Ammoniumacetat in Kaolinit.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der interkalierbaren PEG.

PEG [molare Masse]	Mittlere Summen- formel	Schmelzpunkt [°C]	Viskosität (kin.) [mPas] bzw. [mm <sup>2</sup> /s]
200	C <sub>8,27</sub> H <sub>18,55</sub> O <sub>5,14</sub>	-38 - - 36	58-85 4,3 (98°C)
400	C <sub>17,36</sub> H <sub>36,73</sub> O <sub>9,68</sub>	1 - 5	105-130 97 –110 (20 °C)
600	C <sub>26,45</sub> H <sub>54,91</sub> O <sub>14,23</sub>	17 – 22	150 – 190 97 –110 (20 °C)

#### 5.2.1.5.1 PEG 200 und PEG 400

Die Einlagerungsversuche für PEG 200 und PEG 400 wurden bei 20° C, 40° C, 50° C und 60° C durchgeführt. Analog den Einlagerungsversuche von EG und TEG wurde auch hier verfahren, mit dem Unterschied, dass die Proben nach Homogenisierung auf einem Überkopfschüttler in einem Trockenschrank bei 40° C, 50° C bzw. 60° C aufbewahrt wurden. Als Ausgangsmaterial kamen Ammoniumacetat-Kaolinit und Kaliumacetat-Kaolinit zum Einsatz. Ammoniumacetat-Kaolinit, der durch Aufbewahrung im Exsikkator einen d(001)-Wert von 1,7 nm zeigt (siehe Kap. 5.1.1.2) wurde bevorzugt bei den Versuchen verwandt. Entsprechend der Tatsache, dass die Alkali-, bzw. Ammoniumacetate eine „Türöffner“-Funktion für indirekt zu interkalierende Moleküle besitzen, bei welcher die primäre Aufweitung auch einen Einfluss auf die Größe der nachfolgend einzulagernden Moleküle besitzt, ist es von Vorteil ein Molekül mit der größtmöglichen Aufweitung zu wählen. Da Ammoniumacetat ab Temperaturen von 50° C beginnende Zersetzung und Deinterkalation zeigt, wurde für diesen Bereich auch ein Kaliumacetat-Kaolinit mit d(001)= 1,4 nm eingesetzt.

Die Versuche zeigen für PEG 200 und 400 bereits bei Zimmertemperatur nach 7 Tagen in Ammoniumacetatkaolinit einen (001)-Reflex mit d = 1,2 nm (siehe Abb. 5.43). In Gegenwart von PEG 200 wie auch PEG 400 zeigt der Ammoniumacetat-Kaolinit eine zusätzliche Aufweitung von 1,70 auf 1,72 nm. Bei PEG 200 kann zudem eine Verbreiterung des (001)-Reflexes zu einer Schulter von Ammoniumacetat-Kaolinit im Bereich von 1,6 nm beobachtet werden (siehe Abb.5.43)

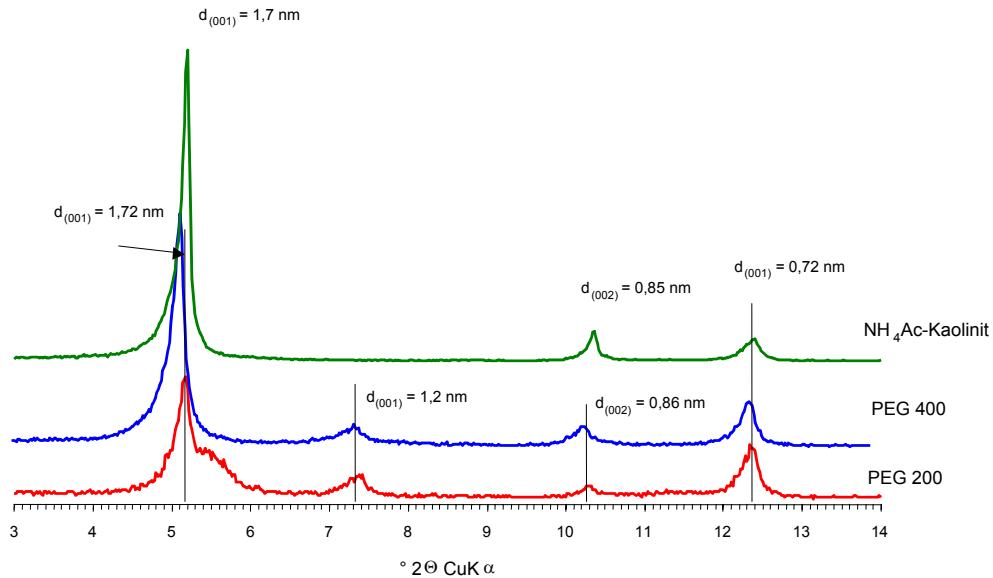


Abb.5.43: Einlagerung von PEG 200 und PEG 400 in einen Ammoniumacetat-Kaolinit bei  $20^\circ\text{C}$ .

Wird die Temperatur auf  $40^\circ\text{C}$  erhöht, beobachtet man bei PEG 200 die Verschiebung des (001)-Reflexes von Ammoniumacetat-Kaolinit auf 1,60 nm. Zudem kann bereits eine deutliche Einlagerung von PEG 200 mit einem (001)-Reflex bei 1,2 nm beobachtet werden (siehe Abb.5.44). Einen Übergang des (001)-Reflexes von 1,72 auf 1,60 nm für den Ammoniumacetat-Kaolinit kann bei PEG 400 nicht beobachtet werden. Zudem zeigt PEG 400 bei  $40^\circ\text{C}$  zwei Peaks, und zwar bei 1,1 nm und untergeordnet bei 1,2 nm (siehe Abb.5.44).

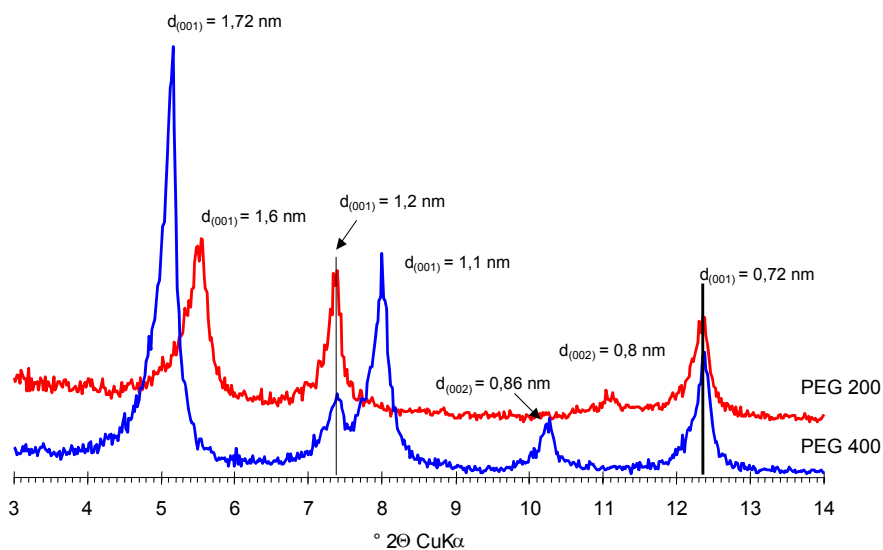


Abb.5.44: Veränderung der Aufweitung von PEG 200 und PEG 400 bei  $40^\circ\text{C}$  bei Interkalation in einen Ammoniumacetat-Kaolinit

Wird Ammoniumacetat-Kaolinit und PEG 200 bei 20°, 40°, 50° und 60° C betrachtet, beobachtet man das Verschwinden des (001)-Reflexes bei 1,6 nm von Ammoniumacetat im Bereich von 40° und 60° C. Zudem wird bei 60° C ein deutlicher Peak bei  $d = 1,2$  nm beobachtet (siehe Abb.5.45).

Im System Ammoniumacetat-Kaolinit und PEG 400 wird bis 60° C keine Verschiebung des (001)-Reflexe von Ammoniumacetat-Kaolinit beobachtet. Man sieht das Zurücktreten des (001)-PEG 400-Kaolinit-Reflexes bei 1,2 nm zugunsten des Reflexes bei 1,1 nm. Bei 60° C wird ein deutlicher Reflex bei 1,1 nm beobachtet (siehe Abb.5.46). Eine vergleichende Gegenüberstellung der Einlagerungsversuche von PEG 200 in Ammoniumacetat-Kaolinit, bzw. Kaliumacetat-Kaolinit bei 20° und 60° C zeigt Abbildung 5.47.

Die deutlich höhere Stabilität und der höhere Einlagerungsgrad von PEG 200 in Kaliumacetat-Kaolinit gegenüber Ammoniumacetat-Kaolinit, liegt an der Neigung von Ammoniumacetat sich zu Ammoniak, Kohlendioxid und Wasser zu zersetzen.

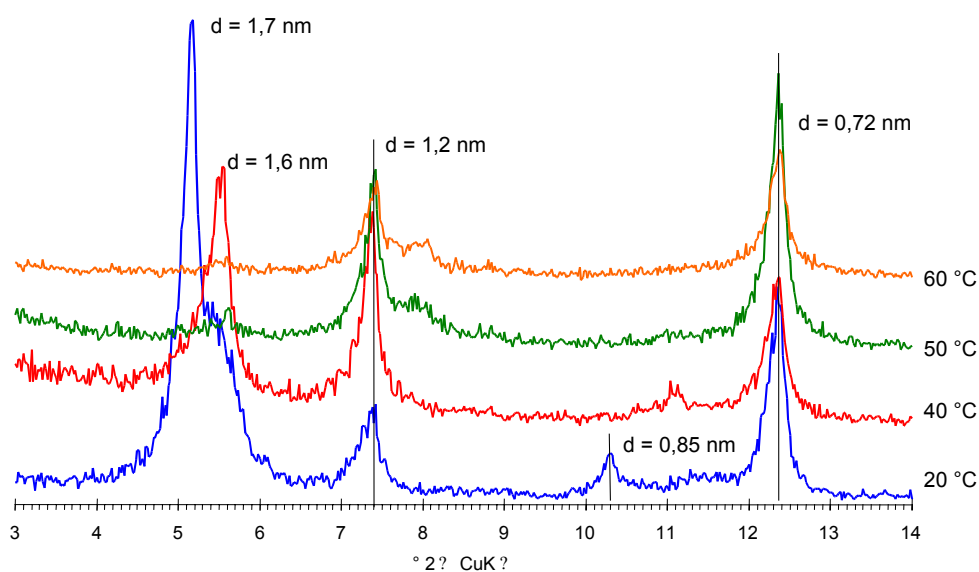


Abb.5.45: Vergleich der Einlagerung von PEG 200 in Ammoniumacetat-Kaolinit bei 20°, 40°, 50° und 60° C

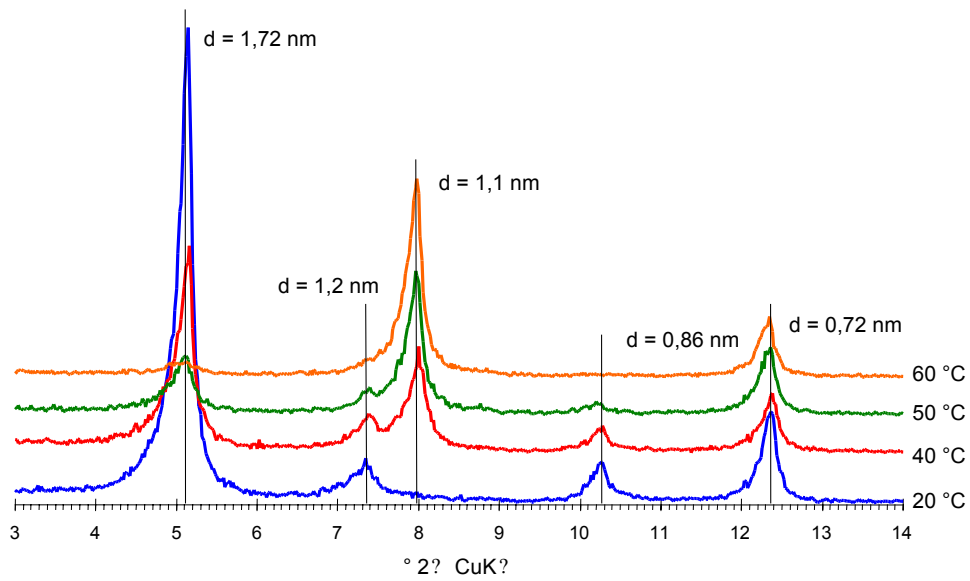


Abb.5.46: Vergleich der Einlagerung von PEG 400 in Ammoniumacetat-Kaolinit bei 20°, 40°, 50° und 60° C

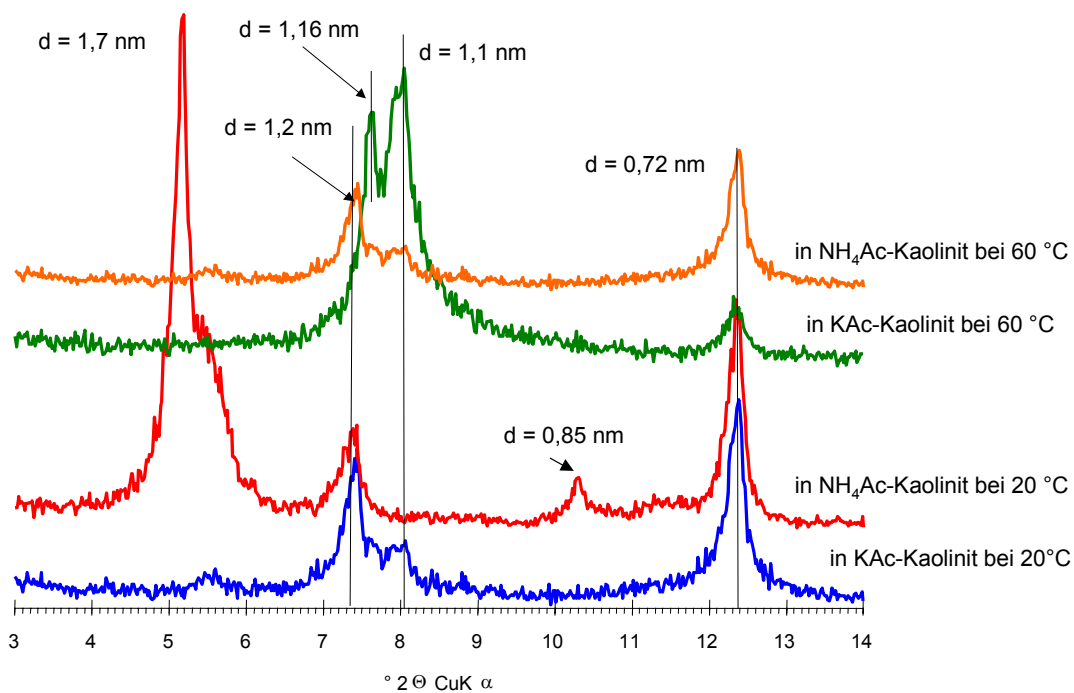


Abb.5.47: Vergleich der Einlagerung von PEG 200 bei 20° C und 60° C in Ammoniumacetat-Kaolinit bzw. Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.5.2 PEG 600

PEG 600 steht aufgrund seines Schmelzpunkts von 17 – 22° C für Versuche von über 25° C zur Verfügung. Bei 40° C kann nach 7 Tagen eine deutliche Einlagerung von PEG in

Kaliumacetat-Kaolinit mit einem (001)-Reflex bei 1,16 nm beobachtet werden. Bei einer Steigerung der Temperatur nimmt der Einlagerungsgrad zu (siehe Abb.5.48).

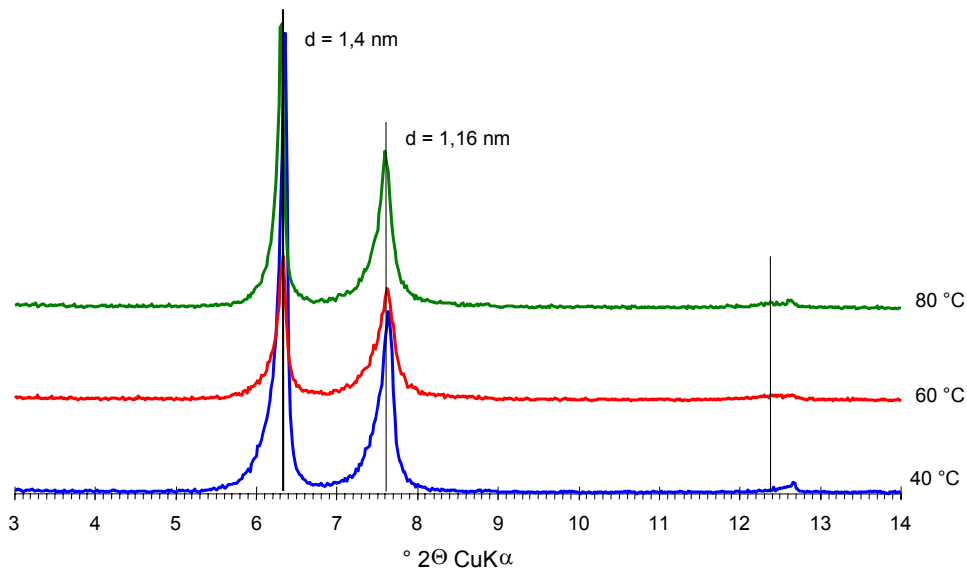


Abb.5.48: Vergleich der Einlagerung von PEG 600 in Kaliumacetat-Kaolinit bei 40°, 60° und 80° C

In Ammoniumacetat-Kaolinit ist nur bei 40° C eine Einlagerung von PEG 600 mit einem (001)-Reflex bei  $d = 1,2 \text{ nm}$  zu beobachten. In Gegenwart von PEG 600 ist Ammoniumacetat-Kaolinit selbst mit einem (001)-Reflex von 1,4 nm beobachtbar (siehe Abb.5.49). Die Peak-Fläche unter 1,2 nm ist gering.

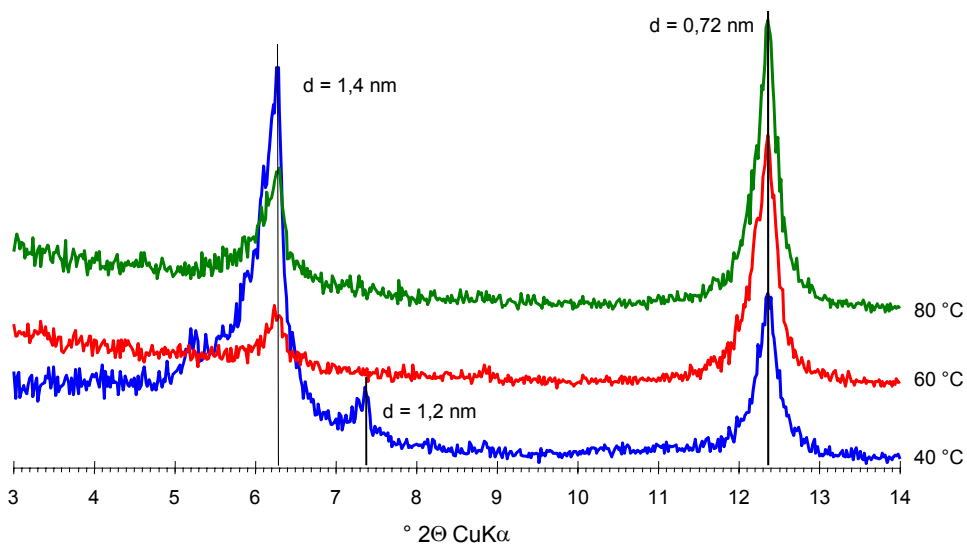


Abb.5.49: Vergleich der Einlagerung von PEG 600 in Ammoniumacetat-Kaolinit bei 40°, 60° und 80° C



Die bisher beschriebenen Versuche wurden alle in einem geschlossenen Gefäß durchgeführt. Werden die Experimente mit PEG 600 und Ammoniumacetat-Kaolinit in einem offenen Gefäß durchgeführt, zeigt sich, dass nach einer 7-tägigen Lagerung ein PEG 600-Kaolinit mit einer Peak-Fläche von nahezu 30% gebildet werden kann. In diesem System wird bei einer Temperaturerhöhung auf 80° C weder ein NH<sub>4</sub>Ac-Peak noch bei 1,2 nm, sondern nur noch bei 0,72 nm beobachtet (siehe Abb.5.50).

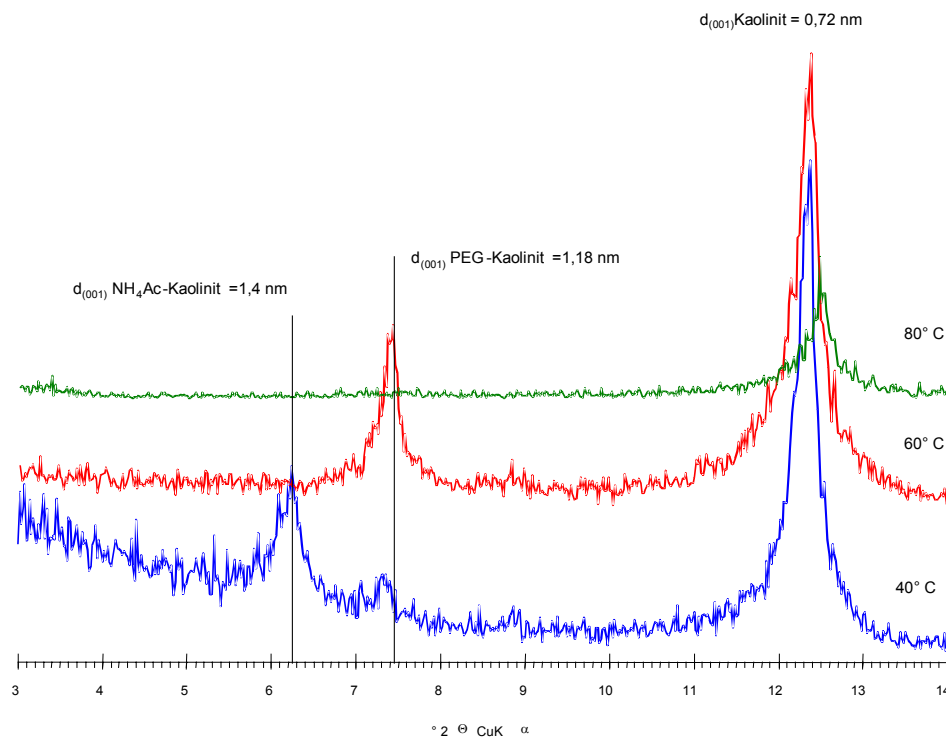


Abb.5.50: Vergleich der Einlagerung von PEG 600 in Ammoniumacetat-Kaolinit bei 40°, 60° und 80° C in einem offenen System

#### 5.2.1.5.3 PEG 1000, 1500, 2000, 3000, 4000 und 10000

Die Versuchsreihen für die höher molekularen PEG werden analog den Versuchen von PEG 200 bis PEG 600 durchgeführt, wobei hier eine Temperatur von 100° C gewählt wird. Temperaturen, die über 100° C eingestellt werden, führen zu einer Verfärbung der PEG. Eine Interkalation von PEG 1000 bis 10000 kann nicht beobachtet werden, allerdings tritt eine Stabilisierung des NH<sub>4</sub>Ac-Kaolinit nach Aushärten des PEG ein. Der Kaolinit:NH<sub>4</sub>Ac liegt als feste Dispersion in PEG vor. Diese PEG's sind bei Zimmertemperatur feste Wachse. Mittels Röntgendiffraktometrie wird bei dieser Versuchsreihe nur Ammoniumacetat in Kaolinit mit einem (001)-Reflex von d = 1,41 nm beobachtet (siehe Abb.5.51).

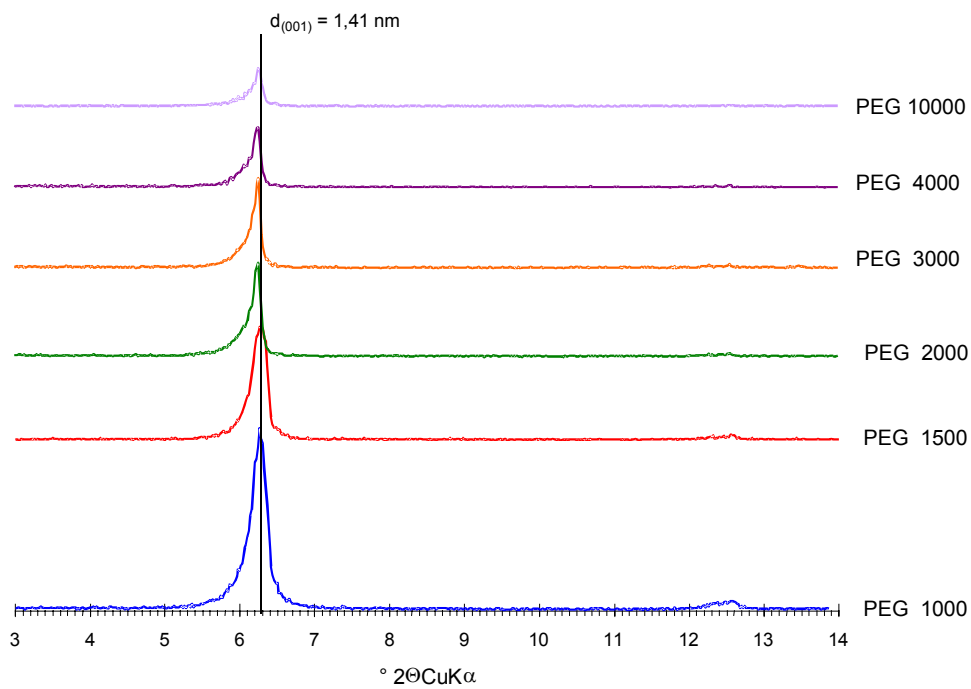


Abb.5.51: Einlagerungsversuch von PEG mit molaren Massen von 1000 bis 10000 g/mol in Ammoniumacetat-Kaolinit.

#### 5.2.1.5.4 PEG 20000 und 35000

Einlagerungsversuche von PEG 20000 und 35000 sind aufgrund ihrer hohen molaren Massen in Temperaturbereichen bis  $100^\circ\text{C}$  nicht durchführbar. In höheren Temperaturbereichen wird eine Zersetzung beobachtet, bei der die Substanzen dunkel verfärbt werden.

### 5.2.1.6 N-Vinylacetamid (NVA)

Die Substanz N-Vinylacetamid (siehe Abb. 5.52) hat die Summenformel  $C_4H_7NO$  und besitzt die molare Masse von 85 g/mol.

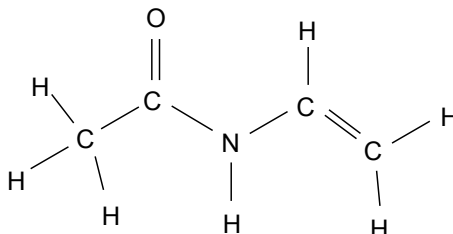


Abb.5.52: Strukturbild von n-Vinylacetamid

Der Schmelzpunkt liegt bei 51 bis 54° C. NVA ist als Initiator-molekül für Photopolymerisation und ATRP-Polymerisation verwendbar. Die Vinyl-Gruppe als sehr reaktionsfähige Gruppe ist z.B. für die Polymerisation der Vinylmonomere zu Vinylpolymeren verantwortlich (RÖMPP; 1995). Eine Einlagerung von n-Vinylacetamid in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

Damit n-Vinylacetamid eingelagert werden kann, werden 30 g der ca. 1cm großen Kristallaggregate in 4 ml bidestilliertem Wasser aufgelöst.

Für die Einlagerung werden 1 g Kaliumacetat-Kaolinit und 4ml NVA in eine 20 ml-Flasche gegeben und mittels Überkopfschütteln so lange in Bewegung gehalten, bis die Dispergierung abgeschlossen ist. Proben, die 7 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt wurden zeigen keine Interkalation. Hingegen zeigen Proben die nach der Dispergierung 7 Tage im Trockenschrank bei 65° C aufbewahrt wurden, einen deutlichen (001)-Reflex bei 1,07 nm (siehe Abb.5.53). N-Vinylacetamid besitzt bei  $d = 0,79$  nm einen dem Kristall zuzuordnenden Peak.

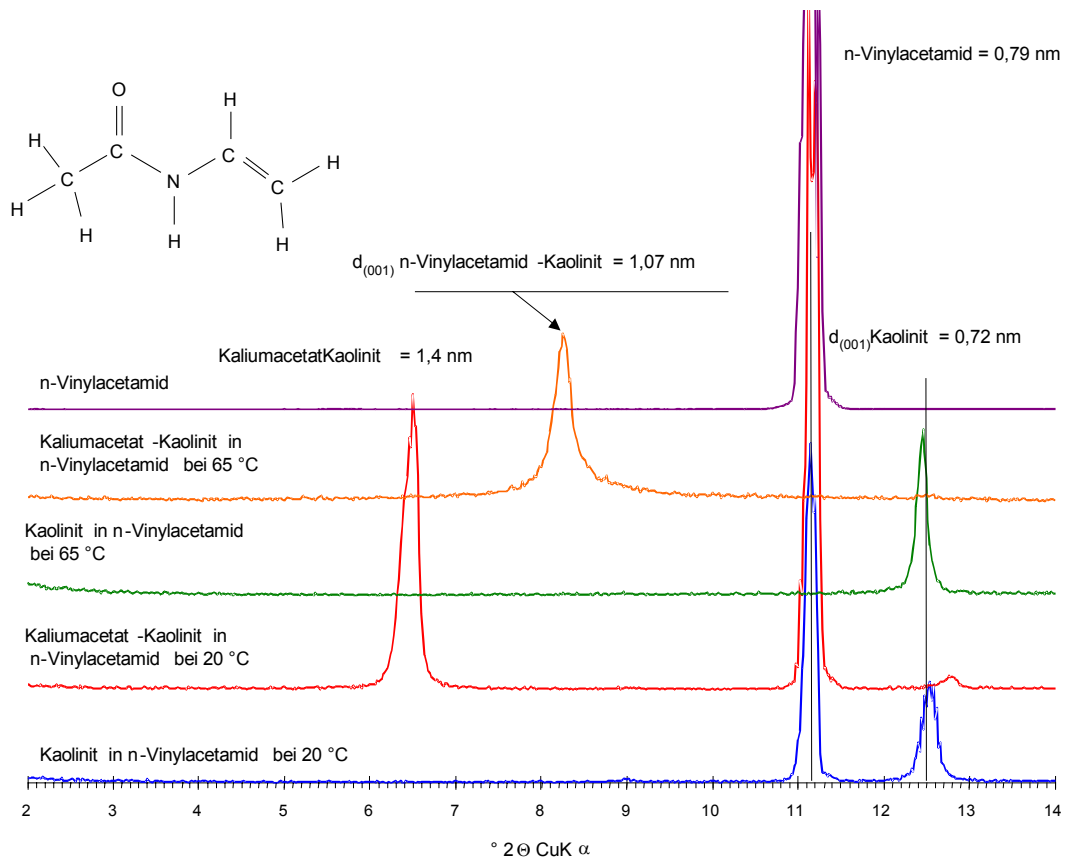


Abb.5.53: Einlagerung von n-Vinylacetamid in Kaliumacetat-Kaolinit bei 65 °C. Die XRD-Aufnahme von n-Vinylacetamid ist als Referenz mit abgebildet.

### 5.2.1.7 Methylenbernsteinsäure

Die Substanz Methylenbernsteinsäure (siehe Abb. 5.54) besitzt die Summenformel  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  und eine molare Masse von 130,10 g/mol.

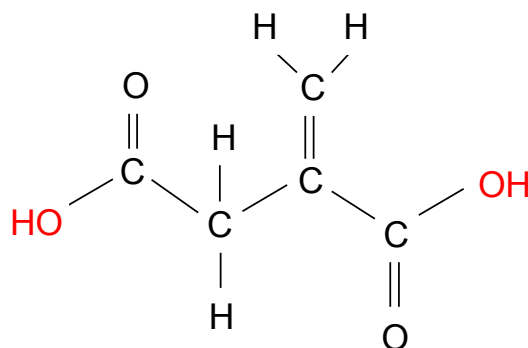


Abb.5.54: Strukturbild von Methylenbernsteinsäure

Eine Einlagerung von Methylenbernsteinsäure in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

Für den Einlagerungsversuch werden 3g Methylenbernsteinsäure in 9ml wasserfreiem Ethanol unter Rühren aufgelöst. Nach 48 Stunden ist die Methylenbernsteinsäure zum Teil gelöst, für die Versuchsreihe wird der klare Überstand verwendet.

250 mg Kaliumacetat-Kaolinit werden mit 1ml Methylenbernsteinsäure in ein 2ml Fläschchen mit verschließbarem Deckel vermengt. Die Proben werden bei 20°C mit einem Überkopfschüttler in Bewegung gehalten. Nach 7 Tagen ist ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,16$  nm zu beobachten.

Die gleiche Versuchsanordnung wird wiederholt, allerdings bei einer Lagerung im Trockenschrank bei 65 °C. Nach 7 Tagen ist ein im Vergleich zur Behandlung bei 20° C geringerer (001)-Reflex bei  $d = 1,16$  nm zu beobachten (siehe Abb.5.55).

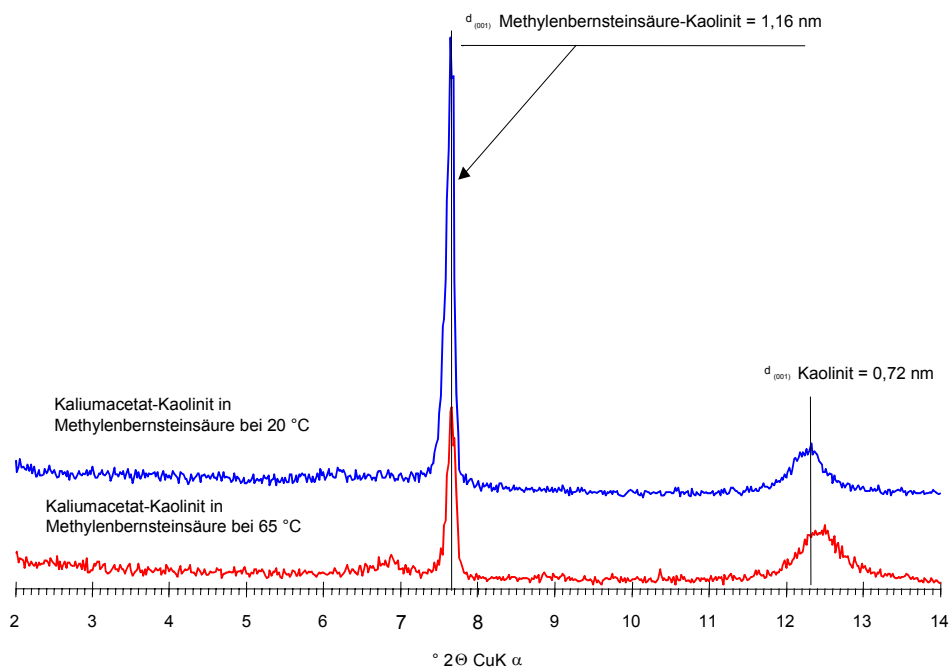


Abb.5.55: Einlagerung von Methylenbernsteinsäure in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.8 Acrylamid

Die Substanz Acrylamid (Acrylsäureamid) (Abb. 5.56) besitzt die Strukturformel  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ , die Summenformel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$  und eine molare Masse von 71,08 g/mol.

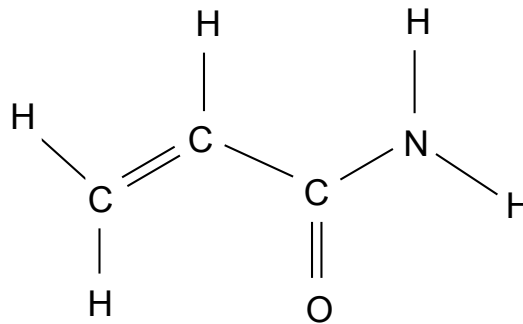


Abb.5.56: Strukturbild von Acrylamid

Die Substanz besteht aus farblosen Kristall-Blättchen mit einer Dichte von  $1,122 \text{ g/cm}^3$  und einem Schmelzpunkt von  $84^\circ\text{--}85^\circ \text{ C}$  (beginnender Polymerisation). Die maximale Löslichkeit in Wasser liegt bei  $50 \text{ mg/ml}$ . Hierbei entsteht eine farblose Flüssigkeit. Acrylamid-Dämpfe und Lösungen reizen Augen und Haut, und besitzen eine lähmende Wirkung auf das Zentralnervensystem. Eine Einlagerung von Acrylamid in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

Für den Einlagerungsversuch werden  $2 \text{ g}$  Acrylamid in  $4 \text{ ml}$  bidestiliertem Wasser unter Rühren aufgelöst (10-fache Übersättigung). Die überstehende Lösung wird für die Versuche verwendet.

$250 \text{ mg}$  Kaliumacetat-Kaolinit werden mit  $1 \text{ ml}$  Acrylamid in ein  $2 \text{ ml}$  Fläschchen mit verschließbarem Deckel vermengt. Die Proben werden bei  $20^\circ\text{C}$  mit einem Überkopfschüttler in Bewegung gehalten. Nach 7 Tagen ist ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,10 \text{ nm}$  zu beobachten. Die gleiche Versuchsanordnung wird wiederholt, allerdings bei einer Lagerung im Trockenschrank bei  $65^\circ \text{C}$ . Nach 7 Tagen ist ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,10 \text{ nm}$  zu beobachten (siehe Abb. 5.57).

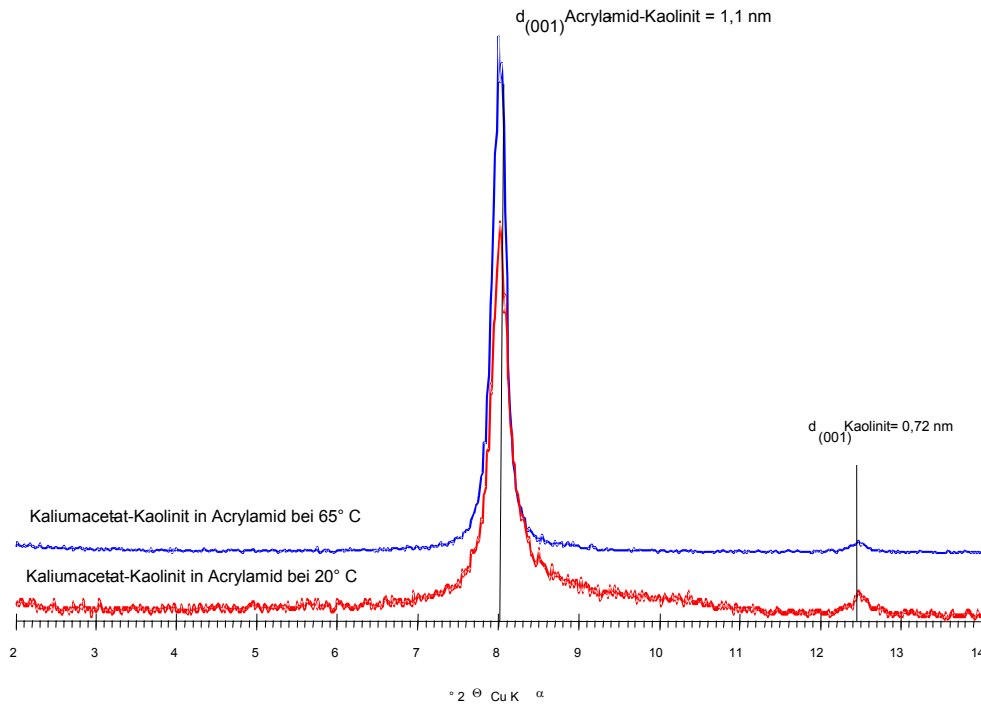


Abb.5.57: Einlagerung von Acrylamid bei 20° C und 65° C nach 7 Tagen

### 5.2.1.9 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA)

Die Substanz 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) (siehe Abb. 5.58) hat die Summenformel  $C_6H_{10}O_3$ , ist eine klare Flüssigkeit und besitzt einen Siedepunkt bei 250 °C. Die molare Masse liegt bei 154 g/mol.

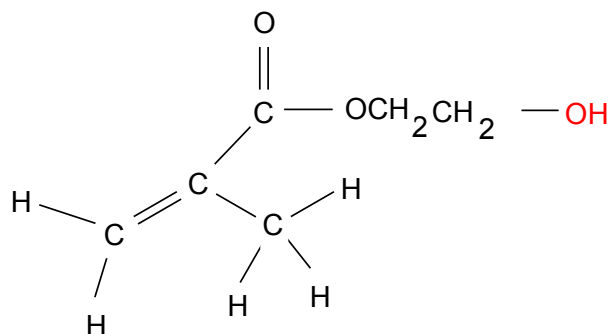


Abb.5.58: Strukturbild von 2-Hydroxyethylmethacrylate

HEMA findet Verwendung als Haftvermittler für Polymere, für wärmehärtbare Lacke, hydrophile Polymere und lichterhärtende Polymersysteme. Zudem ist es als Initiator-molekül

für eine ATRP-Polymerisation geeignet. Mit Wasser ist 2-Hydroxyethylmethacrylate in allen Verhältnissen mischbar. Eine Einlagerung von 2-Hydroxyethylmethacrylate in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

Für die Einlagerungsversuche werden 5 g Kaliumacetat-Kaolinit mit 50 ml 2-Hydroxyethylmethacrylate in 100ml PE-Flaschen 24 Stunden in einem Überkopfschüttler bewegt. Anschließend wird je 10 ml der Suspension in ein 20ml Fläschchen mit verschließbarem Deckel vermergt. Bei Lagerung um 20 °C kann nach 7 Tagen ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,17$  nm beobachtet werden. Die gleiche Versuchsanordnung wird wiederholt, allerdings bei einer Lagerung im Trockenschrank bei 40 °C. Nach 7 Tagen ist ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,14$  nm zu beobachten, der zudem neben der Verschiebung einen schärferen Peak im Vergleich zur Probe bei 20° C zeigt (siehe Abb.5.59).

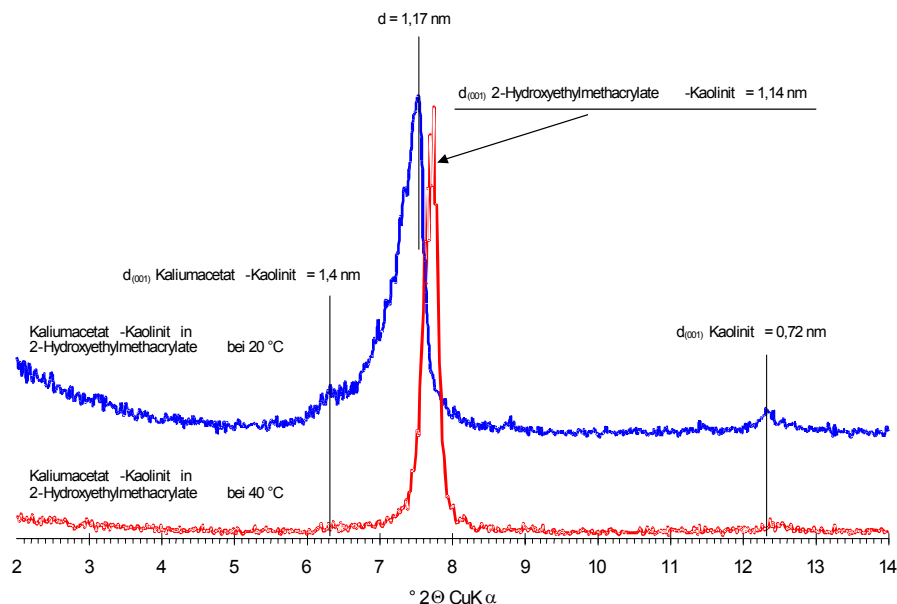


Abb.5.59: Einlagerung von HEMA bei 20° C und bei 40° C bei einem Verhältnis von 10 ml HEMA zu 1g KAcK

Das Verhältnis von 2-Hydroxyethylenmethacrylate zu Kaliumacetat-Kaolinit (KAcK) beträgt bei 100 %iger Einlagerung 10ml zu 1g. Für weitere Untersuchungen wurden Verhältnisse von 2ml zu 1g , 5ml zu 1g und 8ml zu 1g gewählt. Röntgendiffraktometrische Aufnahmen wurden nach 1 Stunde, 4 Stunden, 1 Tag, 2 Tagen, 4 Tagen, 6 Tagen, 14 Tagen sowie nach 21 Tagen durchgeführt. Die Versuche zeigen bei einem Verhältnis von 2ml zu 1g keine Einlagerung, bei einem Verhältnis von 5ml zu 1g und Aufbewahrung von 6 Tagen bei 20 °C eine beginnende Einlagerung (<2 %). Bei einer Lagerung der Proben bei



40 °C wird nach 4 Tagen eine Einlagerung von < 5 % beobachtet. Wird eine Temperatur von 60° C eingestellt, ist nach 4 Tagen eine Einlagerung von ca. 10 % festzustellen. In Versuchen mit einem Verhältnis von 8ml zu 1g kann eine Einlagerung, die sich bei 20 % stabil hält beobachtet werden. Siehe hierzu Abb.5.60 und Abb. 5.61.

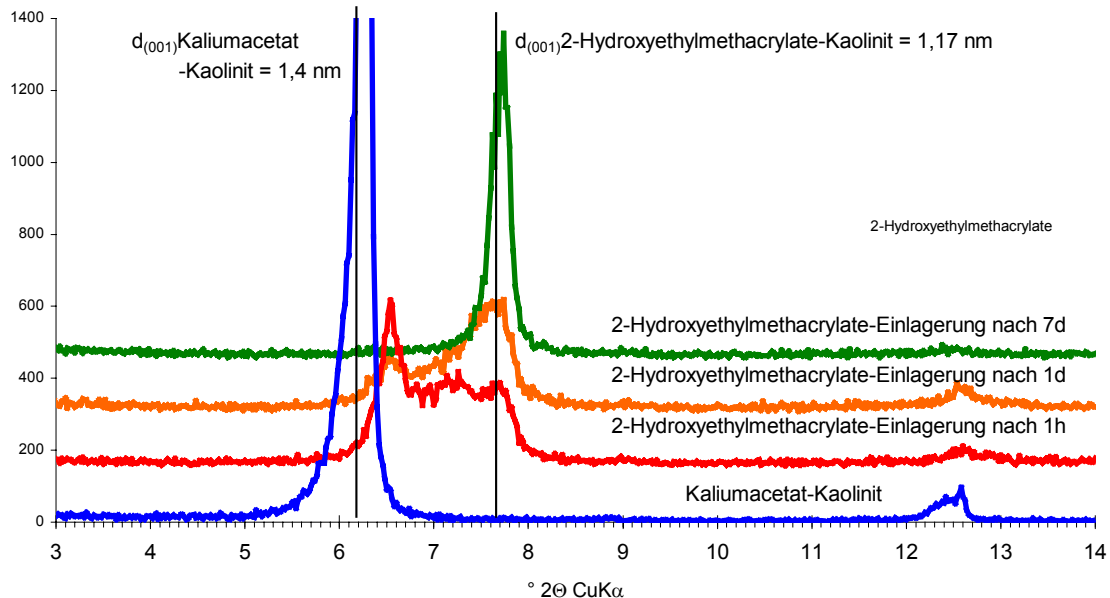


Abb.5.60: Vergleich einzelner Zwischenstadien der Einlagerung von HEMA in KAcK (10ml zu 1g) nach 1 Stunde (beginnende Einlagerung), nach 1 Tag, und nach 6 Tagen bei Raumtemperatur.

Die Versuche zeigen bei einem Verhältnis von 10ml zu 1g eine Einlagerung nach 6 Tagen mit einem Einlagerungsgrad von nahezu 100 %. Bei einem Verhältnis von 8ml zu 1g beträgt der Einlagerungsgrad ca. 20 % und bleibt im weiteren Verlauf konstant. Bei einem Verhältnis von 5ml zu 1g kann nach 6 Tagen eine geringfügige Einlagerung beobachtet werden. Bei einem Verhältnis von 2ml zu 1g kann auch nach 21 Tagen keine Einlagerungen mehr beobachtet werden.

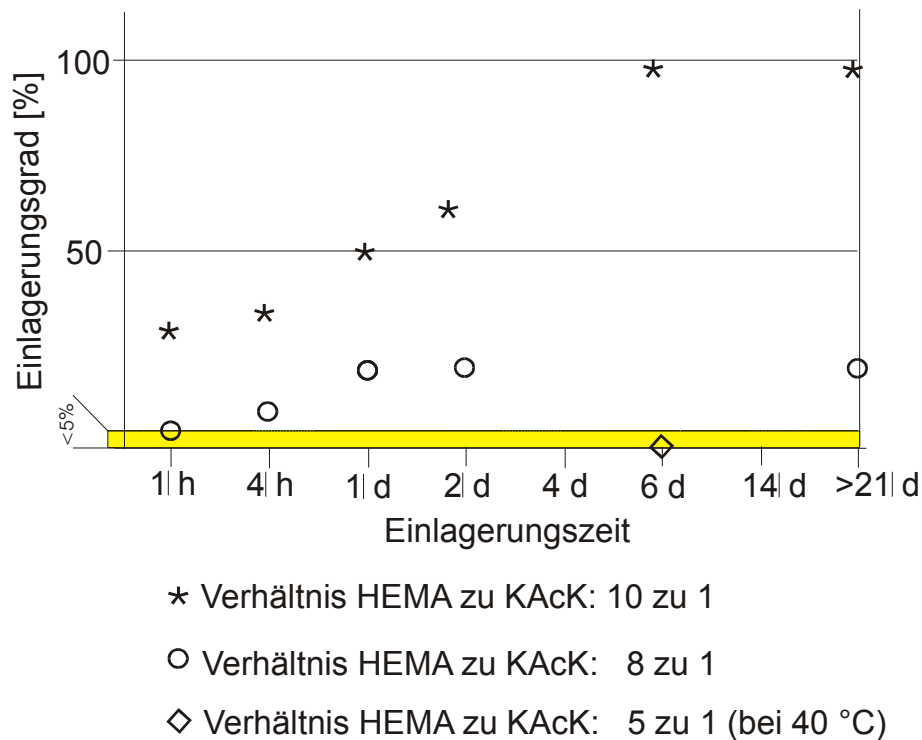


Abb.5.61: Kinetik und Einlagerungsgrad bei HEMA zu KAcK-Verhältnissen von 10ml zu 1g, 8ml zu 1g und 5ml zu 1g.

### 5.2.1.10 Poly(Ethylenglycol)methacrylate (PEGMA)

Die Substanz Polyethylenglycolmethacrylate (siehe Abb.5.62) hat die Summenformel  $C_{14}H_{26}O_7$  und eine molare Masse von 306 g/mol.

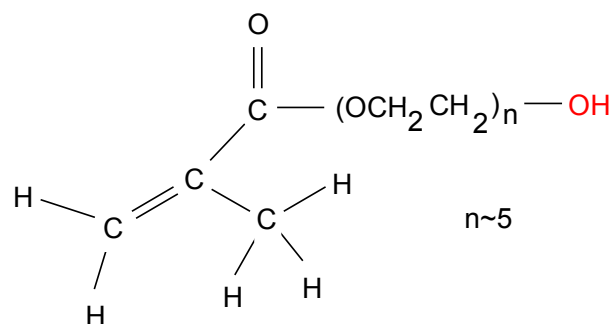


Abb.5.62: Strukturbild von Polyethylenglycolmethacrylate

Es entspricht dem HEMA mit einer 4-fach erweiterten  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -Gruppe. PEGMA ist als Photo-Initiator wie auch als ATRP-Initiator für Polymerisationsreaktionen verwendbar.

Eine Einlagerung von Polyethylenglycolmethacrylate in Kaolinit ist bisher nicht beschreiben worden.

Für die Einlagerungsversuche werden 5 g Kaliumacetat-Kaolinit mit 50ml PEGMA in 100ml PE-Flaschen 24 Stunden in einem Überkopfschüttler bewegt. Anschließend wurden je 10 ml der Suspension in ein 20ml Fläschchen mit verschließbarem Deckel abgefüllt. Bei Lagerung um 20 °C kann nach 6 Tagen ein deutlicher Bereich mit 2 (001)-Reflexen bei  $d = 1,33$  nm und  $d = 1,23$  nm beobachten werden. Die gleiche Versuchsanordnung wird wiederholt, allerdings nach einer Lagerung im Trockenschrank bei 40 °C. Nach 24 Stunden ist eine fast vollständige Polymerisation der Probe zu beobachten. Die Röntgenreflexe zeigen sich nur schwach (siehe Abb. 5.63).

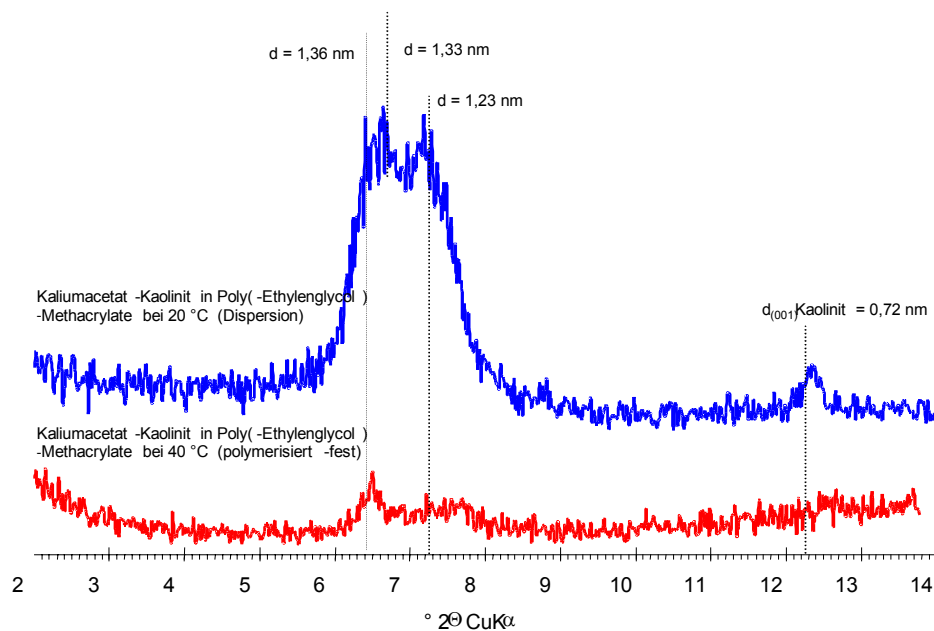


Abb.5.63: Einlagerung von PEGMA in Kaliumacetat-Kaolinit

Das Verhältnis von Polyethylenglycolmethacrylat zu Kaliumacetat-Kaolinit (KAcK) beträgt bei Einlagerungsversuchen mit eindeutiger Einlagerung 10ml zu 1g. Für weitere Untersuchungen wurden Verhältnisse von 1ml zu 1g , 2ml zu 1g und 5ml zu 1g gewählt. Röntgendiffraktometrische Aufnahmen wurden nach 1 Stunde, 4 Stunden, 1 Tag, 2 Tagen, 4 Tagen, 6 Tagen, 14 Tagen sowie nach 21 Tagen durchgeführt.

Die diffraktometrische Auswertung zeigt bei einem PEGMA-KAcK-Verhältnis von 1ml zu 1g, von 2ml zu 1g sowie von 5ml zu 1g keine Einlagerungsreaktion. Bei einem Verhältnis

von 10ml zu 1g sind erste Anzeichen einer Einlagerung nach 4 Stunden erkennbar, ein quantifizierbarer Einlagerungsgrad wird nach 2 Tagen erreicht (siehe Abb. 5.64, Abb. 5.65 und Abb.5.66). Bereits nach einem Tag ist die Bildung eines Röntgenreflexes bei  $d = 1,13$  nm zu beobachten (siehe Abb.5.65). Dieser Reflex verschiebt sich nach 6 Tagen auf  $d = 1,23$  nm und ist nach 21 Tagen bei  $d = 1,28$  nm zu beobachten (siehe Abb.5.64).

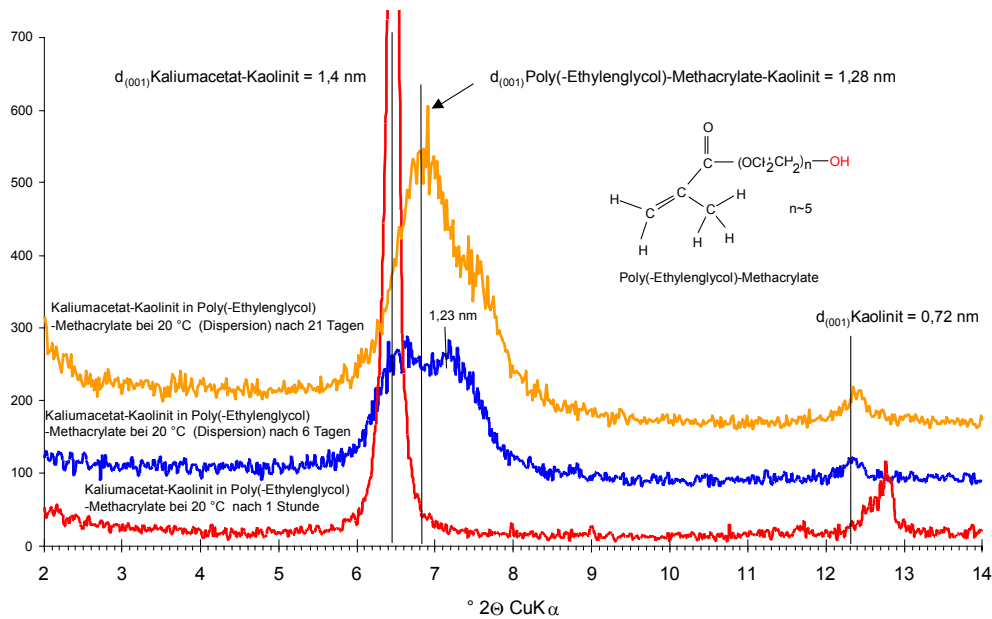


Abb.5.64: Vergleich einzelner Stadien der Einlagerung von PEGMA in KAcK (10ml zu 1g) nach 1 Stunde (keine Einlagerung), nach 6 Tagen und nach 21 Tagen.

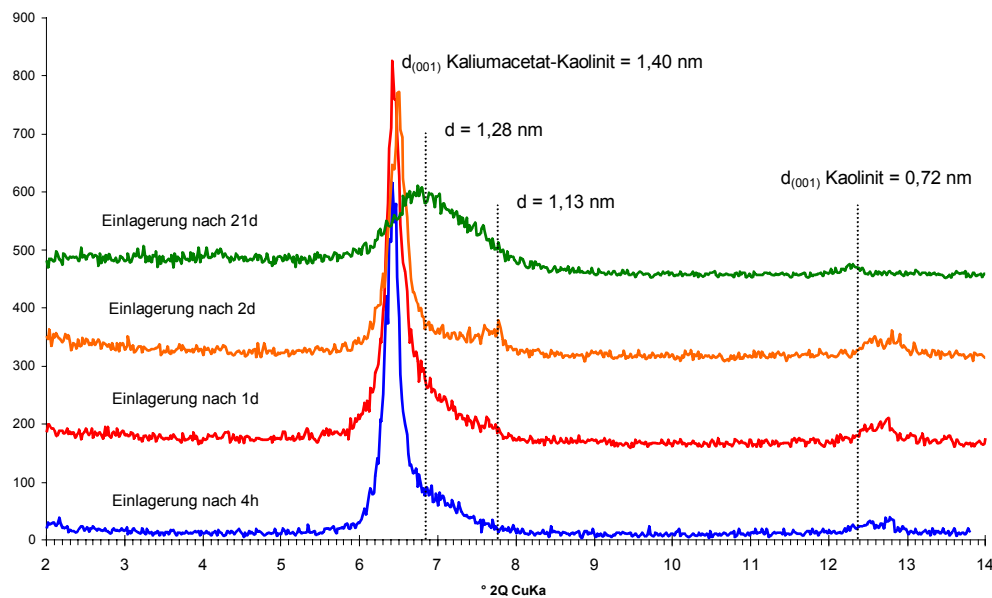


Abb.5.65: Vergleich einzelner Zwischenstadien der Einlagerung von PEGMA in KAcK nach 4 Stunden (beginnende Einlagerung), nach 1 Tag, nach 2 Tagen und nach 21 Tagen.

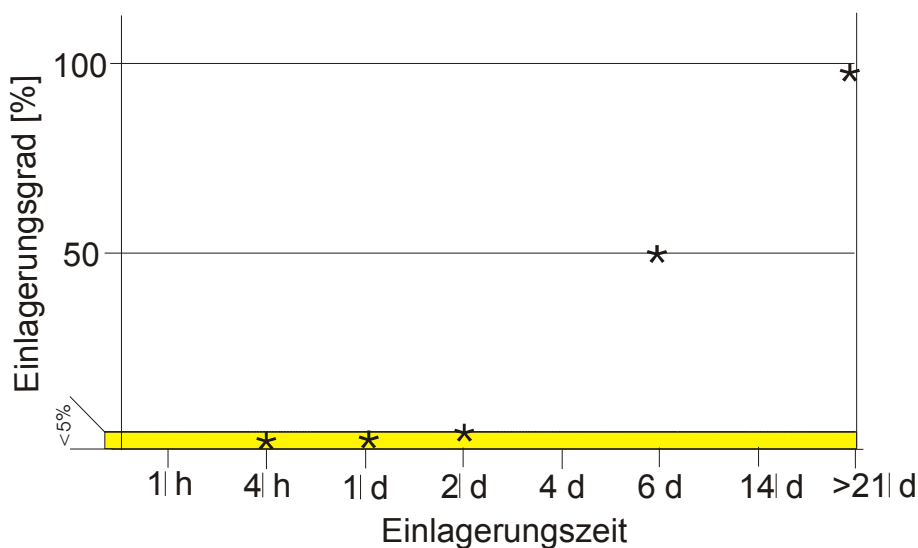


Abb.5.66: Kinetik und Einlagerungsgrad bei einem PEGMA zu KAcK-Verhältnis von 10ml zu 1g

Die Ergebnisse zeigen nur bei dem Verhältnis von 10ml zu 1g eine Einlagerung von PEGMA. Bei den Verhältnissen von 5ml zu 1g, 2ml zu 1g und 1ml zu 1g sind auch nach 21 Tagen keine Einlagerungen zu beobachten.

#### 5.2.1.11 4-Chlorocatechol

Die Substanz 4-Chlorocatechol (siehe Abb. 5.67) hat die Summenformel  $C_6H_5O_2Cl$  und hat eine molare Masse von 144 g/mol.

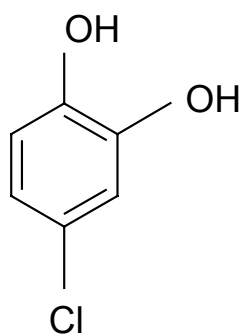


Abb.5.67: Strukturmodell von 4-Chlorocatechol

4-Chlorocatechol ist ein typischer ATRP-Initiator für Polymerisationsreaktionen. Eine Einlagerung von 4-Chlorocatechol in Kaolinit ist bisher nicht beschreiben worden.

Für die Einlagerung muss 4-Chlorocatechol in Ethanol aufgelöst werden, in dem 500mg 4-Chlorocatechol in 2 ml wasserfreiem Ethanol (>99,8%) unter Rühren vermennt werden. In der Versuchsführung werden 250 mg Kaliumacetat-Kaolinit mit 1ml 4-Chlorocatechol-Ethanol vermennt und dispergiert. Es folgt eine Aufbewahrung im Trockenschrank bei 65 ° C. Nach 3 Tagen kann ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,15 \text{ nm}$  nachgewiesen werden. Bei Raumtemperatur erfolgt keine Einlagerung (siehe Abb. 5.68).

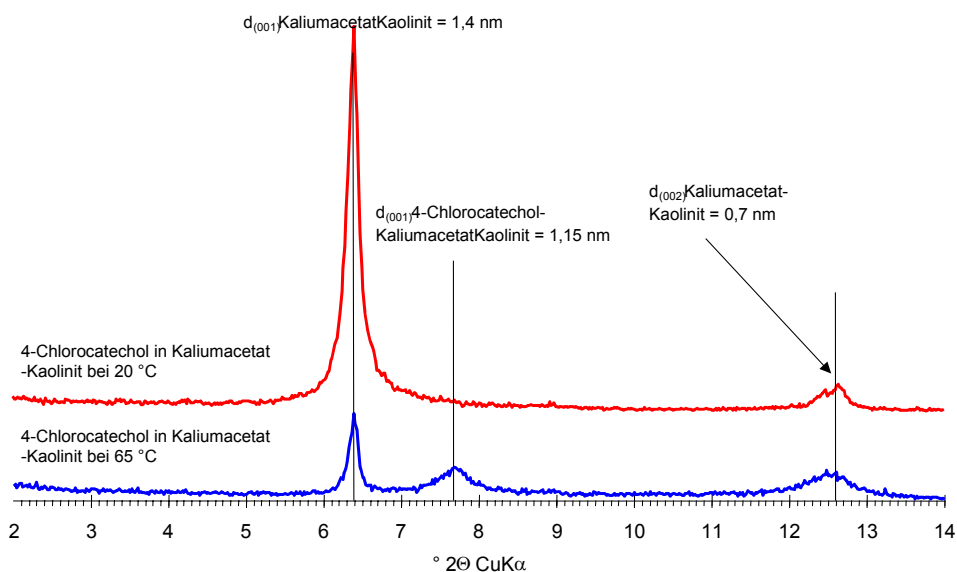


Abb.5.68: Einlagerung von 4-Chlorocatechol in Kaliumacetat-Kaolinit.

### 5.2.1.12 Tetrabromocatechol (TBC)

Die Substanz Tetrabromocatechol (siehe Abb. 5.69) hat die Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_4$  und hat eine molare Masse von 426 g/mol.

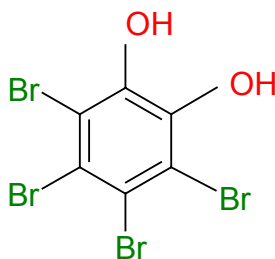


Abb.5.69: Strukturmodell von Tetrabromocatechol

Tetrabromocatechol ist ein typischer ATRP-Initiator für Polymerisationsreaktionen. Eine Einlagerung von Tetrabromocatechol in Kaolinit ist bisher nicht beschreiben worden.

Für die Einlagerung muss Tetrabromocatechol in Ethanol aufgelöst werden, in dem 250 mg Tetrabromocatechol in 1 ml wasserfreiem Ethanol (>99,8%) unter Rühren vermengt werden.

In der Versuchsführung werden sowohl 250 mg Kaliumacetat-Kaolinit wie auch 250 mg Ammoniumacetat-Kaolinit mit 1ml Tetrabromocatechol -Ethanol vermengt und dispergiert. Es erfolgt anschließend bei beiden Versuchen je eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur wie auch im Trockenschrank bei 65 ° C. Nach 14 Tagen kann in Ammoniumacetat-Kaolinit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei Lagerung mit 65° C ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,13$  nm nachgewiesen werden. Bei Kaliumacetat-Kaolinit werden bei Raumtemperatur zwei (001)-Reflexe bei  $d = 1,06$  nm und  $d = 1,2$  nm beobachtet. Bei 65° C ist ein (001)-Reflex bei  $d = 1,03$  nm zu beobachten (siehe Abb. 5.70)

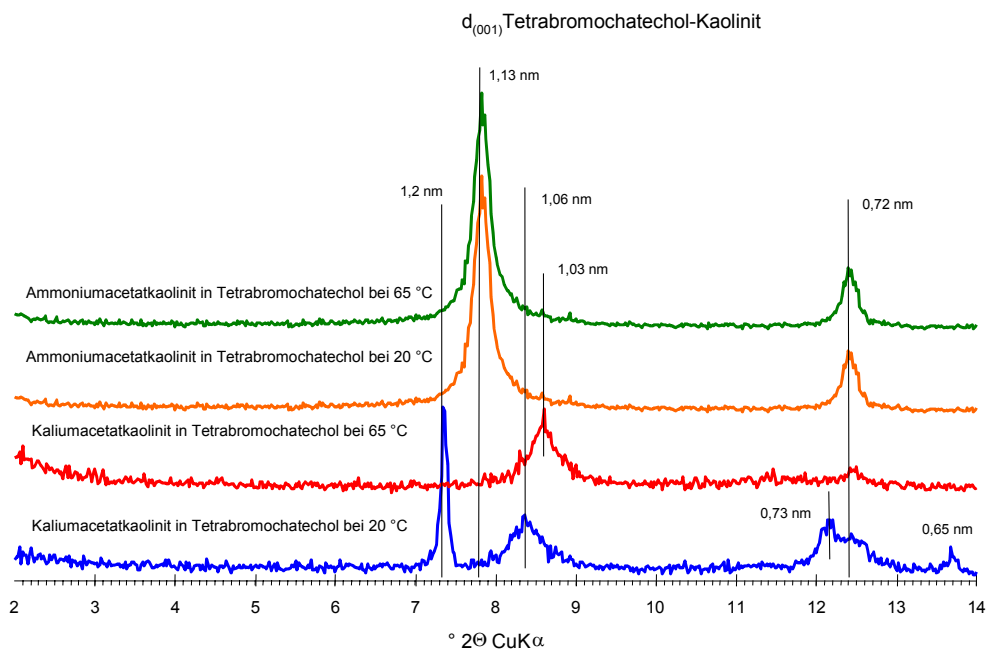


Abb.5.70: Einlagerung von Tetrabromocatechol in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.13 3-Chloropropanesulfonylchloride (3-CPSC)

Die Substanz 3-Chloropropanesulfonylchloride (siehe Abb.5.71) hat die Summenformel  $C_3H_6O_2SCl_2$  und eine molare Masse von 177 g/mol.

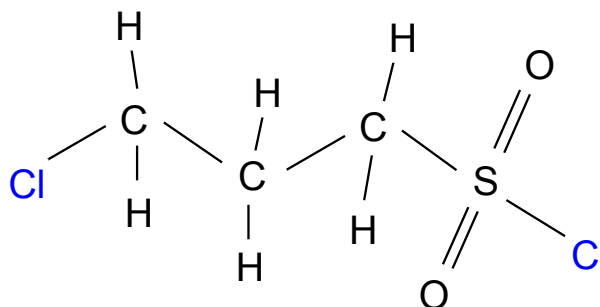


Abb.5.71: Strukturmodell von 3-Chloropropanesulfonylchloride

3-CPSC ist ein typischer ATRP-Initiator für Polymerisationsreaktionen. Eine Einlagerung von 3-CPSC in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

In der Versuchsführung werden 200 mg Kaliumacetat-Kaolinit mit 400  $\mu$ l 3-CPSC vermischt und dispergiert. Es folgt eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur. Da 3-CPSC unter normalen atmosphärischen Bedingungen dazu neigt, sich unter HCl-Bildung zu zersetzen, müssen alle Präparationen unter einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgen. Nach 7 Tagen kann ein (001)-Reflex bei 0,99 nm nachgewiesen werden. Wird der Versuch analog bei einer Lagerung bei 65° C durchgeführt, wird neben dem (001)-Reflex bei  $d = 0,99$  nm auch der (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit bei  $d = 1,4$  nm beobachtet (siehe Abb.5.72).

Wird der 3CPSC-Kaolinit anschließend mit Aceton unter Argon-Atmosphäre (5 Tage) gewaschen, zeigt er ein stabiles Verhalten. Für die Probe, die unter 65° C gelagert wurde, ist die Peak-Fläche unter dem (001)-Reflex bei  $d = 0,99$  nm um 70 % größer relativ zum (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Abb. 5.73).



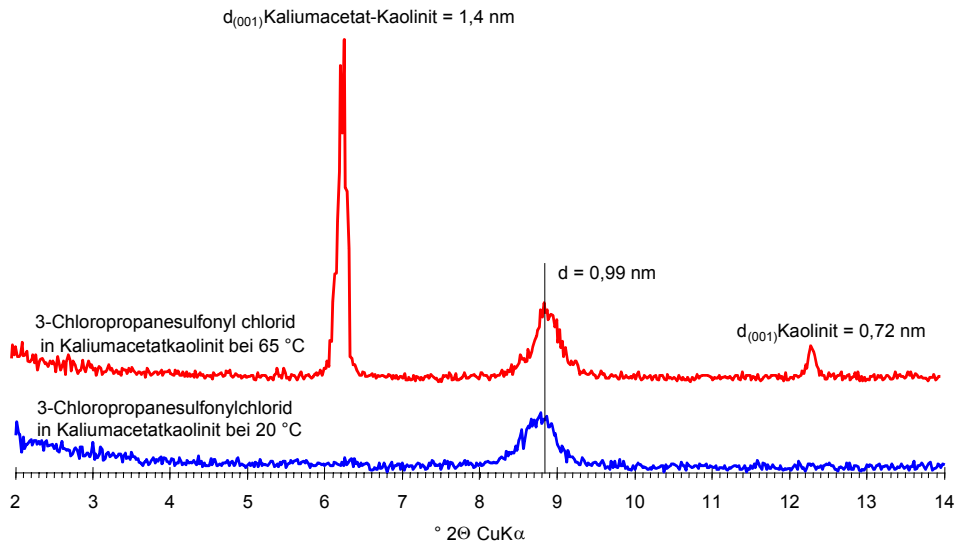


Abb.5.72: Diffraktogramm von KAc-Kaolinit nach der Einlagerung von 3-Chloropropanesulfonylchlorid

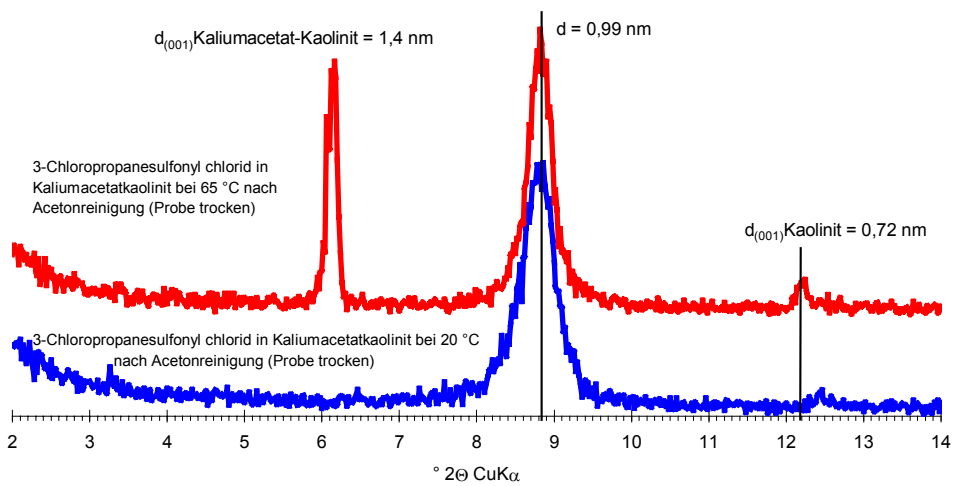


Abb.5.73: Diffraktogramm von 3-Chloropropanesulfonylchlorid-Kaolinit nach Aceton-Behandlung

### 5.2.1.14 Diethylmeso-2,5-dibromo-adipate (DMDA)

Die Substanz Diethylmeso-2,5-dibromo-adipate (siehe Abb. 5.74) hat die Summenformel  $C_{10}H_{16}O_4Br_2$  und eine molare Masse von 360 g/mol.

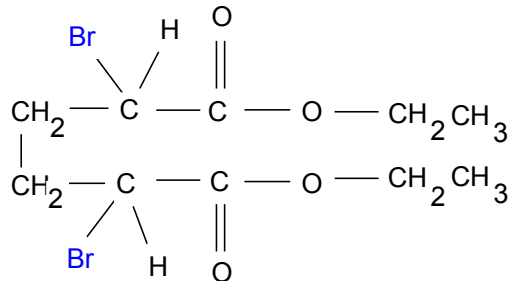


Abb.5.74: Strukturmodell von Diethylmeso-2,5-dibromo-adipate

DMDA ist ein typischer ATRP-Initiator für Polymerisationsreaktionen. Eine Einlagerung von DMDA in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

Für die Einlagerung muss DMDA in Ethanol aufgelöst werden, in dem 3g DMDA in 1 ml wasserfreiem Ethanol (>99,8%) unter Rühren vermengt werden.

In der Versuchsführung werden 250 mg Kaliumacetat-Kaolinit mit 1ml DMDA vermengt und dispergiert. Es folgt eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur. Nach 6 Tagen kann die Bildung eines (001)-Reflexes bei  $d = 1,14$  nm nachgewiesen werden. Wird der Versuch analog bei einer Lagerung bei  $65^\circ C$  durchgeführt, kann ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,14$  nm beobachtet werden (siehe Abb.5.75).

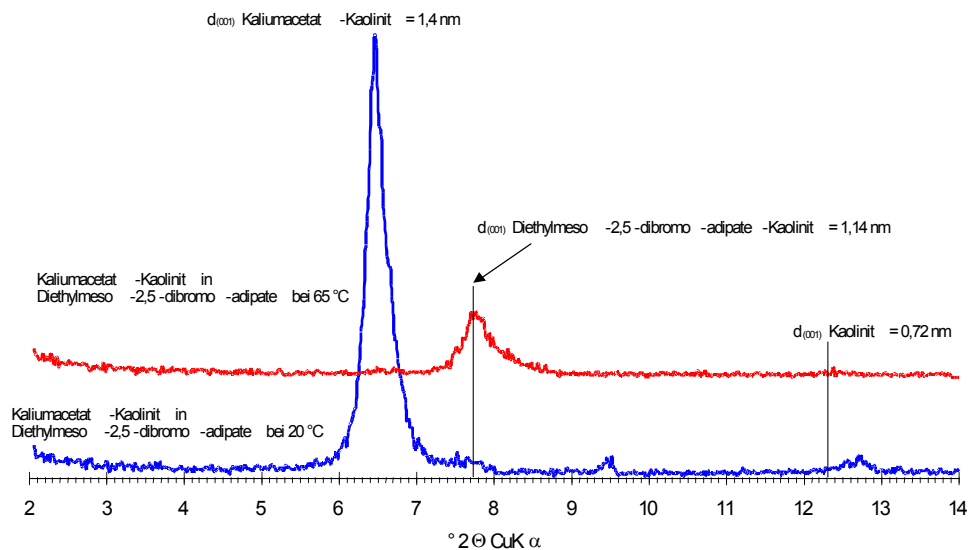


Abb.5.75: Einlagerung von DMDA in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.15 n-Bromsuccinimid

Die Substanz n-Bromsuccinimid (siehe Abb. 5.76) besitzt die Summenformel  $C_4H_4BrNO_2$ , und hat eine molare Masse von 177,99 g/mol.

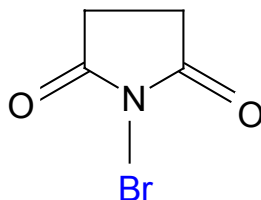


Abb.5.76: Strukturbild von n-Bromsuccinimid

Es sind farblose orthorhombische Kristalle mit einer Dichte von 2,098 g/cm<sup>3</sup> und einem Schmelzpunkt von ca. 180° C. N-Bromsuccinimid ist wenig löslich in Wasser, Ether, Benzol und Tetrachlormethan. Es ist leichter löslich in Aceton und Ethylacetat. Die Herstellung erfolgt durch Zugabe von Brom zu alkalischer Lösung von Succinimid unter Eiskühlung.

Eine Einlagerung von N-Bromsuccinimid in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden. Für die Einlagerung muss Bromsuccinimid in Ethanol aufgelöst werden, in dem 1g Bromsuccinimid in 3ml wasserfreiem Ethanol (>99,8%) unter Rühren vermennt wird.

In der Versuchsführung werden 250 mg Kaliumacetat-Kaolinit mit 1ml n-Bromsuccinimid vermennt und dispergiert. Es folgt eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur. Nach 6 Tagen ist neben dem (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit bei  $d = 1,4$  nm ein (001)-Reflex bei  $d = 1,03$  nm zu beobachten. Wird der Versuch analog bei einer Lagerung bei 65° C durchgeführt, kann eine deutliche Zunahme der Peak-Fläche unter dem (001)-Reflex bei  $d = 1,03$  nm gegenüber dem (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit bei  $d = 1,4$  nm beobachtet werden (siehe Abb.5.77).

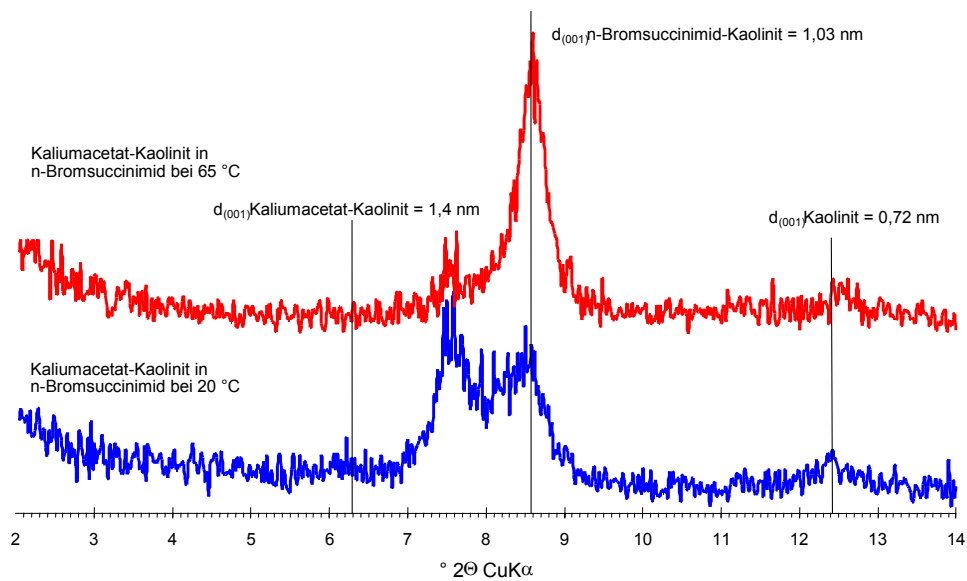


Abb.5.77: Einlagerung von n-Bromsuccinimid in Kaliumacetat-Kaolinit

### 5.2.1.16 Brommaleinsäureanhydrid (BMA)

Die Substanz Brommaleinsäureanhydrid (siehe Abb. 5.78) hat die Summenformel  $\text{C}_4\text{HBrO}_3$  und eine molare Masse von 177 g/mol.

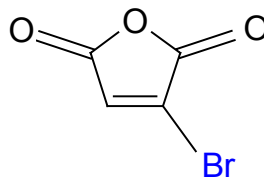


Abb.5.78: Strukturbild von Brommaleinsäureanhydrid

In der makromolekularen Chemie ist BMA ein typischer ATRP- Initiator. Ethylenglykol wird mit Maleinsäureanhydrid zu ungesättigtem Polyester umgesetzt (ELIAS, 1996). Eine Einlagerung von BMA in Kaolinit ist bisher nicht beschrieben worden.

In der Versuchsführung werden 250 mg Kaliumacetat-Kaolinit mit 1ml BMA vermengt und dispergiert. Da BMA unter normalen atmosphärischen Bedingungen dazu neigt, sich unter HBr-Bildung zu zersetzen, müssen alle Präparationen unter einer Argon<sub>2</sub>-Atmosphäre erfolgen Es folgt eine Aufbewahrung bei Raumtemperatur. Nach 6 Tagen

werden keine Röntgenreflexe beobachtet (siehe Abb.5.79). Ein analoger Versuch bei einer Lagerung von 65° C zeigt ein ähnliche Aufnahme (siehe Abb.5.79)

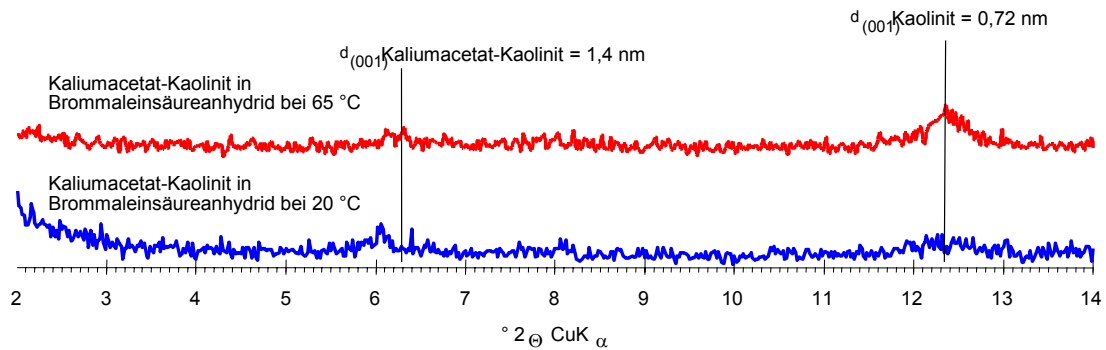


Abb.5.79: Einlagerung von Brommaleinsäureanhydrid in Kaliumacetat-Kaolinit

Zur Überprüfung der Interkalierbarkeit von BMA in modifiziertem Kaolinit wurde ein Vergleichsversuch mit Dimethylsulfoxid durchgeführt.

In der Versuchsdurchführung wurde 250 mg DMSO-Kaolinit mit 1000  $\mu\text{l}$  BMA in 2ml GC- Glasfläschchen unter Ar-Atmosphäre in einer Clove-Box vermengt und mit einer Bördelkappe verschlossen. Nach einer anschließenden Lagerung bei 20° C wird nur der (001)-Reflex von DMSO-Kaolinit beobachtet (siehe Abb. 5.80). Wird der Versuch analog bei einer Lagerung bei 65° C durchgeführt, kann ein deutlicher (001)-Reflex bei  $d = 1,25 \text{ nm}$  nachgewiesen werden (siehe Abb.5.80).

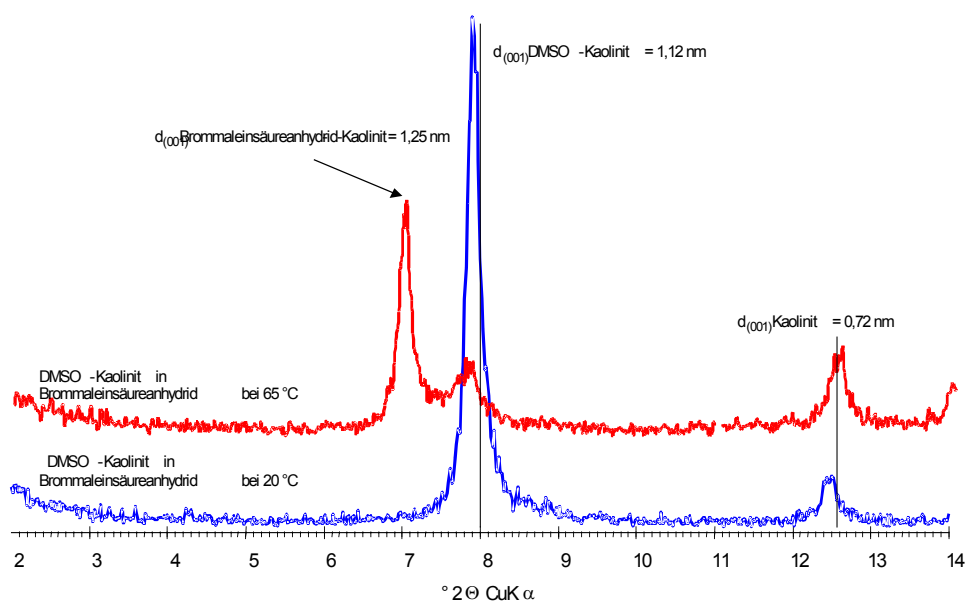


Abb.5.80: Einlagerung von Brommaleinsäureanhydrid in DMSO-Kaolinit

## 6 Thermische Stabilität

Für eine Nutzung interkalierter Schichtsilicate in der Kunststoffherstellung spielt ihre thermische Stabilität eine hervorgehobene Rolle. Die Verarbeitungstemperatur sowie die obere Grenze der Temperaturbeständigkeit vieler Kunststoffe liegt in Bereichen von 100° C bis maximal 250° C (KREBS & AVONDET, 1999). Bis in diesen Bereich sollten auch die interkalierten Kaolinite keine Zersetzungsreaktionen der Interkalate zeigen.

### 6.1 Probenmaterial und Bestimmungsmethoden

Für die thermischen Untersuchungen wurden neben dem Kaolinit, dem Kaliumacetat-Kaolinit (dem die „Türöffnerfunktion“ zukommt), einem in Aceton gewaschenen Kaliumacetat-Kaolinit und jeweils einen indirekt mit 3-Chloropropanesulfonylchlorid (3-CPSC) und Brommaleinsäureanhydrid (BMA) interkalierten Kaolinit, verwendet.

Bei der Differenzscanningkalorimetrie/Thermogravimetrie (DSC/TG)-Messung wurde die den Ofenraum durchströmte Atmosphäre anschließend weiter untersucht. Dies erfolgte durch eine Geräte-Kopplung sowohl mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) als auch mit dem Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer (FTIR). Die FTIR-Daten werden in den Diagrammen quantitativ als Gram-Schmidt-Signal (Gesamte Intensität aller im Bereich des MIR gemessenen Wellenzahlen in Abhängigkeit von der Temperatur) dargestellt. Dieses Signal unterstützt die QMS-Analyse in Bezug auf die IR-Aktivität der detektierten Moleküle und Ionen im entsprechenden Temperaturbereich. Die gemessene Intensität der QMS-Signale ist als Ionenstrom [A] am Detektor angegeben. Außerdem liefert die STA-Kopplung Erkenntnisse bezüglich der Spaltprodukte (z. B. HCl) während der thermischen Behandlung von Zwischenprodukten und ist damit für die Produkt- und Arbeitssicherheit während des Herstellungsprozesses von Bedeutung.

### 6.2 Kaolinit

Der Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit zeigte für die Dehydroxilierungs-Reaktion eine Änderung um 12.5 % zur Ausgangsmasse (siehe Abb.6.1). Dieser Wert liegt im Rahmen von bekannten Abweichungen für natürliche Proben im Vergleich zur theoretischen thermischen Zersetzung eines idealen Kaolinites ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) mit einem Glühverlust von

13.95 %) zu Meta-Kaolinit ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ). Vergleiche auch mit Tabelle 2.1 in Kap. 2.5.3.1.

Die Dehydroxilierung des Kaolinites ist bei einem Temperaturbereich von 500 bis 650°C zu beobachten (endothermer Peak bei 562° C), und der Bildung der Spinell-Phase in einer exothermen Reaktion bei 992° C (SMYKATZ-KLOSS, 1974) (siehe Abb6.1).

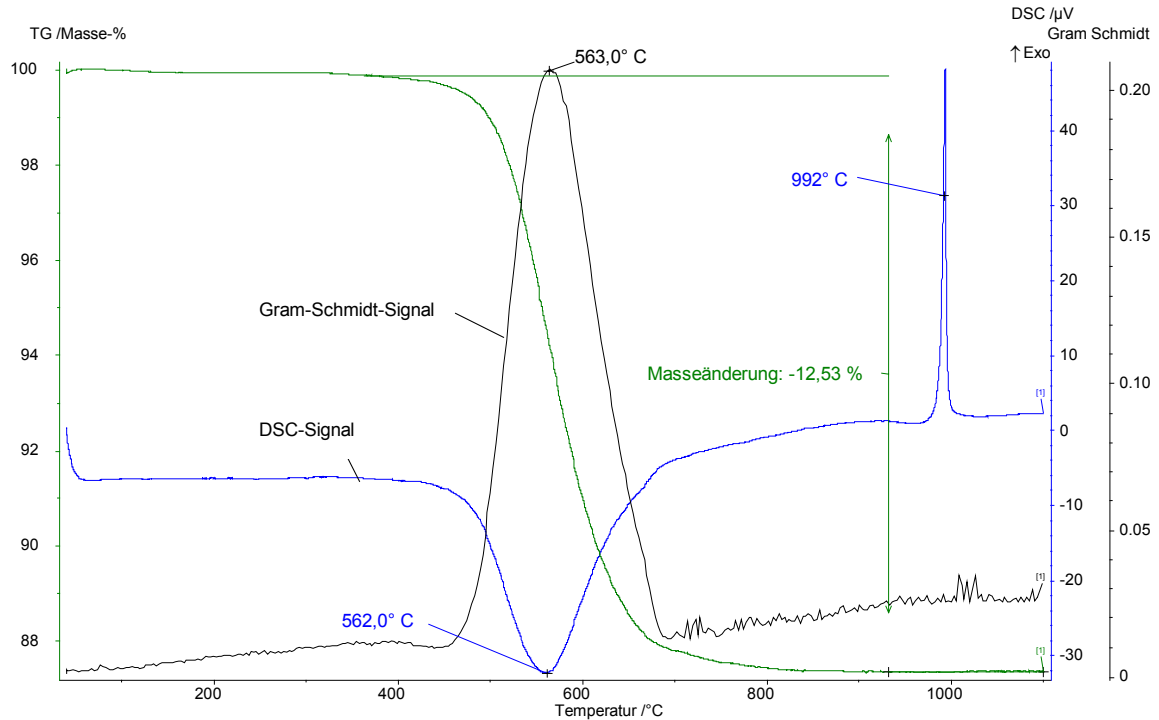
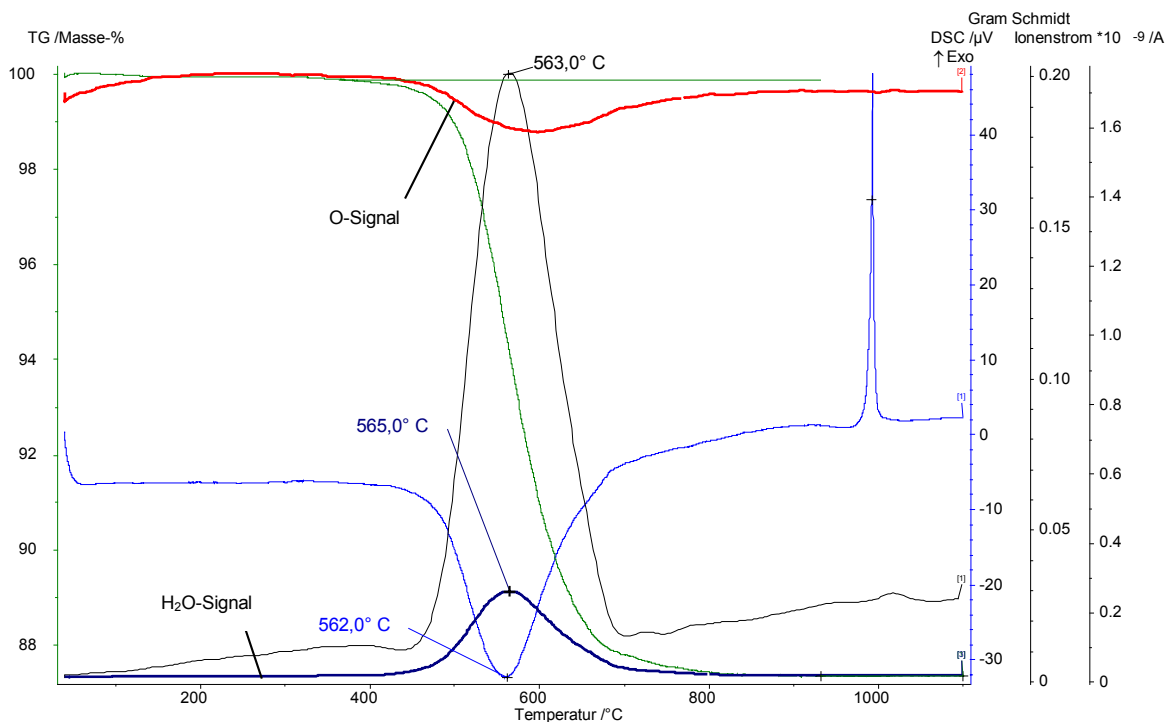


Abb.6.1: DSC-TG- und Gram-Schmidt-Signal bei Kaolinit.

Bei der massenspektrometrischen Analyse finden sich eine maximale Abgabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (Masse 18) bei 562° C. Das Gram-Schmidt-Signal mit einem Peak bei 563° C unterstützt aufgrund der IR-Aktivität von  $\text{H}_2\text{O}$  diese Feststellung. Die geringfügige, während der gesamten Messzeit detektierte Sauerstoffabgabe von Kaolinit geht im Bereich von dessen Wasserabgabe (zwischen 450° und 650° C) leicht zurück (siehe Abb.6.2). Eine Zusammenstellung der Messwerte zeigt Tabelle 6.1.

Abb.6.2 QMS-Signal für die Masse 16 (O) und 18 (H<sub>2</sub>O) in Kaolinit

Tab.6.1: DSC, Gram-Schmidt aus FTIR, und QMS- Daten für Kaolinit

Masse [g/mol]	Formel	DSC-Signal	Gram-Schmidt-Signal	Max. Ionenstrom [A] bei Temp. [°C]
16	O <sup>-</sup>			$1.7 \times 10^{-9}/*1$
18	H <sub>2</sub> O	562° C	563° C	$2.62 \times 10^{-10}/565° C$

\*1 = Der gemessene Ionenstrom zeigt keinen Hauptpeak

Der Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit zeigt selbst keine Veränderung im Bereich bis 250° C. Dieser Kaolinit ist das Ausgangsmaterial für den Kaliumacetat-Kaolinit in Kap. 6.3.



### 6.3 Kaliumacetat-Kaolinit

Wie in Kap.5.13 dargelegt, Kaliumacetat-Kaolinit eine gegenüber dem Kaolinit bei geringeren Temperaturen verlaufende Dehydroxylation. Diese erfolgt in einem Temperaturbereich von 300° bis 440° C (Hauptpeak bei 385° C) (siehe Abb.6.3).

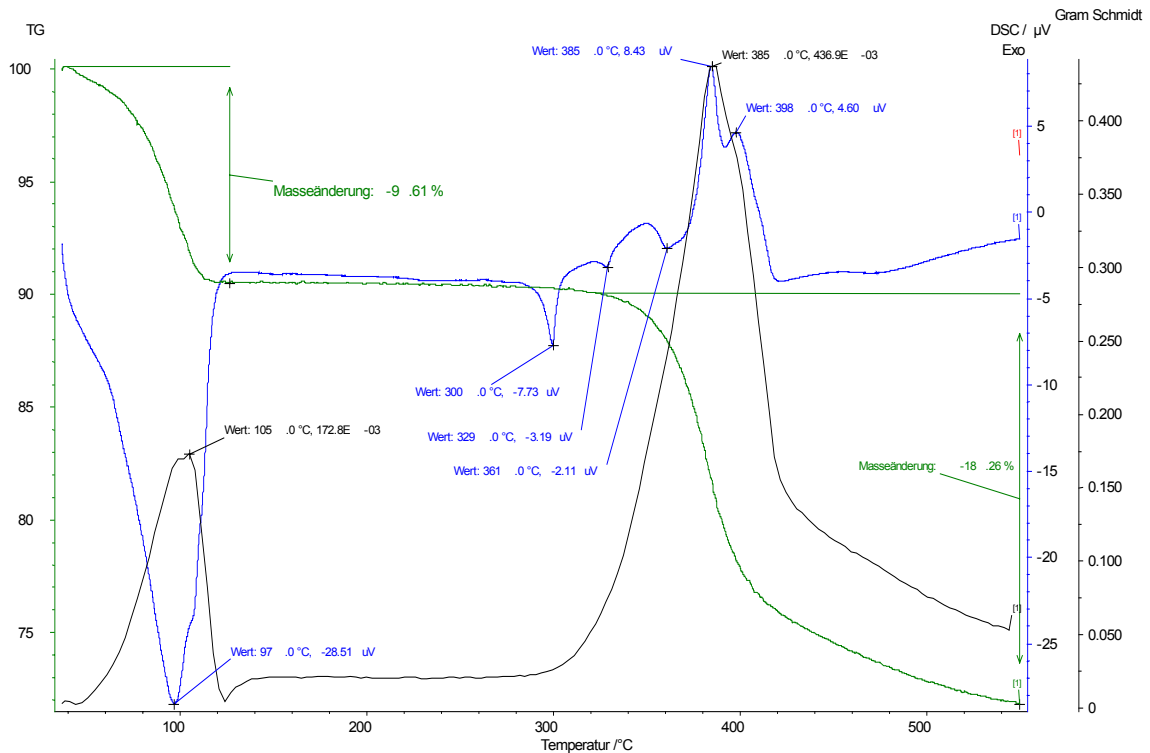
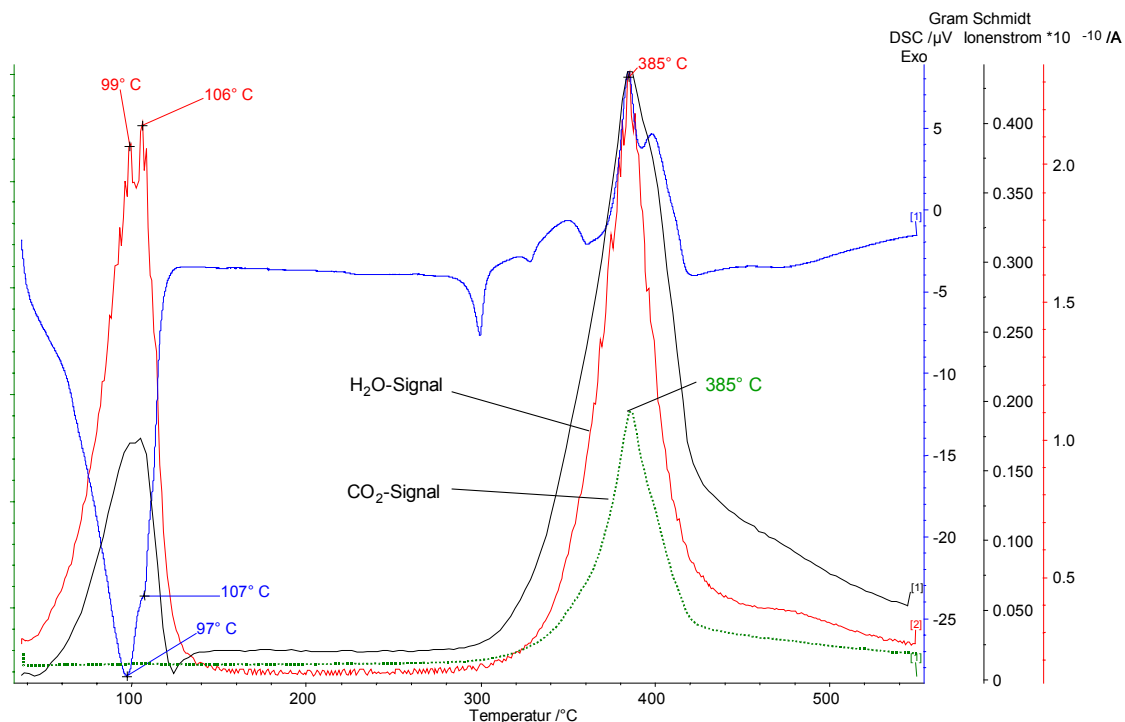


Abb.6.3: DSC-, DTG-, TG- und Gram-Schmidt-Signal für Kaliumacetat-Kaolinit

Die Abgabe von H<sub>2</sub>O (Masse 18) vollzieht sich im Kaliumacetat-Kaolinit in 2 Schritten. Im ersten Schritt erfolgt die Abgabe adsorptiv gebundenen Wassers (bei 105° C). Die zweite Wasserabgabe wird mit einem Maximum bei 385° C beobachtet. Massenspektrometrisch werden bei dieser Temperatur CH<sub>3</sub> (Masse 15), H<sub>2</sub>O (Masse 18), CO<sub>2</sub> (Masse 44), das Acetatanion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (Masse 59) wie auch Essigsäure (Masse 60) gemessen. Während CH<sub>3</sub> und CO<sub>2</sub> als Spaltprodukte aus dem Acetatanion entstehen, bildet sich gleichzeitig aus dem Acetatanion in Gegenwart des Wassers Essigsäure (siehe Abb.6.4, Tab.6.2 und den Graphiken zu den detektierten Massen im Anhang)

Abb.6.4: H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Signal von Kaliumacetat-Kaolinit

Tab.6.2: DSC, Gram-Schmidt aus FTIR, und QMS- Daten für Kaliumacetat-Kaolinit

Masse [g/mol]	Formel	DSC-Signal	Gram-Schmidt-Signal	Max. Ionenstrom [A] bei Temp. [°C]
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	385° C	385° C	$3.84 \times 10^{-11}/384^{\circ} \text{C}$
18	H <sub>2</sub> O	385° C	385° C	$2.31 \times 10^{-10}/385^{\circ} \text{C}$
44	CO <sub>2</sub>	385° C	385° C	$1.04 \times 10^{-10}/385^{\circ} \text{C}$
59	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	385° C	385° C	$1.51 \times 10^{-13}/382^{\circ} \text{C}$
60	CH <sub>3</sub> COOH	385° C	385° C	$4.65 \times 10^{-13}/379^{\circ} \text{C}$

Die detaillierten QMS-Kurven für die beschriebenen Verbindungen sind im Anhang abgebildet

Kaliumacetat-Kaolinit zeigt wie das Ausgangsmaterial Kaolinit eine Temperaturbeständigkeit bis in den Bereich von 300° C. Unterhalb dieser Temperatur wird bei 105° C das QMS-Signal für H<sub>2</sub>O beobachtet. Dies steht im Zusammenhang mit der Abgabe des an der Kristalloberfläche adsorbierten Wassers.

Um den Kaliumacetat-Kaolinit von Kaliumacetat und Wasser, die an der Kristalloberfläche adsorbiert sind, zu reinigen, wird dieser in Aceton gewaschen.

#### 6.4 Kaliumacetat-Kaolinit in Aceton gewaschen

In Aceton gewaschener Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Kap.5.1.3) zeigt gegenüber unbehandeltem Kaliumacetat-Kaolinit eine endotherme Reaktion mit einem Peak bei 94° C und eine exotherme Reaktion mit einem Peak bei 337° C (siehe Abb.6.5).

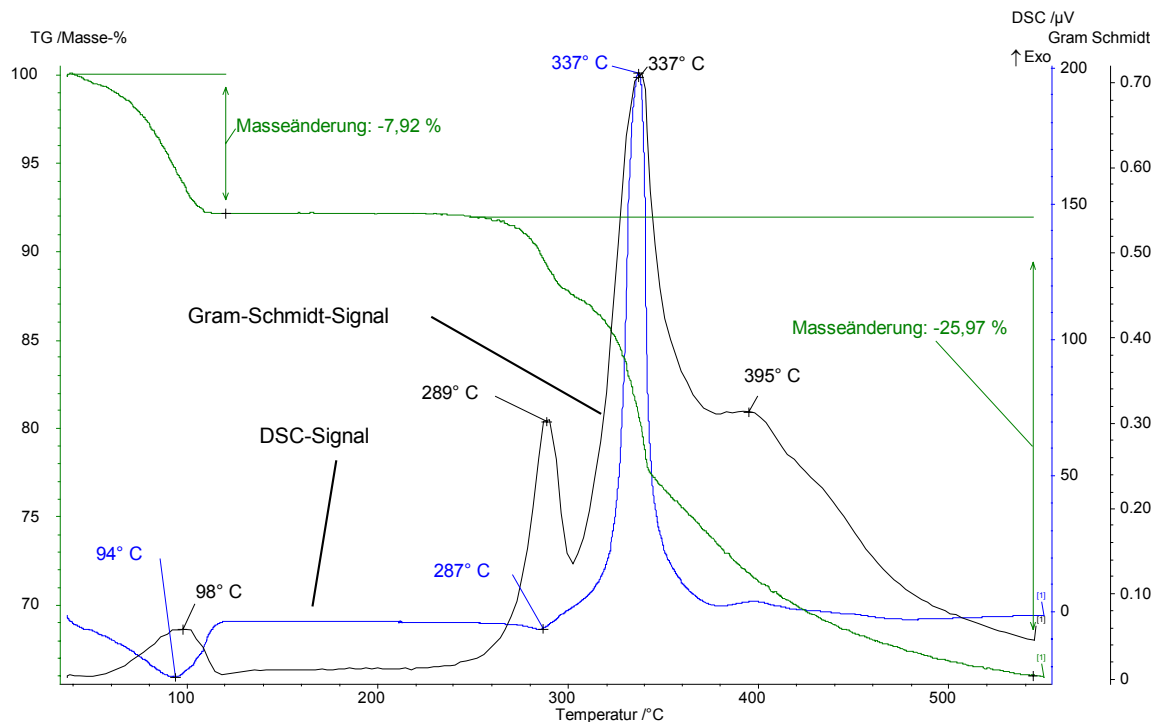


Abb.6.5: DSC-, TG- und QMS-Signale für einen in Aceton gewaschenen Kaliumacetat-Kaolinit

In der Analyse wird eine deutlich frühere Abgabe von H<sub>2</sub>O (Masse 18) beobachtet. Diese vollzieht sich wie bei unbehandeltem Kaliumacetat-Kaolinit in 2 Schritten (siehe Kap.6.2). Die erste Abgabe erfolgt hier mit einem Maximum bei 98° C (gegenüber 105° C unbehandeltem Kaliumacetat-Kaolinit). Die zweite Wasserabgabe (Dehydroxylation) hat ein Maximum bei 337° C (gegenüber 385° C) (siehe Abb.6.5).

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigt gegenüber unbehandeltem Kaliumacetat-Kaolinit eine bei geringerer Temperatur beginnende Abgabe von organischen Spaltprodukten, die alle einen Hauptpeak bei 290° C zeigen. Hierzu zählen CH<sub>3</sub> (Masse 15), CH<sub>4</sub> (Masse 16), CH<sub>2</sub>O (Masse 30), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (Masse 42), wie auch das Acetatanion CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (Masse 59). Letzteres wird nur noch mit einem zweiten Peak bei 326° C

beobachtet, nicht aber im Temperaturbereich unterhalb von 240° C (vergl. Kap.6.2)! Mit einem eak bei 336° C werden neben H<sub>2</sub>O die Moleküle CO<sub>2</sub> (Masse 44), dem Aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (Masse 58) wie auch die neugebildete Essigsäure (Masse 60) gemessen. (siehe Abb.6.6, Tab.6.3 und im Anhang)

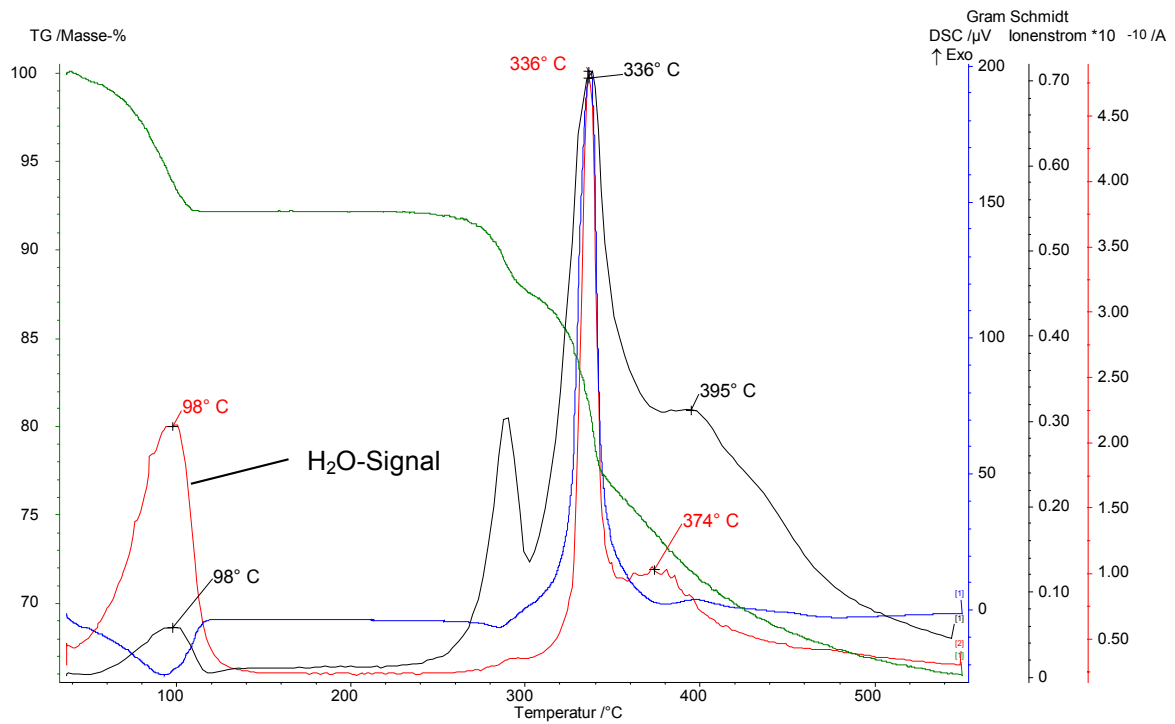


Abb.6.6: QMS-Signal für die molare Masse 18 für einen in Aceton gewaschenen Kaliumacetat-Kaolinit

Tab.6.3: DSC, Gram-Schmidt aus FTIR, und QMS- Daten für einen in Aceton gewaschenen Kaliumacetat-Kaolinit

Masse [g/mol]	Formel	DSC-Signal	Gram-Schmidt-Signal	Max. Ionenstrom [A] bei Temp. [°C]
15	CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>		290° C	1.02 × 10 <sup>-10</sup> /290° C
16	CH <sub>4</sub>		290° C	1.52 × 10 <sup>-10</sup> /290° C
28	CO			2.63 × 10 <sup>-8</sup> /261° C
30	CH <sub>2</sub> O		289° C	1.39 × 10 <sup>-11</sup> /290° C
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		289° C	1.13 × 10 <sup>-11</sup> /289° C
44	CO <sub>2</sub>	337° C	337° C	3.60 × 10 <sup>-10</sup> /330° C
51		337° C	337° C	2.87 × 10 <sup>-13</sup> /332° C
58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	337° C	337° C	6.73 × 10 <sup>-13</sup> /332° C
59	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>		289° C	3.38 × 10 <sup>-12</sup> /290° C
60	CH <sub>3</sub> COOH	337° C	337° C	2.19 × 10 <sup>-13</sup> /336° C

Die detaillierten QMS-Kurven für die beschriebenen Verbindungen sind im Anhang abgebildet

In Aceton gewaschener Kaliumacetat-Kaolinit zeigt eine Temperaturbeständigkeit bis 250° C. Die exotherme Reaktion bei 337° C ist als Zersetzung des Kaliumacetats zu deuten. Die Abgabe von Aceton (Siedepunkt 56° C) ist ebenfalls bei 337° C zu beobachten und ist ein Hinweis auf seine Einlagerung in den Kaliumacetat-Kaolinit. Der mit Aceton behandelte Kaliumacetat-Kaolinit steht wie unbehandelter für eine Austauschreaktion mit 3-Chlorpropansulfonylchlorid (siehe Kap.6.5) wie auch mit Brommaleinsäureanhydrid (siehe Kap.6.6) zur Verfügung.

### 6.5 3-Chlorpropansulfonylchlorid- (3-CPSC-) Kaolinit

3-CPSC-Kaolinit zeigt eine starke endotherme Reaktion bei 500° C (Dehydroxylation) sowie eine Änderung um 25% zur Ausgangsmasse (siehe Abb.6.7).

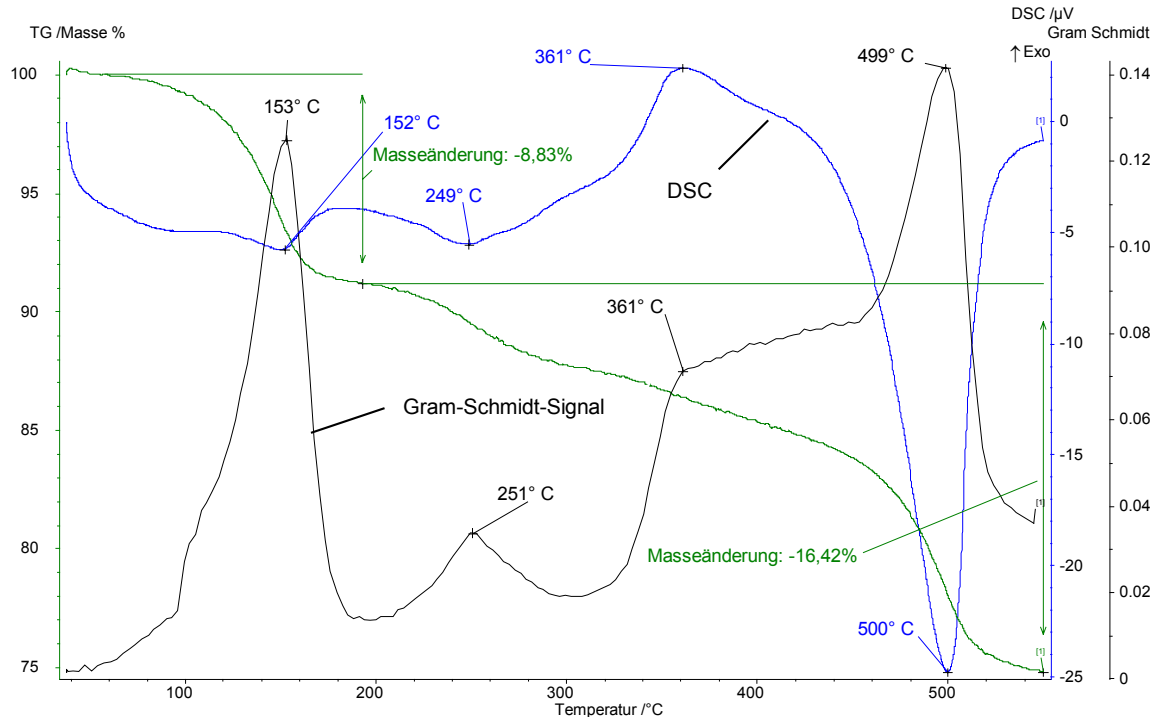


Abb.6.7: DSC-, TG- und Gram-Schmidt-Signal für 3CPSC-Kaolinit

3CPSC-Kaolinit zeigt eine deutliche H<sub>2</sub>O-Abgabe bei 495° C (siehe Abb.6.8). Dies steht im Zusammenhang mit der Dehydroxylierung des Kaolinites. Eine gleichzeitige Zersetzung der R-Cl funktionellen Gruppe und des organischen Restes des 3CPSC Molekül stimmt mit der Abgabe von HCl überein (Maximum bei 499 °C).

Die thermische Zersetzung des 3CPSC-Interkalats fängt bei Temperaturen von ca. 100 °C an, wobei eine erste maximale Abgabe von SO<sub>2</sub> (Masse 64), HCl (Masse 36) und Cl (Masse 35) und bei 150 °C (Zersetzung der -S(O)<sub>2</sub>-Cl funktionellen Gruppe) zu beobachten ist. Die Abgabe von HCl und Cl folgt dann bei Temperaturen von 260 und 500 °C. SO<sub>2</sub> wird intensiv freigegeben bei Temperaturen von 275 und 350 °C. Eine kleine Menge von CO<sub>2</sub> (Masse 44) wird bei einer Temperatur von 150 °C beobachtet. Eine weitere thermische Zersetzung des organischen Anteils ist im Temperaturbereich von 320 bis 550 °C zu beobachten (siehe Abb.6.8 und Tab.6.4)

MS-Kurven für die beschriebenen Verbindungen in Tabelle 6.4 sind im Anhang abgebildet.

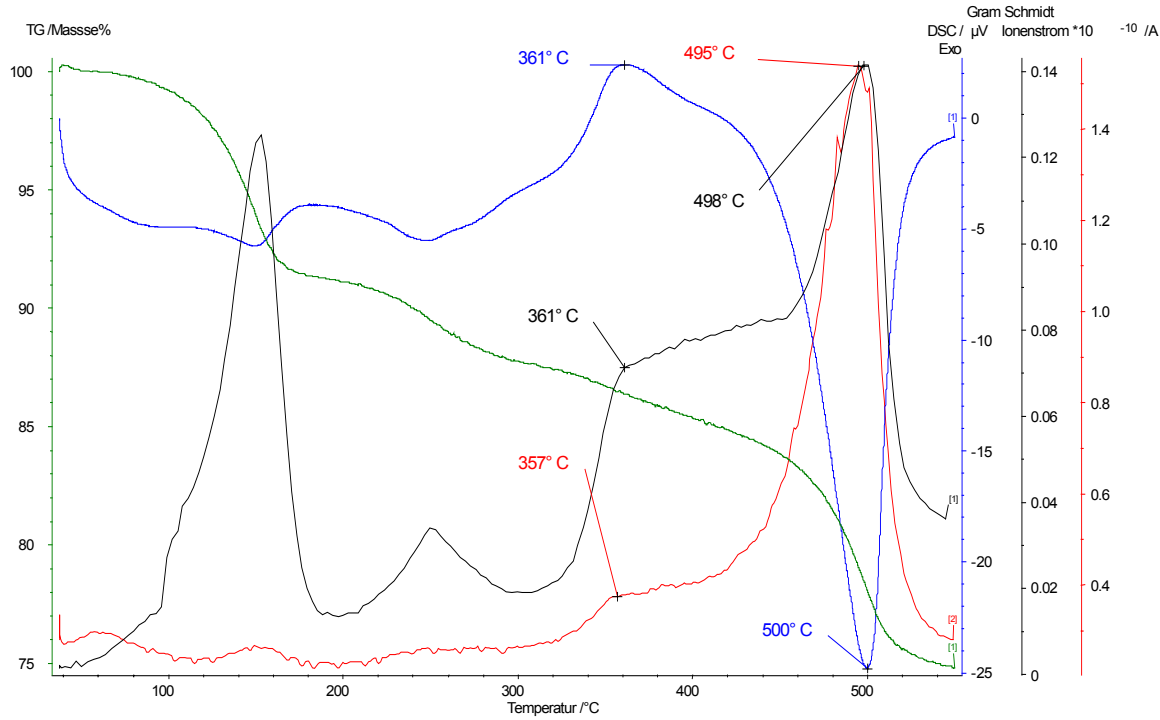


Abb.6.8: QMS-Signal für H<sub>2</sub>O in 3-CPSC-Kaolinit.

Tab.6.4: DSC, Gram-Schmidt aus FTIR, und QMS- Daten für 3-CPSC-Kaolinit:

Masse [g/mol]	Formel	DSC-Signal	Gram-Schmidt-Signal	Max. Ionenstrom [A] bei Temp. [°C]
15	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	152° C	153° C	$2.82 \times 10^{-11}/151^\circ \text{C}$
28	CO			$2.62 \times 10^{-8}/*1$
35	Cl <sup>-</sup>	151° C	153° C	$6.12 \times 10^{-12}/150^\circ \text{C}$
36	HCl	500° C	498° C	$1.49 \times 10^{-11}/499^\circ \text{C}$
42	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	151° C	153° C	$1.62 \times 10^{-12}/148^\circ \text{C}$
44	CO <sub>2</sub>			$1.08 \times 10^{-11}/*1$
51	ClCH <sub>3</sub>	151° C	153° C	$7.52 \times 10^{-13}/147^\circ \text{C}$
58	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O			$5.03 \times 10^{-13}/262^\circ \text{C}$
62	ClC <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	151° C	153° C	$2.53 \times 10^{-13}/148^\circ \text{C}$
64	SO <sub>2</sub>	151° C	153° C	$3.26 \times 10^{-12}/150^\circ \text{C}$
76	ClC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	151° C	153° C	$1.73 \times 10^{-12}/148^\circ \text{C}$

\*1 = Der gemessene Ionenstrom zeigt keinen Peak

Die Temperaturbeständigkeit von 3-Chlorpropanesulfonylchlorid reicht bis in den Bereich von 100° C. Die Substanz ist für Polymerisationsreaktionen bis zu dieser Temperatur verfügbar.



## 6.6 Brommaleinsäureanhydrid- (BMA-) Kaolinit

BMA-Kaolinit zeigt 2 endotherme Reaktionen, bei 119° C und bei 496° C (Dehydroxylation), sowie eine Massenänderung um 37% (rel. zur Ausgangsmasse) (siehe Abb.6.9).

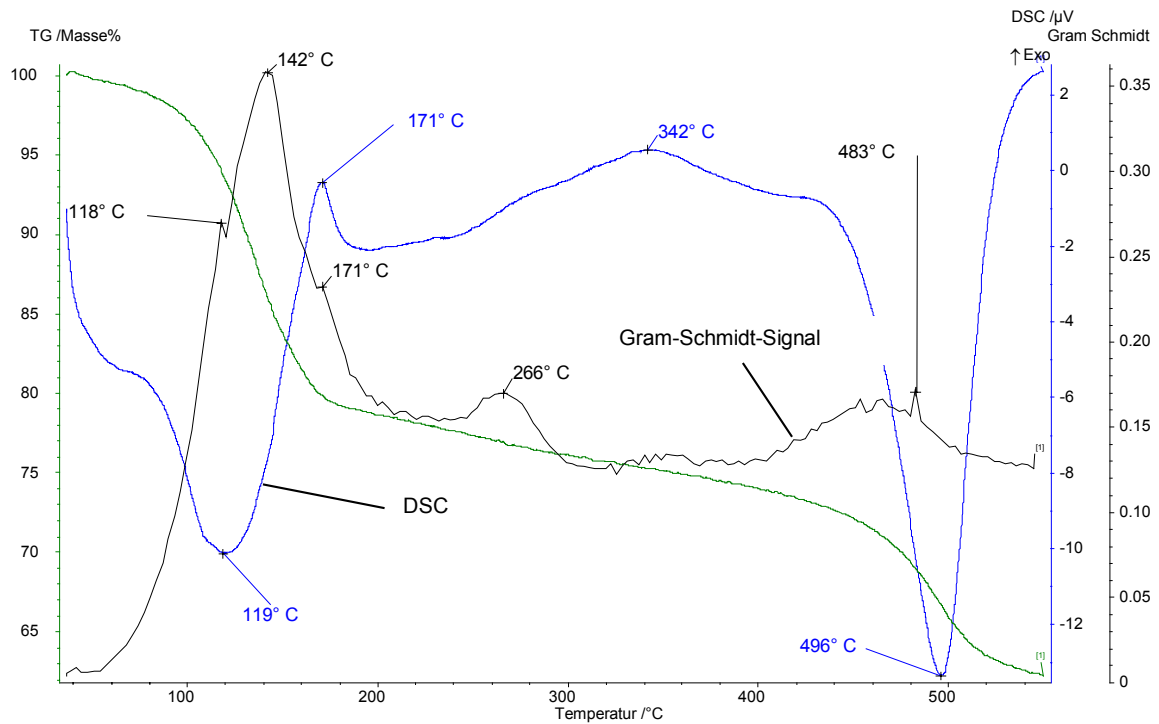


Abb.6.9: DSC-, TG-, Gram-Schmidt- und QMS-Signale für BMA-Kaolinit

Sowohl bei 119° C wie auch bei 496° C wird eine H<sub>2</sub>O-Abgabe (Masse 18) beobachtet (siehe Abb.6.10). Im Bereich von 100° bis 180° C wird die Abgabe von HBr (Masse 81) mit einem Peak bei 146° C beobachtet. Ein zweites Maximum wird bei 499° C im Bereich von 470° bis 550° C gemessen. Als organisches Zersetzungsprodukt wird im Temperaturintervall von 120° bis 180° C HC≡CBr (Masse 105) mit einem Hauptpeak bei 146° C beobachtet. Über das gesamte Messintervall wird die Abgabe von CO (Masse 28) mit einem Maximum bei 148° C und einem Minimum bei 510° C registriert. Analog wird auch die Abgabe von CO<sub>2</sub> (Masse 44) beobachtet. Hier wird ein Peak bei 164° C und ein Peak bei 270° C aufgenommen. Die Abgabe von Br (Masse 80) folgt dann bei Temperaturen von 148° und 498 °C. Eine Freisetzung von Br<sub>2</sub> (Masse 160) kann im Temperaturbereich von 480° bis 550° C mit einem Maximum bei 505° C beobachtet werden (siehe Abb.6.10 und Tab.6.5).

MS-Kurven für die beschriebenen Verbindungen in Tabelle 6.5 sind im Anhang abgebildet.

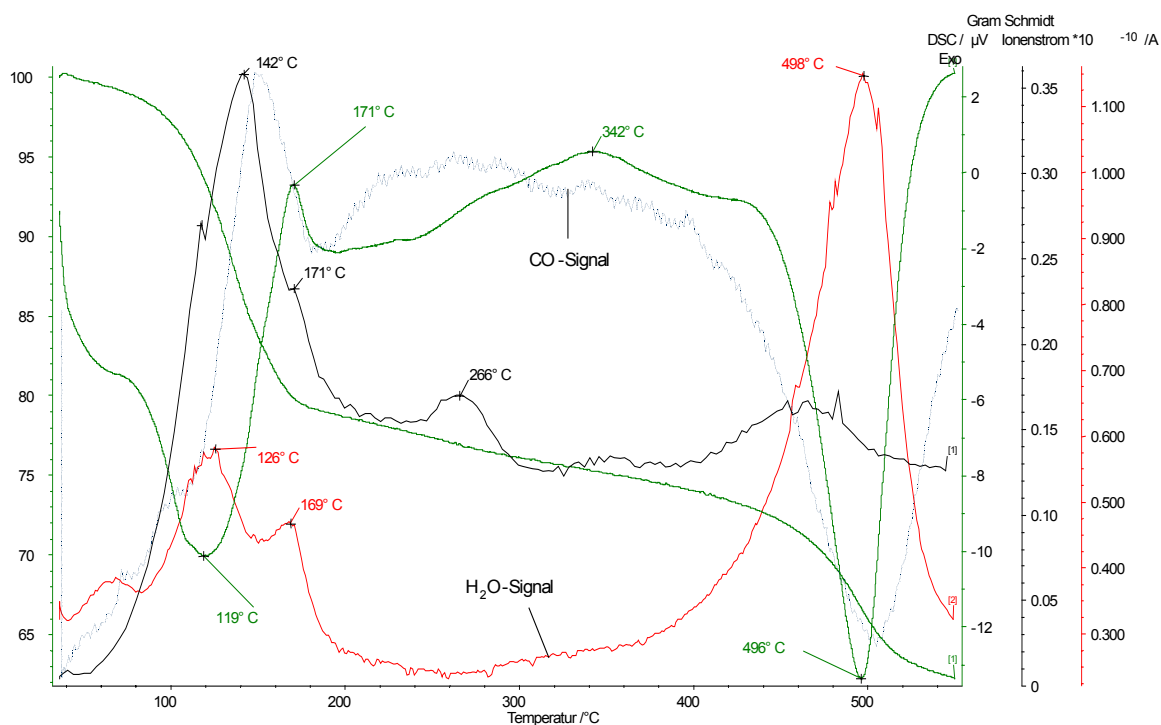


Abb.6.10: QMS-Signal für H<sub>2</sub>O in BMA-Kaolinit

Tab.6.5: DSC, Gram-Schmidt aus FTIR, und QMS- Daten für BMA-Kaolinit

Masse [g/mol]	Formel	DSC-Signal	Gram-Schmidt-Signal	Max. Ionenstrom [A] bei Temp. [°C]
28	CO		142° C	$2.68 \times 10^{-8}/148^{\circ} \text{C}$
44	CO <sub>2</sub>			$3.83 \times 10^{-11}/164^{\circ} \text{C}$
80	Br <sup>-</sup>		496° C	$1.15 \times 10^{-12}/496^{\circ} \text{C}$
81	HBr		142° C	$3.45 \times 10^{-12}/146^{\circ} \text{C}$
105	HCCBr		142° C	$3.63 \times 10^{-13}/146^{\circ} \text{C}$
160	Br <sub>2</sub>			$2.97 \times 10^{-13}/505^{\circ} \text{C}$

Die detaillierten QMS-Signale für die beschriebenen Verbindungen sind im Anhang abgebildet.

Die thermische Stabilität von BMA-Kaolinit reicht bis unterhalb von 100° C. Ab dieser Temperatur ist die Bildung von Bromwasserstoff (HBr) zu beobachten. Die Substanz ist für Polymerisationsreaktionen bis unterhalb von 100° C verfügbar.

## 7. Dehydroxylierung von Kaolinit durch Millimeterwellen

Die Dehydratation von Kaoliniten ist in der Thermoanalytik seit langem bekannt. DTA-Kurven dieser Minerale zeigen eine starke endotherme Reaktion zwischen 569 und 581 °C (SMYKATZ-KLOSS, 1974), die auf die Dehydratation der Oktaeder-Schichten zurückzuführen ist und den Zerfall der Kaolinitstruktur bewirken. Die Dehydroxylierung wird durch zugeführte Wärme bewirkt. In konventionellen Verfahren, d.h. in mit Gasfeuerung oder elektrisch geheizten Öfen wird die Kaolinit-Pulverschüttung über Strahlungsheizung und Konvektion von außen erwärmt. Die Wärme gelangt über Wärmeleitung in das Innere der Pulverschüttung, was gerade bei Pulvern aufgrund ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit sehr zeitintensiv ist.

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Dehydroxylierungsprozessen, bei der die Wärme von außen in das System eingebracht wird (Kap. 5.1.3 und Kap. 6.1), durchstrahlt die elektromagnetische Energie der Millimeterwelle das Material und wird direkt im Volumen über unterschiedliche Absorptionsmechanismen in Wärme umgewandelt. Neben dem verfahrenstechnischen Vorteil der trägheitslosen, direkten Heizung ermöglicht diese Technologie ein selektives Heizen der OH-Gruppen im Kaolinit, da die Millimeterwellenabsorption im Kaolinit sehr stark durch den polaren Charakter der OH-Gruppen dominiert wird.

Die Millimeterwellenbehandlung von Kaolinit zur Herstellung von Metakaolinit stellt eine Alternative zu der konventionellen Wärmebehandlung bei der Tonerdedarstellung dar.

### 7.1 Probenmaterial

Für die Versuchsdurchführung kam ein Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit zum Einsatz. Dieser wurde zuvor 24 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Der Grad der Umwandlung von Kaolinit zu Metakaolinit wurde mittels Röntgen-Diffraktometrie bestimmt, wobei zu Grunde gelegt ist, dass bei unbehandeltem Kaolinit die Beugungsreflexe die für das Material typischen Interferenzen und Intensitäten zeigen. Mit dem Grad der Umwandlung nehmen diese ab, bis sie bei der vollständigen Umwandlung in Metakaolinit ganz aus dem Diffraktogramm verschwinden. In einer einfachen Näherung kann ein linearer Bezug auf die Intensität des (001)-Reflexes zur Abschätzung des Umwandlungsgrad von Kaolinit zu Metakaolinit der behandelten Probe dienen (100 %

Intensität des (001)-Reflexes entspricht 100 % Kaolinit, 0% Intensität des (001)-Reflexes entspricht 100 % Metakaolinit). Die Beugungsreflexe eventueller akzessorischer Begleitminerale sind hiervon nicht betroffen (z.B. (101)-Reflex von Quarz).

## 7.2 Behandlung mit Millimeterwellen

10 g getrockneter Kaolinit werden in einen zylindrischen Korundtiegel (4 cm Innendurchmesser und 4 cm Höhe) gefüllt, welcher von einer Mullit-Isolation umgeben ist. Die Behandlungszeit im Mikrowellenfeld des Gyrotrons wird mit 2, 5, 7, 10 sowie 30 min bei 600 °C eingestellt, bei einer Heizrate von 100 °C/min bis zum Erreichen der Behandlungstemperatur. Bereits nach 2 Minuten Behandlungszeit kann eine Halbierung der Intensität des (001)-Reflexes beobachtet werden. Diese Intensität nimmt bei längerer Behandlungszeit deutlich ab, so dass ab 10 Minuten keine dem Kaolinit zugehörigen Beugungsreflexe mehr beobachtbar sind (siehe Abb.7.1).

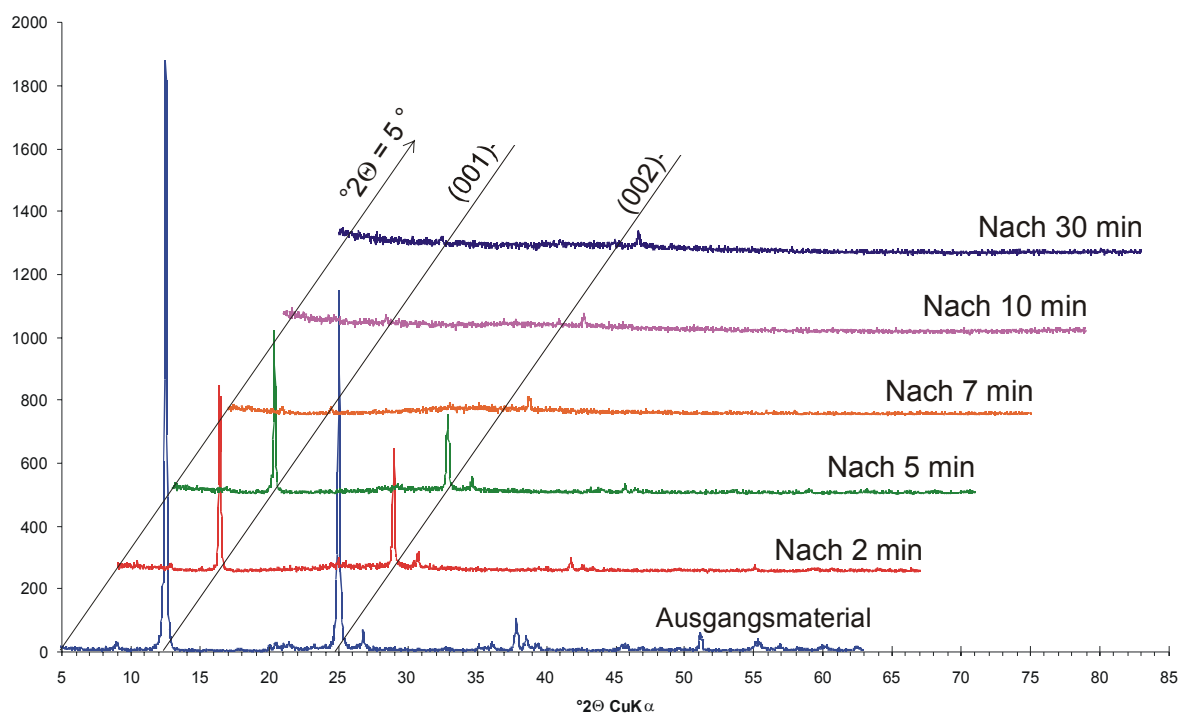


Abb.7.1: Umwandlung von Kaolinit in Metakaolinit mit Zunahme der Behandlungszeit im Mikrowellenfeld

Analog der ersten Versuchsreihe wurden die Proben im Mikrowellenfeld behandelt. In der Versuchsanordnung wurde bei 200 °C, 400 °C und 600 °C eine Behandlungszeit von 10 Minuten gewählt. Die Mikrowellenstrahlung wurde gepulst bzw. kontinuierlich auf die Probe gegeben. Die Röntgendiffraktogramme zeigen in der Darstellung (siehe Abb. 7.2)

keine nennenswerten Unterschiede zwischen gepulster bzw. kontinuierlicher Mikrowellenbestrahlung. Ab 600 °C zeigt der Kaolinit keine Röntgenreflexe.

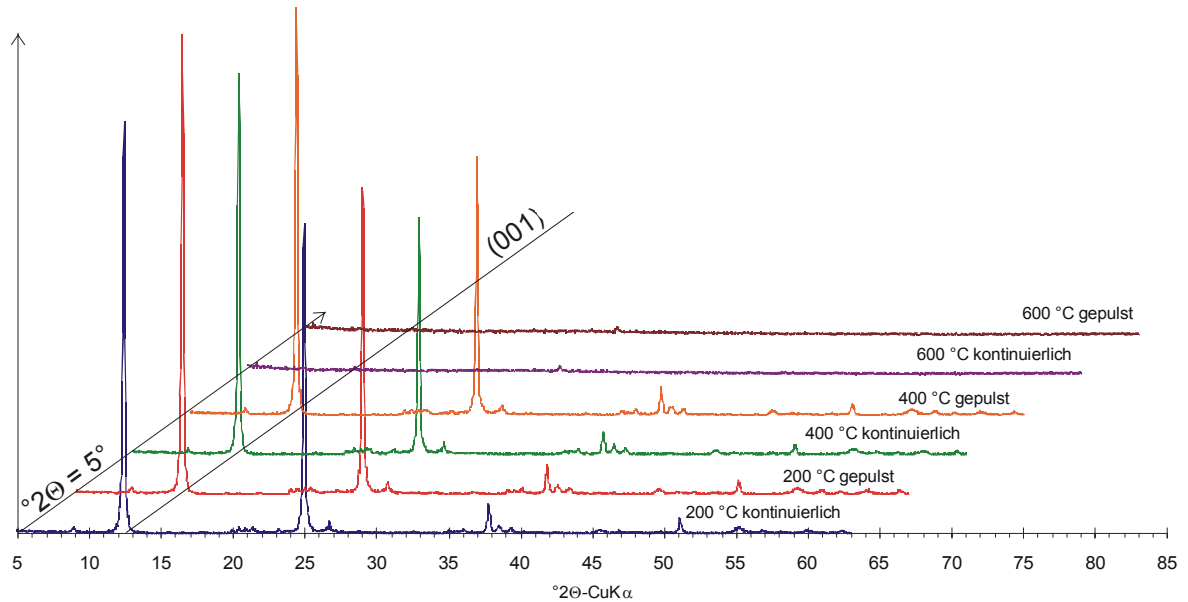


Abb.7.2: Vergleich zwischen der gepulsten und der kontinuierlichen Mikrowellenstrahlung

Für den Vergleich der Mikrowellenbehandlung zu konventionellen Heizverfahren wurde eine Versuchsreihe im Muffelofen durchgeführt. Hierzu wurden 10 g getrockneter Kaolinit in einen zylindrischen Korundtiegel (4 cm Innen-Durchmesser und 4 cm Höhe) gegeben. Dieser wurde bei 600 °C in einem Muffelofen aufbewahrt. Für die Behandlung wurde eine Dauer von je 5, 10, 20 und 60 Minuten gewählt. Nach 20 Minuten Behandlungszeit kann eine Verringerung der Intensität des (001)-Reflexes um ein Drittel beobachtet werden. Bei längerer Behandlungszeit nimmt diese kontinuierlich ab, und zeigt nach 60 Minuten 20 % Intensität gegenüber dem Ausgangsmaterial (siehe Abb. 7.3).

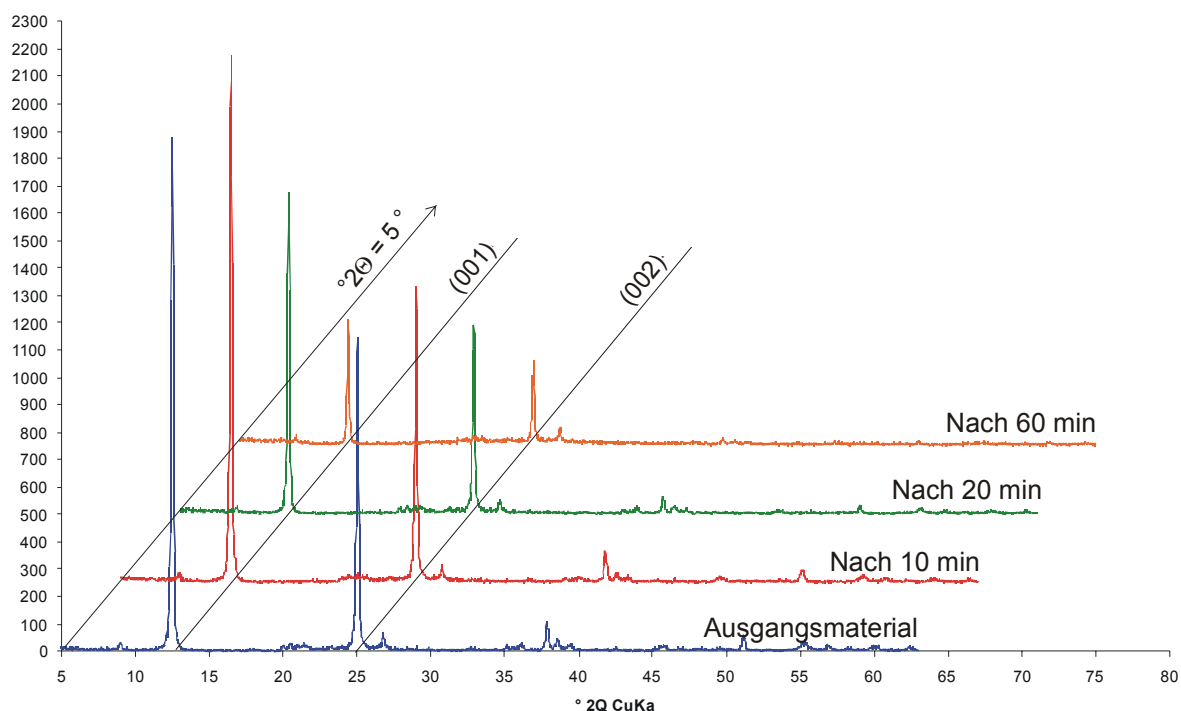


Abb.7.3: Umwandlung von Kaolinit in Metakaolinit im Muffelofen

### 7.3 Resultate der Mikrowellenbehandlung

Die Millimeterwellentechnik ist für unterschiedliche Fragestellungen in der Behandlung von Schichtsilicaten von besonderer Bedeutung. Schichtsilicate besitzen OH-Gruppen. Diese können aufgrund ihres polaren Charakters durch Mikrowellen in Schwingung versetzt werden und somit selektiv die Mikrowellenleistung absorbieren. Das bedeutet, dass bei einer Modifikation der Schichtsilicate aufgrund der selektiven Mikrowellenabsorption durch die OH-Gruppen eine beschleunigte Reaktion zu erwarten ist.

Ab 600 °C zeigt der Kaolinit seine vollständige Umwandlung zu Metakaolinit. Zwischen einer gepulsten und kontinuierlichen Millimeterbehandlung konnte kein Unterschied beobachtet werden. Die Millimeterbehandlung zeigt gegenüber der Behandlung im Muffelofen eine klare Zeitersparnis bei Umwandlung zu Metakaolinit. Zudem kann bei der Millimeterwellenbehandlung von Kaoliniten zur Herstellung von Metakaolinit auf den in konventionellen Prozessen verwendeten Brennstoff im Behandlungsraum verzichtet werden. So bleibt eine Kontamination des Meta-Kaolinit durch Verbrennungsrückstände, wie z.B. durch Rußpartikel, ausgeschlossen.

## 8. Diskussion

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wurden zwei Patente angemeldet. Zum einen der Titel: “Modifizierte Zweischicht-Tonminerale, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung“, unter PN: DE 103 43 130.6, in dem das Verfahren der Einlagerung von Initiator-/Monomer-Molekülen in Kaolinit vorgestellt wird (HAUSER-FUHLBERG M., JANEK M., ESSAWY H. & NÜESCH R., 2003). Dieses Verfahren dient einer polymer-gesteuerten Delamination von Kaolinit zur Herstellung von Nanokompositen auf Kaolinit-Basis.

Als zweite Patentanmeldung konnte unter PN: DE 102 004009853.0 der Titel: “Verfahren zur Erzeugung von Meta-Kaolinit”(HAUSER-FUHLBERG M., JANEK M., LINK G. & NÜESCH R, 2004): eingereicht werden. Hier wird die Umwandlung von Kaolinit in Meta-Kaolinit mittels Mikro- (Millimeter-) Wellen beschrieben.

### 8.1 Interkalation/Einlagerung

Der in den Versuchen eingesetzte Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit zeigt ein gutes Interkalationsvermögen für die eingesetzten Verbindungen. A. WEISS (1963) beschreibt in vielen Einlagerungsversuchen die gute Interkalierbarkeit von Harnstoff in den Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit. Da im Rahmen dieser Arbeit für Vergleichsuntersuchungen Dimethylsulfoxid (DMSO) erfolgreich eingelagert wurde (vergl. Kap. 5.2.1.16), kann dieser Kaolinit nach LAGALY (1993) als Kaolinit-Typ A charakterisiert werden.

Die Einlagerung von Alkaliacetaten der Kationen  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$  sowie des  $NH_4^+$  in Hirschau-Schnaittenbacher Kaoliniten erfolgt rasch (z.T. < 24h). Alle eingesetzten Alkaliacetate bzw. Ammoniumacetat zeigen einen (001)-Reflex bei  $d = 1,40$  nm (siehe Abb. 8.1 und Tab. 8.1). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von WEISS (1963) und von FROST ET AL. (2001), die für Cäsiumacetat-Kaolinit einen (001)-Reflex bei 1,46 nm beschreiben (vergleiche Tab. 8.1). Dies bedeutet, dass für Kaolinite unterschiedlicher Lagerstätten auch die d-Werte der (001)-Reflexe mit denselben Einlagerungsverbindungen variieren können (siehe Tab. 8.1).



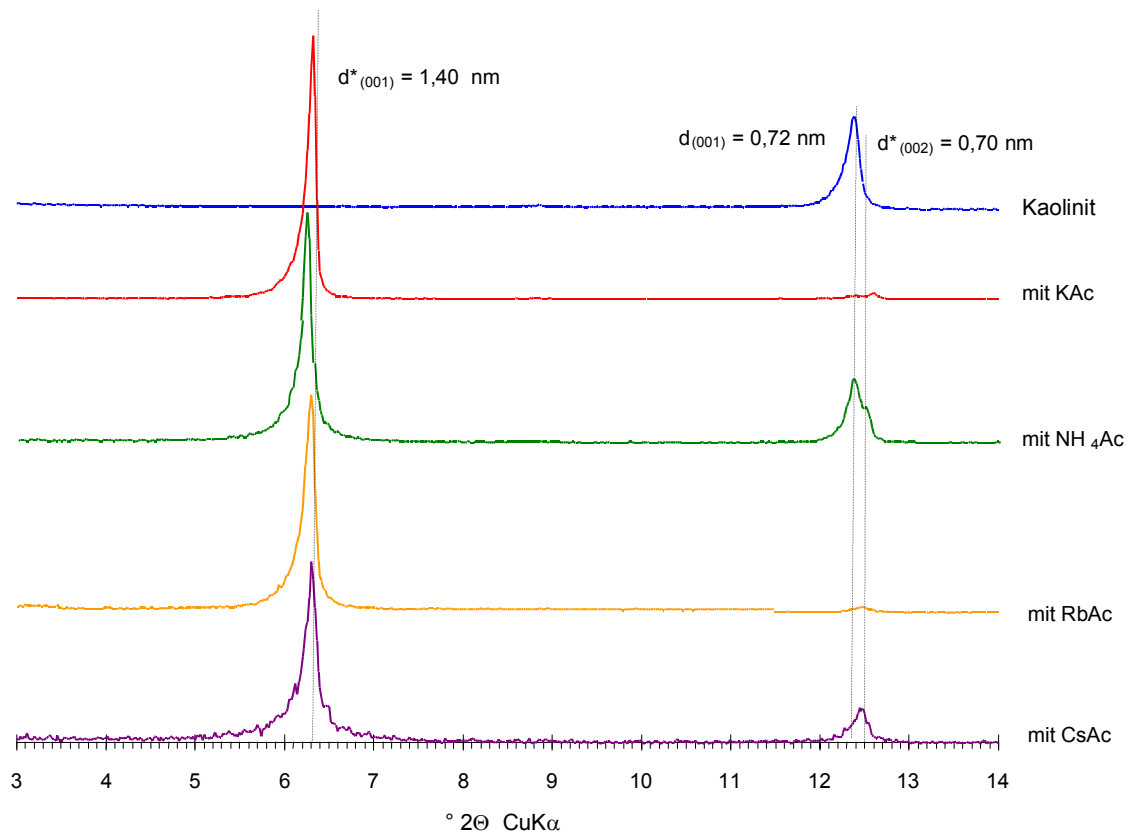


Abb.8.1: Vergleich der Verschiebung des (001)-Reflexes der Alkaliacetate zum Ausgangsmaterial

Bisher nicht beschrieben ist die Einlagerung von Strontiumacetat und Bariumacetat. Diese beiden Verbindungen zeigen trotz ihrer Masse einen kleineren d-Wert für den (001)-Reflex im Gegensatz zu Ammonium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumacetat (siehe Tab.8.1).

Tab. 8.1: Direkt eingelagerte Alkali- und Erdalkaliacetate

	Formel	Masse [g/mol]	(001)-Reflex [nm]
Ammoniumacetat	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	77,1	1,40
Kaliumacetat	$\text{CH}_3\text{COOK}$	98,2	1,40
Rubidiumacetat	$\text{CH}_3\text{COORb}$	144,5	1,40
Cäsiumacetat	$\text{CH}_3\text{COOCs}$	191,9	1,40
Strontiumacetat	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$	205,6	1,03
Bariumacetat	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	255,3	0,97

Sowohl die Einlagerungskinetik und auch der erreichbare Einlagerungsgrad von Kaliumacetat dem von Rubidiumacetat ähnlich. Cäsiumacetat zeigt ein dem Ammoniumacetat vergleichbares Verhalten (siehe Abb.8.2).

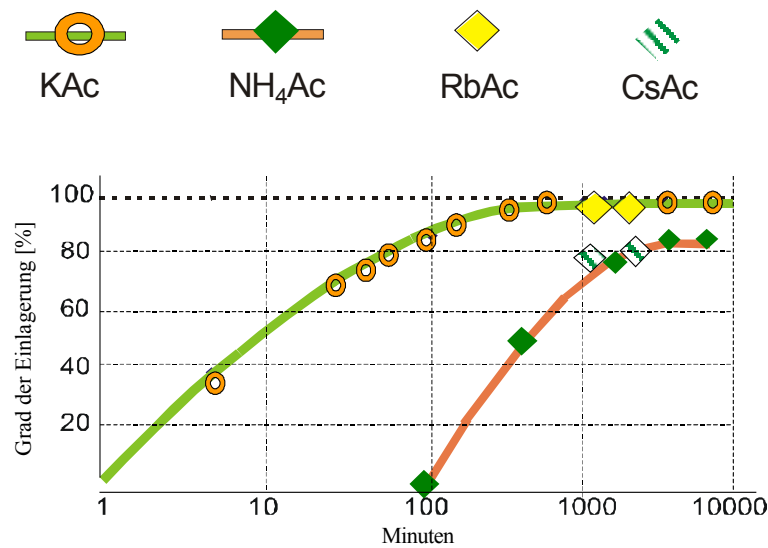


Abb.8.2 Kinetik der Einlagerung von Kaliumacetat, Ammoniumacetat, Rubidiumacetat und Cäsiumacetat

Die Einlagerungsversuche von Kaliumacetat (Kap. 5.1.1.1) im Hirschau-Schnaittenbacher Kaolinit zeigen eine fast vollständige Interkalation. Hierfür wurde das von MAXWELL & MALLA (1997) vorgeschlagenem Verhältnis von Kaolinit (62 Gew.-%) zu Kaliumacetat (27 Gew.-%) zu Wasser (11 Gew.-%) angewandt (Punkt 1 in einem ternären System Kaolinit- Kaliumacetat- Wasser, siehe Abb.8.3)

. Proben mit einem Wassergehalt von 20 Gew.-% haben zeigen mit einem Kaliumacetatgehalt von 30 Gew.-% (Punkt 2) noch einen Einlagerungsgrad von ca. 8 % (siehe Abb.5.4, Kap. 5.1.1.1). Nimmt der Anteil des Kaliumacetats ab (Punkt 3: 20 Gew.-%, Punkt 4: 10 Gew.-%), ist keine Interkalation mehr zu beobachten. Bei einem Wassergehalt von 10 Gew.-% werden höhere Einlagerungsgrade beobachtet. Hier werden mit 10 Gew.-% Kaliumacetat nach 48 Stunden 34 % Einlagerung erreicht (Punkt 5), mit 20 Gew.-% eine Einlagerung von 93 % (Punkt 6) und bei 30 Gew.-% eine Einlagerung von 98 % (Punkt 7). Proben mit einem Wassergehalt von mehr als 20 Gew.-% zeigen keine Interkalation (siehe Abb. 5.4).

Die maximale Löslichkeit von Kaliumacetat in Wasser liegt bei 2530g/l, was einem molaren Verhältnis von Kaliumacetat zu Wasser von 2,15 entspricht. Bei diesem Verhältnis kann Kaliumacetat zwar noch in Wasser gelöst werden, dem Kaliumion wie auch dem Acetatanion gelingt es aber nicht mehr, vollständige Hydrathüllen aufzubauen, und sie liegen als Ionenpaare in einer übersättigten Lösung vor. Nur als Ionenpaar ist das Kaliumacetat in der Lage, in die Zwischenschichten des Kaolinit zu interkalieren. Diese

Umstand wird durch die Beobachtung gestützt, dass ab einem bestimmten Wassergehalt ( $> 20$  Gew.-%) das Kaliumacetat nicht mehr interkaliert werden kann, und dass bei dem von MAXWELL & MALLA (1997) beschriebenen Verhältnis ein maximaler Interkalationsgrad zu beobachten ist. Wendet man das molare Verhältnis von 2,2, bei einem Versuch an, in welchem nur 5 Gew.-% Kaliumacetat (Punkt 8, Abb. 8.3) zugegeben wird, erreicht man einen Einlagerungsgrad von 60 % (siehe Abb. 5.6, Kap. 5.1.1.1).

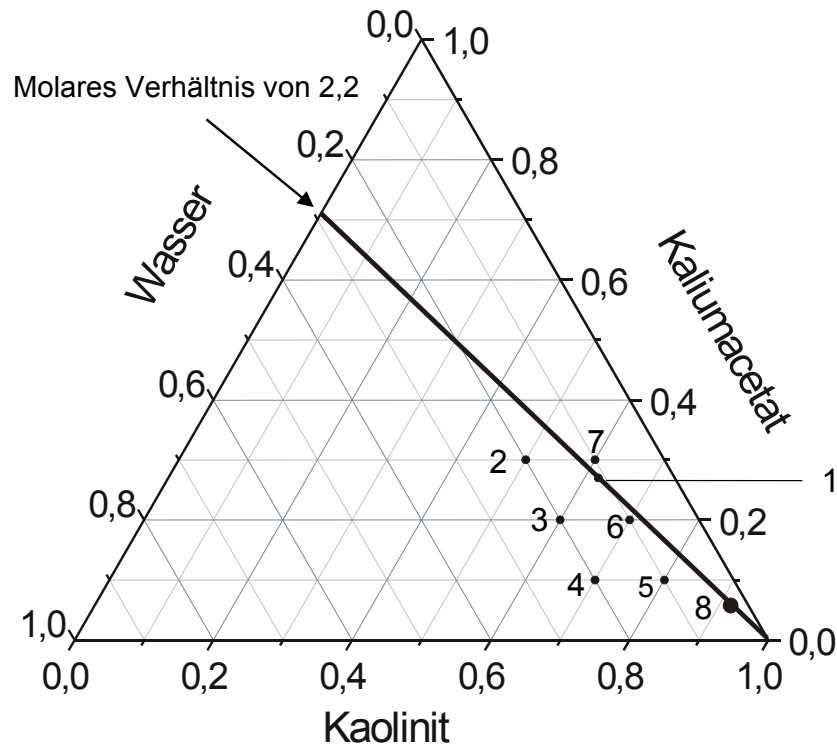


Abb.8.3 Ternäres Dreieck des Systems Kaolinit-Kaliumacetat-Wasser (Erklärung im Text)

Für die Einlagerung von Ammoniumacetat in Kaolinit kann, analog dem Kaliumacetat, ein optimales molares Verhältnis von Ammoniumacetat zu Wasser von 1,7 beobachtet werden (siehe Kap. 5.1.1.2, Abb.5.11).

Durch Deinterkalation eines Kaliumacetat-Kaolinit (siehe Kap.5.1.5.2) und anschließender Reinterkalation mit Kaliumacetat zeigt sich, dass diese zeitlich rascher verläuft gegenüber der Erstinterkalation (siehe Kap.5.1.5.2). In deinterkaliertem Kaliumacetat-Kaolinit kann z. B. Bariumacetat vollständig eingelagert werden (siehe Kap. 5.1.5.3). Dieses Verhalten kann durch eine unvollständigere Ausbildung von Wasserstoffbrücken nach der Deinterkalation gegenüber dem Ausgangskaolinit erklärt werden. Bei einer erneuten Interkalation sind so die Zwischenschichten einfacher bzw. schneller zu „öffnen“ (siehe Kap.5.1.5)

Eine stöchiometrische Bestimmung von eingelagertem Kaliumacetat konnte nach einer Behandlung mit Aceton bzw. Ethanol durchgeführt werden (siehe Kap. 5.1.2). Die thermische Analyse (siehe Kap.6.3) zeigt, dass bei unbehandeltem Kaliumacetat-Kaolinit die Abgabe des Acetat-Anion (Masse 59) bereits im Temperaturbereich von 40° C bis 120°C beobachtet wird (siehe Abb.8.4). Bei Aceton behandeltem Kaliumacetat-Kaolinit ist diese Abgabe erst im Bereich von 240° C bis 340° C festzustellen. Da sich diese Abgabe mit der Dehydroxilation des Kaliumacetat-Kaolinit überlagert (siehe Kap.6.4) liegt der Schluss nahe, dass in dieser Probe das Kaliumacetat ausschließlich in den Zwischenschichten vorkommt. Für die stöchiometrische Bestimmung des Kaliumacetat-Gehalts in Kaliumacetat-Kaolinit nach Acetonbehandlung bedeutet dies, dass hierbei nur interkaliertes Kaliumacetat der Zwischenschichten, nicht aber an den Kaolinit-Kristallen oberflächlich adsorbiertes Kaliumacetat bestimmt wurde.

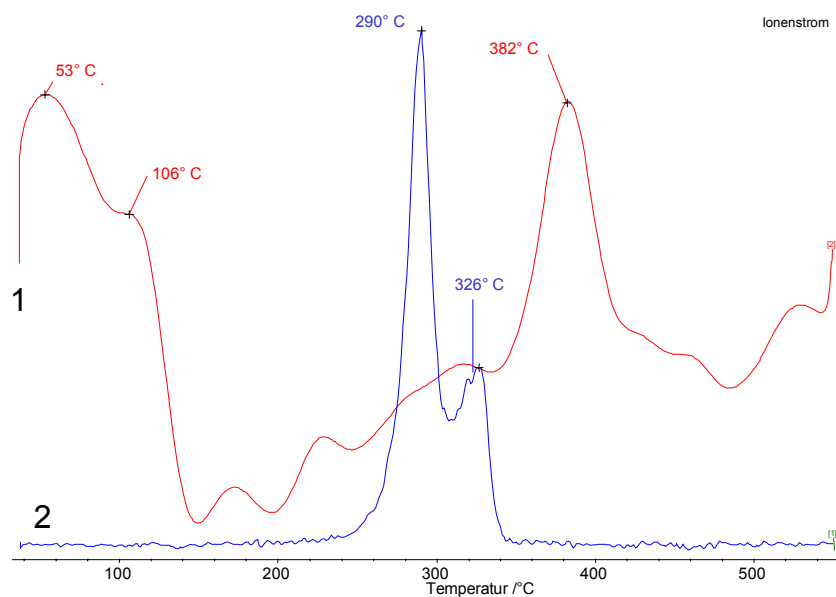


Abb.8.4: QMS-Signal des Acetanions (Masse 59) von Kaliumacetat-Kaolinit (1) und von Kaliumacetat-Kaolinit, das mit Aceton gewaschen wurde (2).

Durch indirekte Interkalation (siehe Kap. 5.2) im Austauschverfahren konnte eine Vielzahl von Verbindungen in Kaliumacetat-Kaolinit eingelagert werden. Diese stehen für eine Polymerisation in den Zwischenschichten sowohl als Monomer wie auch als Initiator-molekül zur Verfügung (siehe Tab. 8.2). Die Einlagerungsversuche zeigen, dass zwischen der Molekülgröße und der Aufweitung der Schichtpakete kein Zusammenhang besteht (siehe Tab. 8.2).

Tab. 8.2 Übersicht über die indirekt in Kaolinit eingelagerten Moleküle

	Formel	Masse [g/mol]	(001)-Reflex [nm]
Ethylenglycol	$C_2H_6O_2$	62	1,08
Mercaptoethanol	$C_2H_6OS$	78	1,19
TEG	$C_6H_{14}O_4$	150	1,11
Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	1,11
PEG 200	$C_{8,27}H_{18,55}O_{5,14}$	200	1,20
PEG 400	$C_{17,36}H_{36,73}O_{9,68}$	400	1,10
PEG 600	$C_{26,45}H_{54,91}O_{14,23}$	600	1,16 – 1,20
n-Vinylacetamid	$C_4H_7NO$	85	1,07
Methylenbernsteinsäure	$C_5H_6O_4$	130	1,16
Acrylamid	$C_3H_5NO$	71	1,10
HEMA	$C_6H_{10}O_3$	154	1,17
PEGMA	$C_{14}H_{26}O_7$	306	1,28
4-Chlorocatechol	$C_6H_5O_2Cl$	144	1,15
Tetrabromocatechol	$C_6H_2O_2Br_4$	426	1,03 – 1,13
3CPSC	$C_3H_6O_2SCl_2$	177	0,99
DMDA	$C_{10}H_{16}O_4Br_2$	360	1,14
n-Bromsuccinimid	$C_4H_4BrNO_2$	178	1,03
BMA	$C_4HBrO_3$	177	1,25

Ethylenglykol, Mercaptoethanol, TEG, Glycerin und PEG können als Monomere für den Polymerisationsprozess dienen.

Als Monomere wie auch als Initiator-moleküle können n-Vinylacetamid, Methylenbernsteinsäure, Acrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) wie auch Polyethylenglycolmethacrylate (PEGMA) zum Einsatz kommen.

Typische Initiator-moleküle für Polymerisationsprozesse sind 4-Chlorocatechol, Tetrabromocatechol, 3-Chloropropanesulfonylchloride (3CPSC), Diethylmeso-2,5-dibromo-adipate (DMDA), n-Bromsuccinimid und Brommaleinsäureanhydrid (BMA).

Die Einlagerung von Mercaptoethanol sowie die Einlagerung der hier vorgestellten Initiator-Moleküle wurde bisher nicht beschrieben. Alle diese Moleküle zeigen eine gute Interkalierbarkeit in Kaliumacetat-Kaolinit.

Zusammenfassend können die indirekt eingelagerten Moleküle in 6 Gruppen eingeteilt werden:

- A) Hydroxyderivate: Ethylenglykol, Glycerin, Triethylenglykol (TEG) und Polyethylenglykole PEG 200, PEG 400 und PEG 600.
- B) Mercaptoderivate: Mercaptoethanol..
- C) Iminoderivate: N-Vinylacetamid.
- D) Aminoderivate: Acrylamid.
- E) Halogenderivate: Brommaleinsäureanhydrid (BMA), N-Bromsuccinimid, Diethylmeso-2,5-dibromoadipate (DMDA), 4-Chlorokatechol und 3-Chloropropan-sulfonylchlorid (3-CPSC).
- F) Vinylmomomere: Methylenbernsteinsäure, 2-Hydroxyethylenmethacrylat (HEMA) und Poly(Ethylenglycol) -Methacrylat (PEGMA).

## 8.2 Einlagerungsmodelle für Interkalataustausch

Die beschriebenen Moleküle, die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt wurden, zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen ihrer Größe (Masse) und dem d-Wert des (001)-Reflexes der Einlagerungsverbindung nicht hergestellt werden kann. Die Aufweitung wird vielmehr von den funktionellen Gruppen der Einlagerungsverbindungen, die zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen neigen, bestimmt. Auffallend sind die relativ langen Wasserstoffbrückenbindungen (~0.3 nm) der Zwischenschichten im Kaolinit (siehe Kap.2.3), wie auch im Kaliumacetat-Kaolinit im Verhältnis zur Molekülgröße der Alkaliacetate (> 0.3 nm). WADA (1961) vermutete, dass das Kation der Alkaliacetat in den hexagonalen Lücken der Tetraederschichten eintaucht. (siehe Kap.5.1.5.2). Nach neueren Untersuchungen (YARIV, 2002) zur Orientierung von eingelagerten Molekülen, gilt eine Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Alkaliion mit dem Wassermolekül bzw. mit den Hydroxylgruppen der Oktaederschicht des Kaolinit als am zutreffendsten. Die Bindung durch Wasserstoffbrücken zwischen der Carbonylgruppe des Acetations und den Hydroxylgruppen der Oktaederschichtflächen, sowie zwischen der Carbonylgruppe und den eingelagerten Wassermolekülen gilt als sicher (TUNEGA et al. 2002). Zudem kann eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe des Acetations mit den Wassermolekülen bzw. den Hydroxylgruppen der Oktaederschicht des Kaolinit

angenommen werden. Zwischen der hydrophoben Methylgruppe des Acetations und der hydrophoben Oberfläche der Tetraederschicht ist eine Van-der-Waals-Wechselwirkung wirksam (YARIV, 2002) (vergl. Kap.2.3).

Für die Einlagerung von Alkaliacetaten in Kaolinit ist ein schematisches Strukturbild wie in Abb. 8.5 denkbar (vergl. hierzu Abb.2.4 in Kap.2.3).

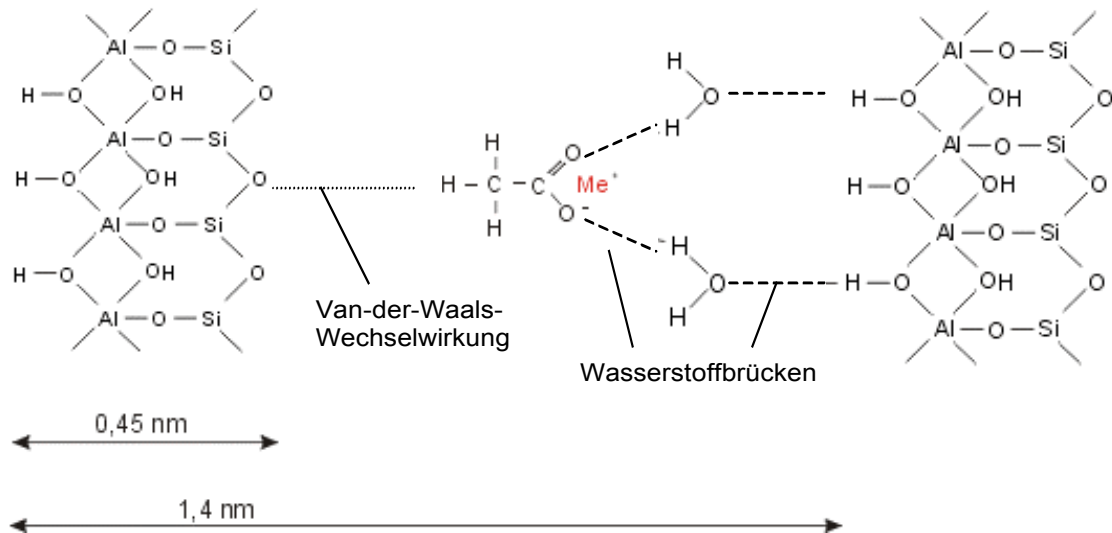


Abb.8.5: Schematisches Strukturbild für die Orientierung von Alkaliacetaten in Kaolinit

Über die Einlagerungszeit wurden röntgendiffraktometrische Aufnahmen von den einzelnen Einlagerungsstadien der indirekt eingelagerten Moleküle bei Austauschreaktionen gemacht. In Abb. 8.6 ist die Austauschreaktion von Kaliumacetat durch Ethylenglykol (EG) als Beispiel dargestellt (siehe auch Abb.5.32). Zu Abb.8.6: 1) zeigt eine Kaliumacetateinlagerung mit einem scharfen (001)-Reflex bei  $d = 1,4$  nm. 2) zeigt ein Übergangsbereich, in dem Kaliumacetat und Ethylenglykol eine Aufweitung auf 1,49 nm bewirken. Nach einer Reaktionszeit von 14 Tagen ist nur noch 3) zu beobachten.

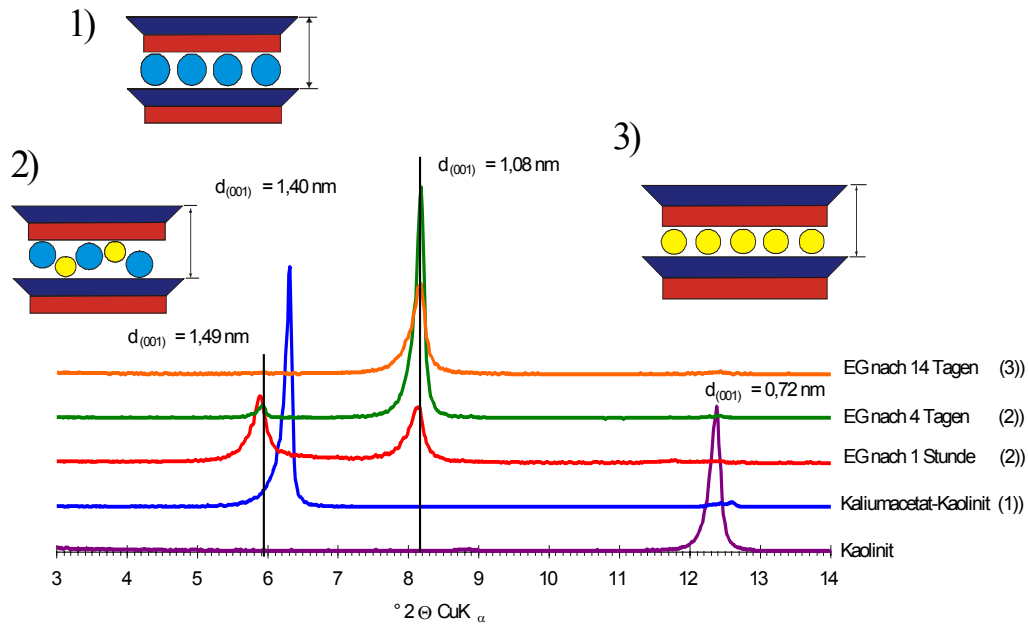


Abb.8.6: Zeitreihe der Austauschreaktion von Kaliumacetat gegen Ethylenglykol

Ein weiteres Beispiel zeigt die Austauschreaktion von Kaliumacetat gegen 2-Hydroxyethylenmethacrylat. Hier wird in Abb. 8.7 bei 1) ein scharfer (001)-Reflex für Kaliumacetat-Kaolinit beobachtet. In 2) geht der (001)-Reflex mit  $d = 1,4 \text{ nm}$  von Kaliumacetat-Kaolinit kontinuierlich in den (001)-Reflex mit  $d = 1,17 \text{ nm}$  von Hydroxyethylen-methacrylat-Kaolinit über. Dieser ist in 3) als scharfer Reflex ausgebildet.

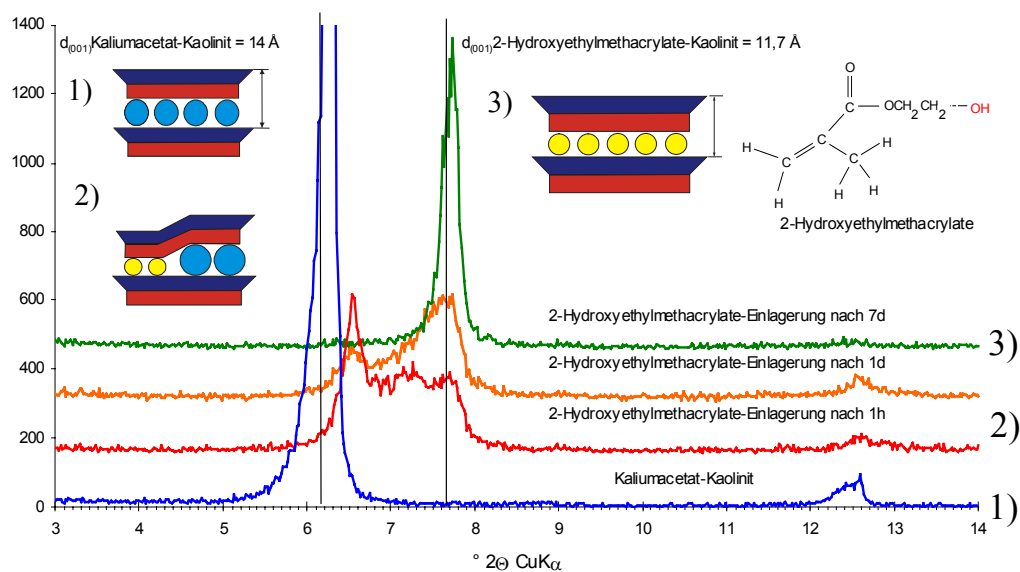


Abb.8.7: Zeitreihe der Austauschreaktion von Kaliumacetat gegen HEMA



Die beiden vorgestellten Beispiele zeigen zwei unterschiedliche Austauschreaktionen. Bei der Einlagerung von Ethylenglykol werden in den zeitabhängigen Röntgendiffraktogrammen jeweils scharfe Peaks beobachtet. Weiss (1963) hat in seiner Untersuchung gezeigt, dass die Einlagerungskinetik von der Partikelgröße der Kaolinit-Kristalle abhängig ist. Dies bedeutet, dass bei der Einlagerung von Ethylenglykol in 2) sowohl Kaliumacetat mit Ethylenglykol interkalierte, wie auch nur noch mit Ethylenglykol interkalierte Kristalle vorliegen.

Bei der Einlagerung von HEMA geht der (001)-Reflex von Kaliumacetat-Kaolinit allmählich in den (001)-Reflex von HEMA-Kaolinit über. Dies bedeutet, dass hier ein Übergangsstadium während der Austauschreaktion durchlaufen wird.. Hierzu ähnliche Röntgendiffraktogramme sind auch bei den Substanzen Glycerin und n-Bromsuccinimid zu beobachten (siehe Kap.5.2).

### 8.3 Konzept der funktionellen Gruppen

Erfolgreiche Interkalations- Reaktionen von Substanzen mit folgenden funktionellen Gruppen ( und deren Kombinationen) wurden beobachtet :  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ;  $=\text{O}$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{X}$  (X entspricht einem Halogenatom, z.B. Cl, Br).

Die funktionellen Gruppen sind in erster Linie danach zu unterscheiden ob sie Elektronen abgeben oder aufnehmen. Im Wesentlichen unterscheidet man Elektronen-Akzeptoren und Elektronen-Donatoren (LAGALY, 1993) (siehe Abb.8.8).

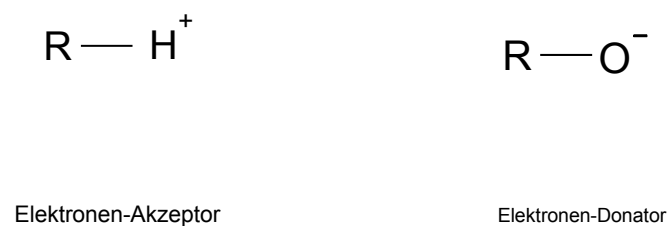


Abb.8.8: Funktionelle Gruppen für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen

Die Fähigkeit Elektronen aufzunehmen bzw. abzugeben ist für die funktionellen Gruppen der Einlagerungsverbindungen in Kaolinit eine Grundvoraussetzung. Für eine indirekte Einlagerung durch eine Austauschreaktion mit Kaliumacetat müssen bei dem

einzutauschenden Molekül mindestens 2 funktionelle Gruppen, wie die Hydroxylgruppe, Thiolgruppe, Ethergruppe, Ketongruppe und Sulfonylgruppe vorhanden sein (siehe Abb.8.9). Die Amidgruppe hat eine Sonderstellung, für eine Einlagerung ist keine weitere funktionelle Gruppe notwendig. Für eine Verwendung als Initiator-molekül wird noch eine weitere funktionelle Gruppe benötigt. Dies kann ein Halogenatom (z.B. Br oder Cl), ein Benzolring oder eine Alkengruppe sein (siehe Abb. 8.9).

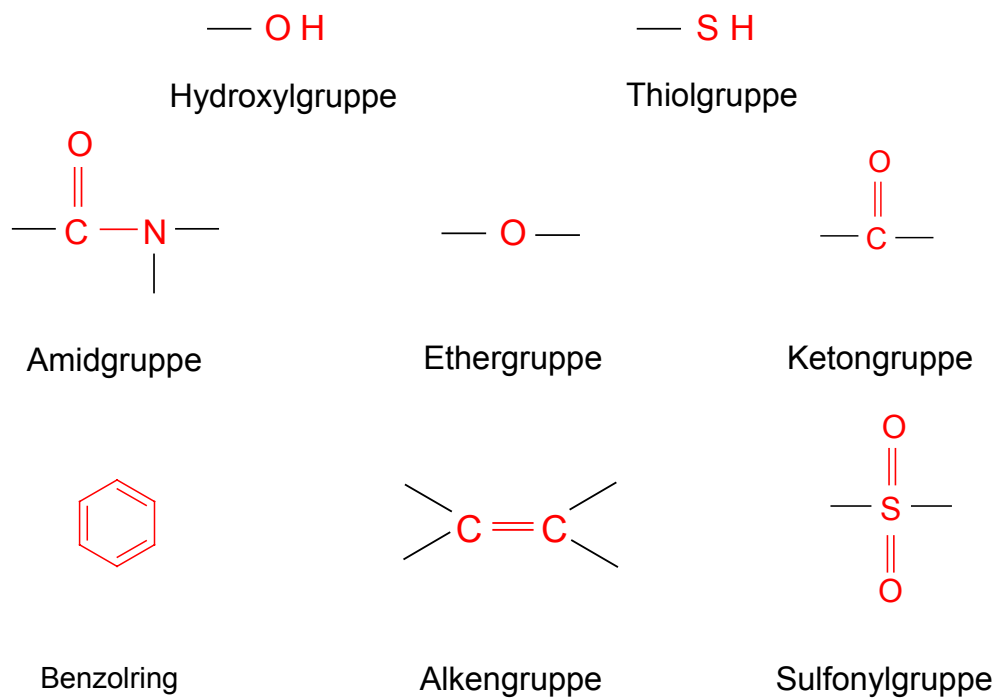


Abb.8.9: Funktionelle Gruppen von Einlagerungsverbindungen

Der Einfluss der  $\text{—OH}$  Gruppe auf die Einlagerung hat sich bei der Untersuchung von Triethylenglykol (siehe Kap. 5.2.1.3) und seinen Derivaten gezeigt. Triethylenglykol (TEG) zeigt einen hohen Einlagerungsgrad und besitzt 2 OH-Gruppen (siehe Abb.8.10) in Kaliumacetat-Kaolinit. Triethylenglykolmonomethylether (TEGMME) hat eine OH-Gruppe und lässt sich nur geringfügig interkalieren. Triethylenglykoldimethylether (TEGDME) besitzt keine OH-Gruppe und zeigt keine Interkalierbarkeit (siehe Kap. 5.2.1.3).

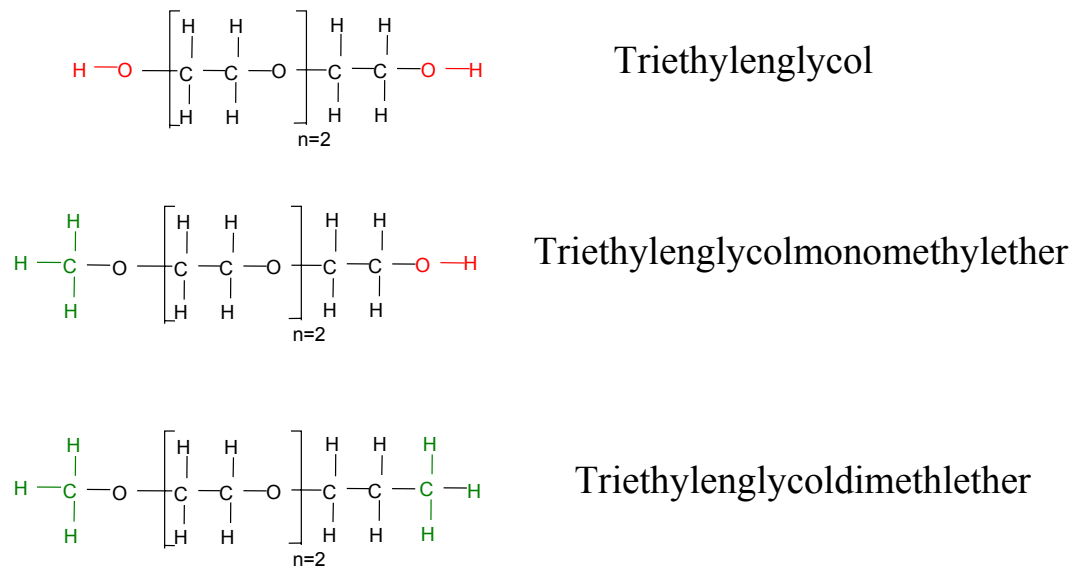


Abb.8.10: Strukturbilder der Substanzen TEG, TEGMME und TEGDME

Sind die oben genannten Kriterien erfüllt, sollte ein Molekül in Kaliumacetat-Kaolinit unter normalen atmosphärischen Drücken und bei einer moderaten Temperatur bis 80° C einzulagern sein. Allerdings zeigt das Beispiel von PEG, dass über eine molare Masse von 600 g/mol eine Einlagerung aufgrund der zunehmenden Viskosität nicht mehr möglich ist.

#### 8.4 Konzept „Polymer Assistance Delamination Kaolinite (PADK)“

Für den Einsatz von Kaolinit als funktionelles Nanopartikel in Polymeren sind die verfügbaren Delaminationsmethoden von Kaolinit (Thiele-Verfahren) nicht anwendbar, da hierbei Kaolinit-Kristallaggregate ( $> 2\mu\text{m}$ ) in einzelne Kristalle bzw. kleinere Kristallaggregate ( $< 2\mu\text{m}$ ) zerlegt werden. Obwohl die mechanische Delamination mittels Kugelmühlen und anderer scherender Verfahren (FROST et al., 2001a, 2001b) mit einer Interkalation zu einer mechano-chemischen Delamination kombiniert wurde, konnte keine weitergehende Delamination erreicht werden. Delaminations-Versuche, die unter Stickstoff-Atmosphäre bzw. wasserfreier Atmosphäre, wie auch mit gekühlten Kugelmühlen durchgeführt wurden, zeigen keine verbesserte Delamination von Kaoliniten (BREEN ET. AL, 2001). Eine Delamination in einzelne Schichtpakete ist bisher nicht beobachtet bzw. beschrieben worden. Der Grund für die Begrenzung der Partikelgröße in den Delaminationsverfahren liegt bei den Wasserstoffbrückenbindungen. Diese in den Zwischenschichten der Kaolinite wirkenden Kräfte verhindern ein Delaminieren der

Kristalle in Schichtpakete. Um eine dauerhafte Delamination der Schichtpakete zu erreichen, müssen nicht nur die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Schichtpaketen durch Einlagerungsverbindungen getrennt, sondern auch feste Bindungen (z.B. kovalente Bindung) zwischen den Hydroxylgruppen der Oktaederschichtflächen und der eingelagerten Substanz geschaffen werden. Durch eine Polymerisationsreaktion in den Zwischenschichten, die zudem die Zwischenschichten weiter aufweitet, ist dieses Ziel erreichbar. Am Beispiel der Substanz PEGMA (siehe Kap. 5.2.1.10) konnte bei einer Temperatur von 40° C eine unkontrollierte Polymerisation in den Zwischenschichten des Kaolinitis ausgelöst werden (siehe auch Abb.5.63). Die Kaolinit-Kristalle zeigen sich an den Kristallkanten in wenige Schichtpakete umfassende Lagen delaminiert (siehe Abb.8.11).

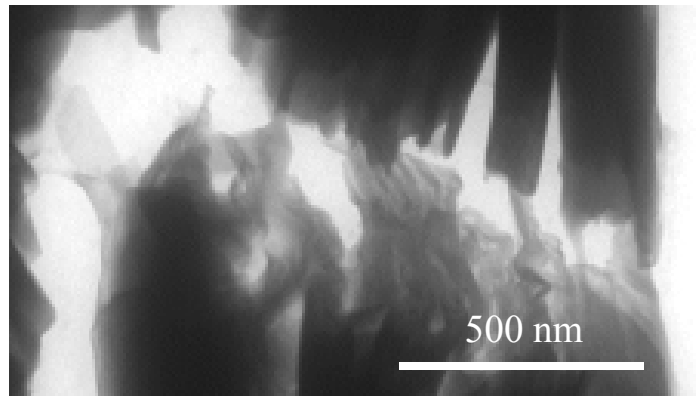


Abb.8.1: Die Kristallkanten zeigen ein Delaminieren der Kaolinit-Kristalle (TEM).

Um eine Polymer-gesteuerte Delamination des Kaolinitis zu erreichen, werden zwei Konzepte beschrieben:

- 1) Unkontrollierte Bedingungen – es wird zuerst das geeignete Monomer in den Zwischenschichten des Kaolinitis eingelagert, welches durch spontane oder thermische Polymerisation eine Delamination verursacht. Dieses Verhalten wurde z.B. beim Poly(Ethylenglycol)-Methacrylate (PEGMA) beobachtet.
- 2) Kontrollierte Bedingungen – es wird zuerst eine geeignete Substanz in die Zwischenschichten des Kaolinitis eingelagert, die als Reaktionspartner für die Polymerisation dient, z.B. Polykondensation oder Initiator für ATRP eventuell UV

initiierte Polymerisation. Während der Polymerisations- Reaktion wird dadurch eine Delamination der Kaolinitsschichten verursacht.

Die Abfolge der einzelnen Behandlungsschritte wird als Modell dargestellt:

Die Interkalation von Alkali-Acetaten in Kaolinit öffnet die normalerweise nicht zugänglichen Zwischenschichten des Kaolinit und ermöglicht so eine weitere Modifizierung, aber auch den anschließenden Austausch mit primär nicht interkalierbaren Molekülen (siehe Abb.8.12).

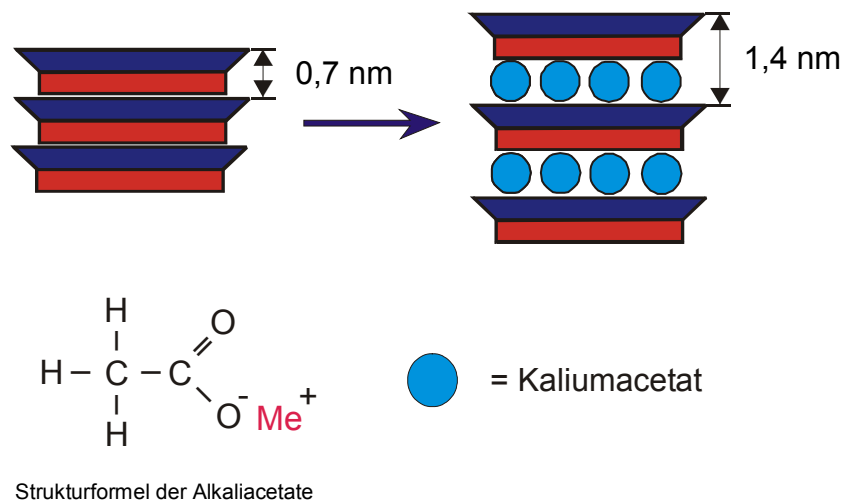


Abb.8.12.: Das Kaliumacetat „öffnet“ die Zwischenschichten des Kaolinit

Die sekundär durch Austauschreaktionen eingebrachten Moleküle können den Charakter von Initiator-molekülen für Polymerisationsprozesse besitzen (siehe Abb.8.13).

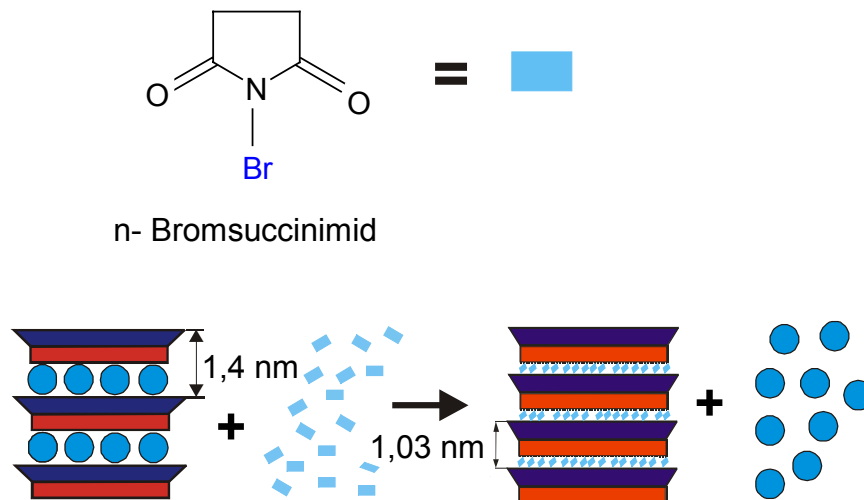


Abb.8.13: Das Kaliumacetat wird gegen Monomer-/Initiatormoleküle ausgetauscht.

Der so modifizierte Kaolinit kann nun in ein System eingebracht werden, in welchem neben einem Monomer (z.B. Methacrylat) und einem Kupferkomplex eine Polymerisationsreaktion durch Anregung (z.B. thermisch, UV) ausgelöst wird. Die Polymerisation, die auch „in-situ“ in den Zwischenschichten abläuft, delaminiert den Kaolinit und stellt diesen so als Nanokompositbestandteil im Matrixpolymer zur Verfügung (Abb.8.14).

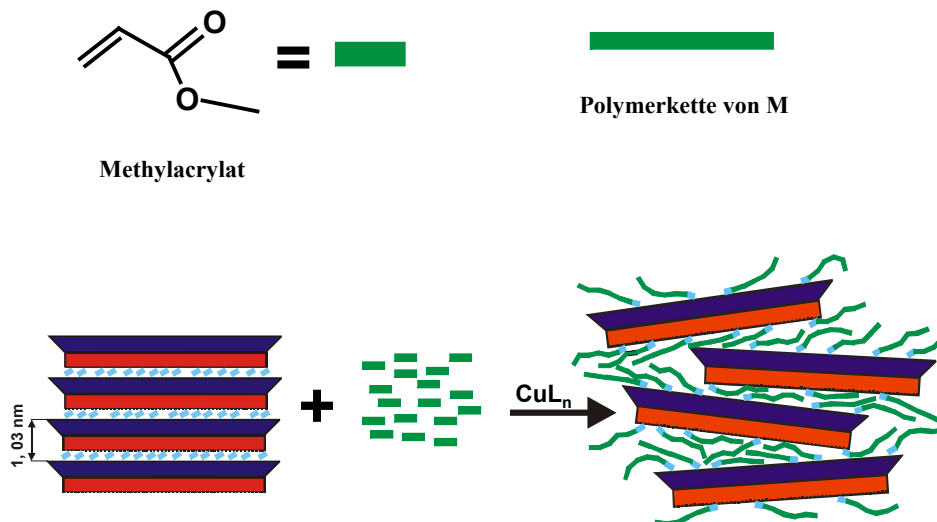


Abb.8.14: Durch Anregung wird die Polymerisation gestartet. Die Polymerketten wachsen „in-situ“, und delaminieren somit den Kaolinit.

## 8.5 Ausblick

Da eine Dehydroxilation bei Raumtemperatur auszuschließen ist, und eine Einlagerung von Brommaleinsäureanhydrid nachgewiesen ist (siehe Abb.5.76), kann von einer Delamination nach erfolgter Interkalation oder einer direkten Delamination ausgegangen werden (BISWAS & RAY, 2001).

Als Beispiel für eine Reihe von möglichen Polymerisationsverfahren erlaubt die Atom Transfer Radical Polymerisation (ATRP)- Technik die Gestaltung sowohl von Kaolinit-Polymer- als auch von Polymer-Polymer-Verbindungen (DAVIS & MATYJYSZEWSKI, 2002). So können je nach Fragestellung die gewünschten Eigenschaften des Kaolinit-Polymer-Nanokomposits erzeugt werden. Durch die In-situ-Polymerisation im Kaolinit und einer anschließenden Scherung der Schichtpakete zueinander während des Intrusionsvorgangs im Schnecken-Extruder wird die Delamination in einzelne Schichtpakete (Elementarschichten) angestrebt. Dieses Verfahren ermöglicht eine homogene Verteilung der Elementarschichten im Matrixpolymer. Dadurch können auch im nanoskaligen Bereich gleichbleibende Materialeigenschaften geschaffen werden.

---

## 9. Literatur

- AMARA A.B., BEN RHAÏEM H. & PLANCON A. (2000): Structural evolution of nacrite as a function of the nature of intercalated organic molecules [French] - Journal of Applied Crystallography 2000 Dec 1;33(Part 6):1351-1359
- AQUINO A.J.A., TUNEGA D., HABERHAUER G., GERZABEK M.H. & LISCHKA H. (2002): Solvent effects on hydrogen bonds – A theoretical study – J. Phys. Chem. A 2002, 106, 186-187
- ARANDA, P. & RUIZ-HITZKY, E. (1992): Poly(ethylene oxide)-silicate intercalation materials – Chem. Mater. 4, 1395 – 1403.
- balzers-instruments Quadrupol-Massenspektrometer: Partialdruckmessung in der Vakuumtechnik. Balzers, 32.
- BEILSTEIN, F. G. (1969): Handbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. Berlin, Springer Verlag.
- BENCO L., TUNEGA D., HAFNER J. & LISCHKA H. (2001): Upper limit of the O-H $\cdots$ O hydrogen bond. Ab initio study of the kaolinite structure. – J. Phys. Chem. B 2001, 105, 10812-10817
- BENEKE, K. (1994): Zur Geschichte der Grenzflächenerscheinungen. Beiträge zur Geschichte der Kolloidwissenschaften, IV. Mitteilungen der Kolloid-Gesellschaft, 1995. Verlag Reinhard Knof, Kiel.
- BISWAS, M. & RAY, S.S. (2001): Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites. – In: BISWAS, M., CAPEK, I., CHERN C.S., MATHEW, D., NAIR, C.P.R., NINAN, K.N. & RAY, S.S. [HRSG.]: New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies. – Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- BRAUER, G. (1990): Handbuch der präparativen anorganischen Chemie. Stuttgart, Enke Verlag.
- BREEN C., ILLES J. & YARWOOD J. (2001): Adsorption to surface sites in milled kaolin: a variable temperature drifts study. – In the book of abstracts of the Conf. of the Mid-European Clay Groups in Stará Lesná 2001, Slovakia.
- BRINDLEY G.W. (1961): Kaolin, serpentine, and kindred minerals. In: BROWN, G. [Hrsg.]: The x-ray-identification and crystal structures of Clay Minerals, 2<sup>nd</sup> Ed., Miner. Soc., London
- BYKOV Y., EREMEEV A., FLYAGIN V., KAUROV V., KUFTIN A., LUCHININ A., MALYGIN O., PLOTNIKOV I., ZAPEVALOV V., LINK G. & THUMM M. (1995): Gyrotron installation for millimeter-wave processing of materials, *Vacuumelektronik Displays* form VDE-Verlag GmbH, Berlin Offenbach, Vol. 132, (1995), 103-108.
- CEMEČ, L. (2001): Thermische Analysenverfahren (TG, DTA und DDK). – In AMTHAUER G. & PAVICEVIC M.K. [Hrsg.]: Physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften. Band 2. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- COSTANZO P.M., GIESE R.F. & LIPSICAS M. (1984): Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I. The static structure. *Clays and Clay Min.* 32 : 419.
- COSTANZO P.M. & GIESE R.F. (1990): Ordered and disordered organic intercalates of 8.4-Å, synthetically hydrated kaolinite. *Clays and Clay Min.* 38: 160.



- 
- CRUZ M.D.R. & DURO F.I.F. (1999): New data on the kaolinite-potassium acetate complex – Clay Minerals 1999 Dec;34(4):565-577
- DAVIS, K.A. & MATYJASZEWSKI, K.(2002): Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by controlled/living Radical Polymerisation. –Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- DITZ & MÖRTEL, (1987): Veränderung von Rohstoffeigenschaften durch bakteriellen und mykotischen Angriff. In Fortschrittsberichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft: Werkstoffe Verfahren Anwendungen Band 2 (1986/87) Heft 1, 211-220.
- DOMINGHAUS H. (1988): in BECKER G.W., BRAUN B. & WOEBCKEN W. [Hrsg.]: Kunststoff-Handbuch, Bd 10, Carl Hanser Verlag, München.
- DOUGLAS M., MACEWAN C. & WILSON M.J. (1980): Interlayer and intercalation Complexes of Clay Minerals. – In BRINDLEY G.W. & BROWN G. [Hrsg.]: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray identification. – Mineralogical Society, London.
- DUVAL, C. (1963): Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2<sup>nd</sup> Edition. Amsterdam: Elsevier Publ. Co.
- EARNEST, C. (1983): Thermal Analysis of Hectorite. Part I. Thermo-gravimetry.- Thermochim. Acta, 63, 291-306
- ELIAS, H-G. (1996): Polymere: von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen. – Hüthig & Wepf Verlag, Zug, Heidelberg, New York.
- EMMERICH, K. AND SMYKATZ-KLOSS, W. (2002): Exothermic effects in soils during thermal analysis. Clay Minerals, 37, 575-582.
- FARMER, V.C & RUSSEL, J.D. (1964): The infrared spectra of layer silicates. – Spectrochim. Acta 20: 1149-1173
- FELDMAN, C. & HENRY R. (1973): PN GB1082278 Aqueous dispersions of ethylene copolymer and their use.
- FRANKE, W. (1989): Tectonostratigraphic units in the Variscan belt of central Europe – current ideas and open questions. – Tectonophysics, 169: 221-228.
- FROST R.L., KRISTOF J., HORVATH E. & KLOPROGGE J.T. (1999): Modification of kaolinite surfaces with cesium acetate at 25, 120, and 220 degrees C - Langmuir 1999 Dec., 21;15(26):8787-8794
- FROST R.L., KRISTOF J., KLOPROGGE J.T. & HORVATH E. (2001): Modification of the hydroxyl surface in Cesium acetate intercalated kaolinite between - Langmuir 2001, 17, 4067-4073
- FROST R.L., MAKO E., KRISTOF J., HORVÁTH E. & KLOPROGGE J.T. (2001A): Mechanochemical treatment of kaolinite – Jour. of Colloid and Interface Sci., 239, 458-466
- FROST R.L., MAKO E., KRISTOF J., HORVÁTH E. & KLOPROGGE J.T. (2001B): Modification of kaolinite surfaces by mechanochemical treatment – Langmuir 2001, 17, 4731-4738
- FUKUSHIMA, Y. & INAGAKI, S.(1987): Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamid. – J.Inclusion Phenom. 5, 473-482.
- GÄCHTER R. & MÜLLER, H. (1989): Taschenbuch der Kunststoff-Additive, 3. Ausg. Carl Hanser Verlag, München.
-

- 
- GARDOLINSKI J.E., PERALTA-ZAMORA, P. & WYPYCH F. (1999): Preparation and Characterization of a Kaolinite-1-Methyl-2-Pyrrolidon Intercalation Compound - Journal of Colloid & Interface Science 2000 Jan 15; **211**: 137-141
- GARDOLINSKI J.E., RAMOS L.P., DE SOUZA G.P. & WYPYCH F. (2000): Intercalation of benzamide into Kaolinite - Journal of Colloid & Interface Science 2000 Jan 15; **221**(2):284-290
- GEISELER, G. & SEIDEL, H. (1977): Die Wasserstoffbrückenbindung. - 1. Auflage, Braunschweig Vieweg
- GIESE, R.F. & DATTA, P. (1973): Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite. - Am. Miner. **58**, 471 - 479.
- GÖTZ, W.; KOCH E.M.; GUTSCHE H. & PFLÜGER R. (1990): DE 3937799: Rieselfähiges Kautschuk-Granulat
- GOLDSTEIN, J.I. (1992): Scanning electron microscopy and X-ray Microanalysis. - Plenum Press, New York, 2. Aufl.
- GREGG S.J. & SING K.S.W. (1982): Adsorption, Surface Area and Porosity. - 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press
- GRIM, R.E. (1953): Clay Mineralogy. - McCraw-Hill, New York, 384pp.
- GRUNER, J.W. (1932): The crystal structure of kaolinit. - Z. Krist. 83, 75-88
- GUIMARAES J.L., PERALTA-ZAMORA P. & WYPYCH F. (1998): Covalent grafting of Phenylphosphonate groups onto the interlamellar aluminol surface of kaolinite - Journal of Colloid & Interface Science 1998 Oct 1; **206**(1):281-287
- HAUS R. (2002): Zur Geologie und Mineralogie der Kaolinlagerstätte Hirschau- Schnaittenbach /Oberpfalz. In MANFRED STÖRR [Hrsg.]: Kaolin-Ton-Feldspat-Bergbau und Keramik-Industrie der Oberpfalz.- Verlag der Ges. für Geowissenschaften e. V., Berlin
- HAUSER-FUHLBERG M., JANEK M., ESSAWY H. & NÜESCH R. (2003): Patentanmeldung DE 10343130.6 - Modifizierte Zweischicht-Tonminerale, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung
- HAUSER-FUHLBERG M., JANEK M., LINK G. & NÜESCH R. (2004): Patentanmeldung: DE 102004009853.0 Meta-Kaolinit -Herstellung mittels Mikrowellenbehandlung
- HAUSER-FUHLBERG M. & NÜESCH R. (2002): Kinetik der Einlagerung von Ethylenglykol in Kaolinit. - Ber. der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft No.1, 2002, p. 65.
- HEIDE, K. ( 1979): Dynamische thermische Analysenmethoden. - VEB Dt. Verl. F. Grundstoffindustrie, Leipzig.
- HELLER-KALLAI L. & PROST R. (1991): Disorder induced by deintercalation of DMSO from kaolinite. Clay Minerals 26: 245-253.
- HEMMIGER, W.F. & CAMMENGA, H.K. (1989): Methoden der Thermischen Analyse. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Springer Verlag, Heidelberg, 299.
- HILS, M. (1979): Die Spurenelemente in Kaolinen, kaolinitischen Tonen und Bentoniten - ihr Verhalten bei Ionenumtausch und gegen Säuren. - Dissertation Techn. Univ. München
-

- HINDRYCKX F., DUBOIS PH., PATIN M., JÉROME R., TEYSSIÉ PH. & GARCIA MARTI M. (1995): Interfacial adhesion in polyethylene-kaolin composites: Improvement by maleicanhydride-grafted polyethylene – Jour. of App. Polymer Sci., Vol. 56, 1093-1105
- HÖHNE, G.W.H., HEMMINGER, W., AND FLAMMERSHEIM, H.J. (1996): Differential Scanning Calorimetry. Springer, Berlin.
- ITAGAKI T., MATSUMURA A., KATO M., USUKI A. & KURODA K. (2001): Preparation of kaolinite-nylon-6 composites by blending nylon-6 and a kaolinite-nylon-6 intercalation compound – Jour. of Mat. Sci. Lett. 20, 1483-1484
- JACOBS D. I. H. (1956). GB758010, Polymerisation products
- JACOBS H. & STERCKX M. (1970): Contribution a l'étude de l'intercalation du methylsulfoxide dans le reseau de la kaolinite. – Proc. Reunion Hispano Belga de Minerale de la Arcilla, pp. 154-160. Consejo Superiores de Investigaciones Cientificas, Madrid.
- JACKSON, R.S. AND RAGER, A. (2001): The use of reduced pressure to expand the capabilities of TGAFTIR. Thermochemica Acta, 367-368, 415-424.
- KAISERSBERGER, E. & POST, E. (1997): Practical aspects for the coupling of gas analytical methods with thermal-analysis instruments. Thermochemica Acta, 295, 73-93.
- KEATTCH, C. (1969): An Introduction to Thermogravimetry. London: Heyden & Sons
- KÖSTER, H. M. (1980): Kaolin Deposits of Eastern Bavaria and the Rheinische Schiefergebirge (Rhenish Slate Mountains) Geol. Jb. D 39, 7-23
- KÖSTER, H. M. & KROMER, H. (1974): Übersicht zu den Kaolin- und Tonvorkommen in der Oberpfalz. - Keramische Zeitschrift 26 (9), 1-6
- KÖSTER, H. M. & TILLMANN, H. (1975): Kaolin und Tonvorkommen in der Oberpfalz. Der Aufschluß, Sonderband 26 (Oberpfalz), 301- 314
- KOMORI Y., SUGAHARA Y. & KURODA K. (1998): A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite - Journal of Materials Research 1998 Apr;13(4):930-934
- KOMORI Y., SUGAHARA Y. & KURODA K. (1999A): Thermal transformation of a kaolinite-polyacrylamide intercalation compound - Journal of Materials Chemistry 1999; 9(12): 3081-3085
- KOMORI Y., SUGAHARA Y. & KURODA K. (1999B): Direct intercalation of Poly-(vinylpyrrolidone) into kaolinite by a refined guest displacement method - Chemistry of Materials 1999 Jan;11(1):3f
- KREBS C. & AVONDET M. A. (1999): Einführung in die Kunststofftechnik – Kunststoffe Polymerwerkstoffe. – Fahnle Technic GmbH, Göppingen
- KRISTOF J., FROST R.L., KLOPROGGE J.T., HORVATH E. & GABOR M. (1999): Thermal behaviour of kaolinite intercalated with formamide, dimethylsulphoxide and hydrazine - Journal of Thermal Analysis 1999;56(2):885-891
- KROLL J. M. (1968): Zur Geologie und Petrographie westdeutscher Kaolin-Vorkommen – Dissertation TH München

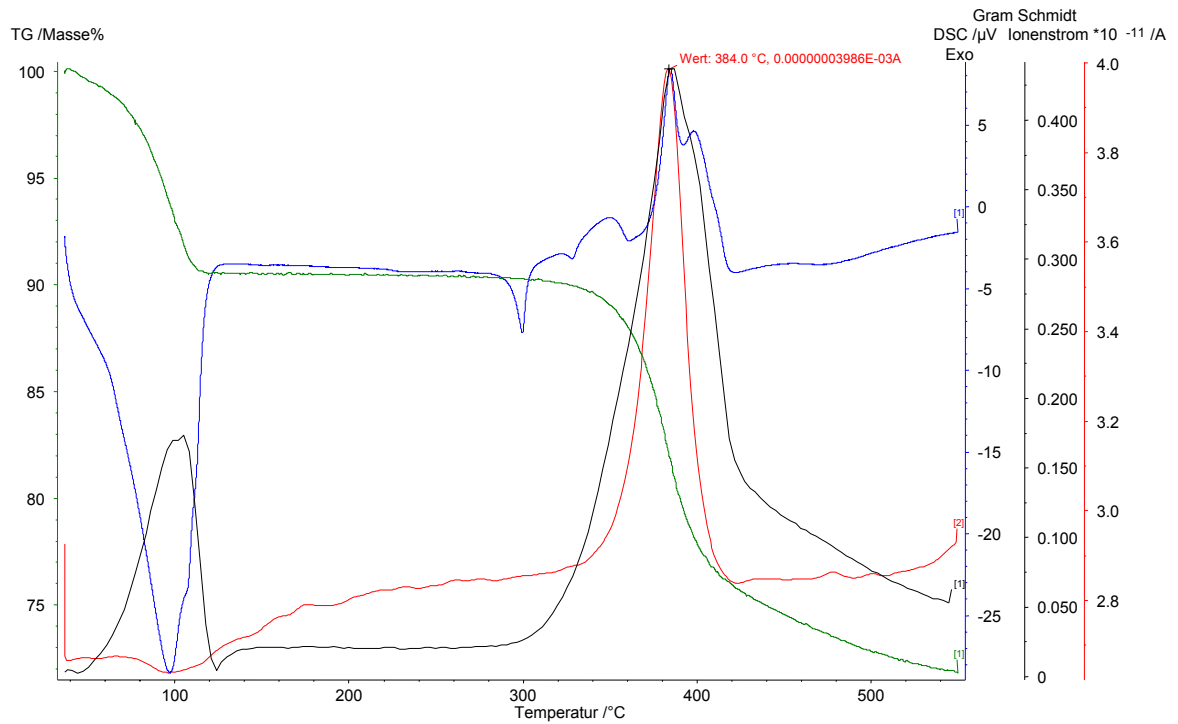
- 
- KURODA K., HIRAGURI K., KOMORI Y., SUGAHARA Y., MOURI H. & UESU Y. (1999): An acentric arrangement of p-nitroaniline molecules between the layers of kaolinite – *Chemical Communications* 1999;(22):2253-2254
- LAGALY, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale – in Jasmund, K. & Lagaly G. [Hrsg.] (1993): *Tonminerale und Tone. – Struktur, Eigenschaft, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt. – Steinkopffverlag, Darmstadt*
- LAGALY, G. & KÖSTER, H.M. (1993): *Tone und Tonminerale – In JASMUND, K. & LAGALY G. [Hrsg.] Tonminerale und Tone – Steinkopff Verlag Darmstadt*
- LEDOUX R.L. & WHITE J.L. (1964): Infrared studies of hydroxyl groups in intercalated kaolin complexes. - *Clays and Clay Min., Proc. Of the 13<sup>th</sup> Nat. Conf., Madison, Wisconsin, 289-315.*
- LEDOUX R.L. & WHITE J.L. (1966): Infrared studies of hydrogen bonding between kaolinite surfaces and intercalated potassium acetate, hydrazin, formamide and urea. – *J. Colloid Interface Sci.* 21, 127-152.
- LINK, G., HAUSER-FUHLBERG, M., JANEK, M. NÜESCH, R., TAKAYAMA, S. & THUMM, M. (2004): The application of microwave technology for powder materials.- *Proc. Intern. Symp. On Microwave Science and its Application to Related Fields, Takamatsu, Japan, Juli 27-30, 2004, 145-150*
- MACIEJEWSKI, M. & BAIKER, A. (1997): Quantitative calibration of mass spectrometric signals measured in coupled TA-MS system. *Thermochemica Acta*, 295, 95-105.
- MACKENZIE, R. C. (1957): *The Differential Thermal Investigation of Clays. Mineral. Soc. (Clay Mineral. Group), London.*
- MACKENZIE, R. C. (1972): *Differential Thermal Analysis Vol. 2.-Academic Press, London.*
- MACKENZIE, R.C., KEATTCH, C.J., DOLLIMORE, D., FORRESTER, J.A., HODGSON, A.A., AND REDFERN, J.P. (1972): Nomenclature in thermal analysis-11. *Talanta*, 19, 1079-1081.
- MAXWELL C. B & MALLA P. B. (1997): Thiele Patent: Kaolin-potassium acetate intercalation complex and process of forming same. PN.: US5672555.
- MAXWELL C. B & MALLA P. B. (1999): Chemical delamination of kaolin. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 78 (1): 57-59.
- MITRA, G.B. & BHATTACHERJEE, S. (1970): X-ray diffraction studies on the transformation of kaolinite into metakaolinite. II. Study of layer shift. – *Acta Cryst.* B26, 2124 – 2128.
- MÖBIUS C.H. (1975): *Über die chemischen Ursachen des unterschiedlichen Weißgrades der Kaolinie – Dissertation Univ. München*
- MOLPHY M., LASLETT R.L., GUNATILLAKE P.A., RIZZARDO E. & MAINWARING D.E. (1994): Surface modification of kaolin. 1. Covalent attachment of polyethylene glycol using a urethane linker. *Polymer International* 34: 425-431
- MOORE D.M. & REYNOLDS R.C. JR. (1997): *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. - 2<sup>nd</sup> Ed. Oxford University Press, Inc. New York*
-

- 
- MURRAY, H. H. (1985): Clays. – In GERHARTZ W. [Hrsg.]: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Ed. VCH, Berlin, Vol. A7, 109-136
- MURRAY H. H. & KELLER W.D (1993): Kaolins, Kaolins, and Kaolins. – In: MURRAY H.H., BUNDY W. & HARVEY C. [Hrsg.]: Kaolin Genesis and Utilization. – Special Publ. No. 1 The Clay Minerals Society.
- NIEDERBUDDE, E.-A., STANJEK, H., AND EMMERICH, K. (2002): Tonminerale Methodik in Handbuch der Bodenkunde. ecomed, Landsberg, 38.
- OBERLIES, F. (1958): Naturwissenschaften 45, 487, 513
- OLEJNIK S., POSNTR A.M. & QUIRK J.P. (1970): Intercalation of polar organic compounds into kaolinite. Clay Minerals. 8, 421-434.
- ORTH, H. (1970): Über Kaoliniteinlagerungsverbindungen. - Dissertation TH München
- PARFITT R.L. & GREENLAND D.J. (1970): Adsorption of poly(ethylene glycols) on clay minerals. – Clay Min. Vol.8, 305-317
- PLANCON, A. & ZACHARIE, C. (1990): An expert system for the structural characterization of kaolinites. – Clay Min. 25, 249 – 260.
- PLASTININA, M.A., FEDORENKO, JU.G.& SHPIGUN, A.A. (1993): De-intercalated kaolinites: The nature of created defects and estimation of structural characteristics by the expert system of Plancon and Zacharie. – Clay Min. 28, 101 – 108
- PORTER, L. M. & ANDERSON W. S. (1960): PN GB838368, Improvements in or relating to the production of polymers of conjugated dienes
- RAUSSELL-COLOM J. A. & SERRATOSA J.M. (1987): Reactions of Clays with Organic Substances. In NEWMAN A.C.D. [Hrsg.]: Chemistry of Clays and Clayminerals. – Mineralogical Society Monograph No. 6, Wiley-Interscience, New York.
- REED, R.L. (1962): Ion production by electron impact. Academic Press, London, 242. In: REIMER, L. & PFEFFERKORN, G. (1977): Rasterelektronenmikroskopie. - Springer Verlag, Berlin, 2. Aufl.
- RODUI, B., BALDYGA, J., MACIEJEWSKI, M., AND BAIKER, A. (1997): Influence of mass transfer on interaction between thermoanalytical and mass spectrometric curves measured in combined thermoanalyser-mass spectrometer systems. Thermochemica Acta, 295, 59-71.
- RÖMPP (1995): Chemie-Lexikon – Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag
- ROSS, M.& KAIZERMAN J. (2000): PN EP1055706 Smectite clay/organic chemical/polymer compositions useful as nanocomposites.
- SALGER, M. (1958): Mineralogische und sedimentpetrographische Untersuchungen am Kaolinprofil der Bohrung Kick Nr. 9 bei Schnaittenbach/Opf. – Geologica Bavarica Nr. 37
- SCHMIDT, P.F. (1994): Praxis der Rasterlektronenmikroskopie und Mikrobereichs-Analyse. - Expert Verlag, Renningen.
- SENNETT, P. (1992): Clays-Uses. – In: GERHARTZ W. [Hrsg.]: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> Ed. Wiley, New York, Vol. 6, 405-423.
-

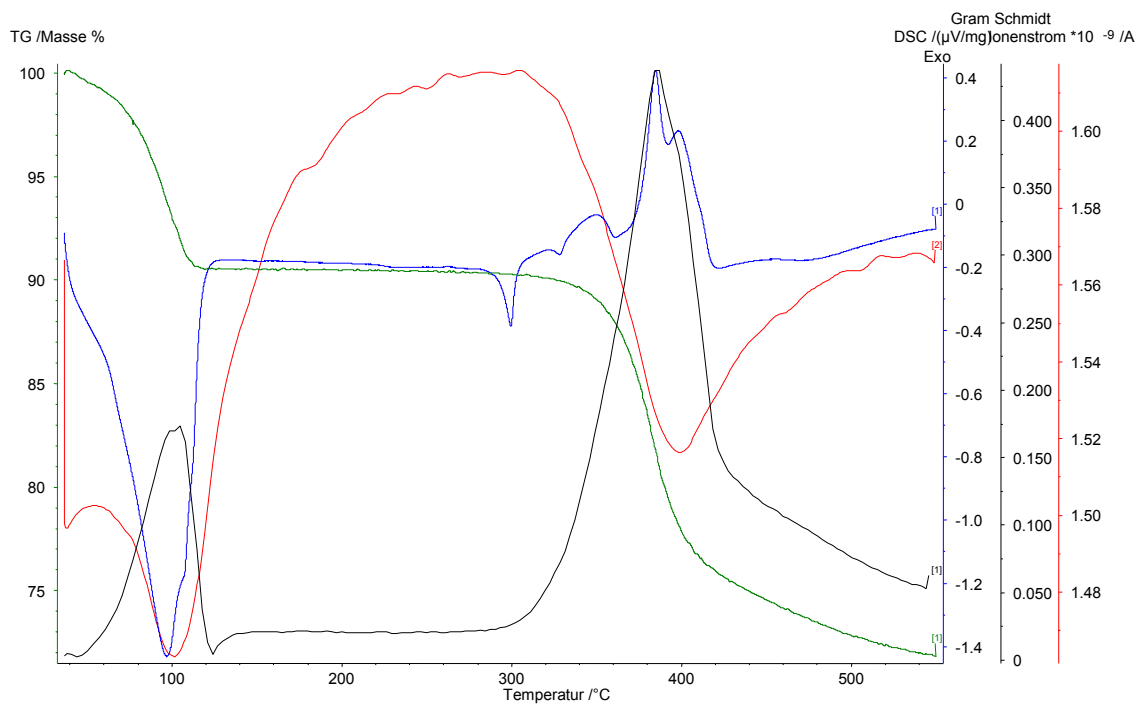
- 
- SERRATOSA J.M., HIDALGO A. & VINAS J.M. (1963): Infrared study of the OH groups in kaolin minerals - Proc. Int. Clay Conf. 1963, Stockholm, Vol. 1, 17-26. Pergamon Press. Oxford.
- SMYKATZ-KLOSS, W. (1974) Differential Thermal Analysis. Wyllie, P.J. (edt.), Minerals, Rocks and Inorganic Materials, Springer-Verlag, Berlin, 185.
- SMYKATZ-KLOSS, W. & WARNE, S. [Hrsg.](1991): Thermal Analysis in the Geosciences. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- STÖRR, M. (1983): Die Kaolinlagerstätten der Deutschen Demokratischen Republik. Akademie-Verlag, Berlin
- STÖRR, M. et al. (1991): Minerale der Crandallit-Reihe im Kaolin von Hirschau-Schnaittenbach, Oberpfalz. – Z. geol. Wiss. 19 (6), 677-683, Berlin
- TAKENAWA R., KOMORI Y., HAYASHI S., KAWAMATA J. & KURODA K. (2001): Intercalation of nitroanilines into kaolinite and second harmonic generation – Chem. Mater., 13, 3741-3746
- THOMAS J.M. (1982): Sheet Silicate Intercalates: New Agents for Unusual Chemical Conversions. – In JACOBSON A. J. [Hrsg.]: Intercalation Chemistry. Academic Press, New York.
- TUNEGA, D., HABERHAUER, G., GERBAZEK M.H. & LISCHKA H. (2002): A theoretical study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1:1 minerals. Langmuir.
- TUNNEY, J.J. & DETELLIER, C. (1994): Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite. – Clays Clay Min. 42, 552 – 560.
- TUNNEY J.J. & DETELLIER C. (1996): Aluminosilicate nanocomposite materials – Poly-ethylenglycol)-Kaolinite intercalates.- Chemistry of Materials 1996 Apr;8(4):927-935
- ÜNAL, N. (1978): Untersuchungen mit dem Röntgen-Texturgoniometer über die thermische Umwandlung von Talk und Kaolin – Dissertation RWTH Aachen
- UWINS, P.J.R., MACKINNON, I.D.R., THOMPSON, J.G., YAGO, A.J.E. (1993): Kaolinite:NMF intercalates. – Clays Clay Min. 41, 707 – 717.
- WATT, I.M. (1997): The principles and practice of electron microscopy. - University Press, Cambridge, 2. Aufl.
- WADA K. (1961): Lattice expansion of kaolinite minerals by treatment with potassium acetate. Am. Min. 46: 78.
- WEISS, A. (1961): Eine Schichteinschlussverbindung von Kaolinit mit Harnstoff. Angew. Chem. 73, 736
- WEISS, A. (1963): Das Geheimnis des chinesischen Porzellans. Angew. Chem. 75zigster Jahrgang, Nr. 16/17
- WEISS, A. (1963): PN DE 1197854 Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Kaolin und Tonen. Patenschrift.
- WEISS A. & RUSSOW J. (1963): Über die Lage der austauschbaren Kationen bei Kaolinit – Proceedings of the International Clay Conference, Stockholm 1963, Vol. 1, 203-213. Pergamon Press. Oxford
-

- 
- WEISS A. & SCHÄFFER H. (1964): Die Anordnung des Ammoniumacetat in Ammoniumacetat-kaolinit. - Int. Clay Conf. 2 (1964): 101. Pergamon Press. Oxford
- WEISS A., THIELEPAPE W., GÖRING G., RITTER W. & SCHÄFFER H. (1963): Kaolinit-Einlagerungs-Verbindungen. – Proc. Int. Clay Conf. 1963, Stockholm, Vol. 1, 287-305. Pergamon Press. Oxford.
- WEISS, A. & THIELEPAPE W. (1967): PN USP 3309211 Method of treating clay and clay produced thereby. Patentschrift.
- WEIß, J. (1991): Ionenchromatographie. – VCH (Weinheim), 475 S.
- WIDMANN, G. & RIESEN, R. (1990): Thermoanalyse. Anwendungen, Begriffe, Methoden. 3. Aufl. - Hüthig Buch Verlag Heidelberg.
- WIEWIORA A. & BRINDLEY. G. W. (1969): Potassium acetate intercalation in kaolinite and its removal: Effect of material characteristics. Proc. Inter. Clay Conf. 1969, Tokyo, Vol. 1: 723-733.
- WHITTINGHAM M.S. (1982): Intercalation Chemistry: An Introduction. In: JACOBSON A. J. [Hrsg.]: Intercalation Chemistry. Academic Press, New York.
- YARIV, S (2002): Organo-Clay Complexes.- In. YARIV, S & CROSS H.[Hrsg.]: Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel Decker Inc., New York.
- YARIV, S. & MICHAELIAN K.H. (1997): Surface acidity of clay minerals. Industrial examples. Schriftenreihe Angew. Geowiss., 1: 181-190
- YARIV, S. & MICHAELIAN K.H. (2002): Structure and Surface Acidity of Clay Minerals.- In: YARIV, S & CROSS H.[Hrsg.]: Organo-Clay Complexes and Interactions. Marcel Decker Inc., New York.

## 10. Anhang

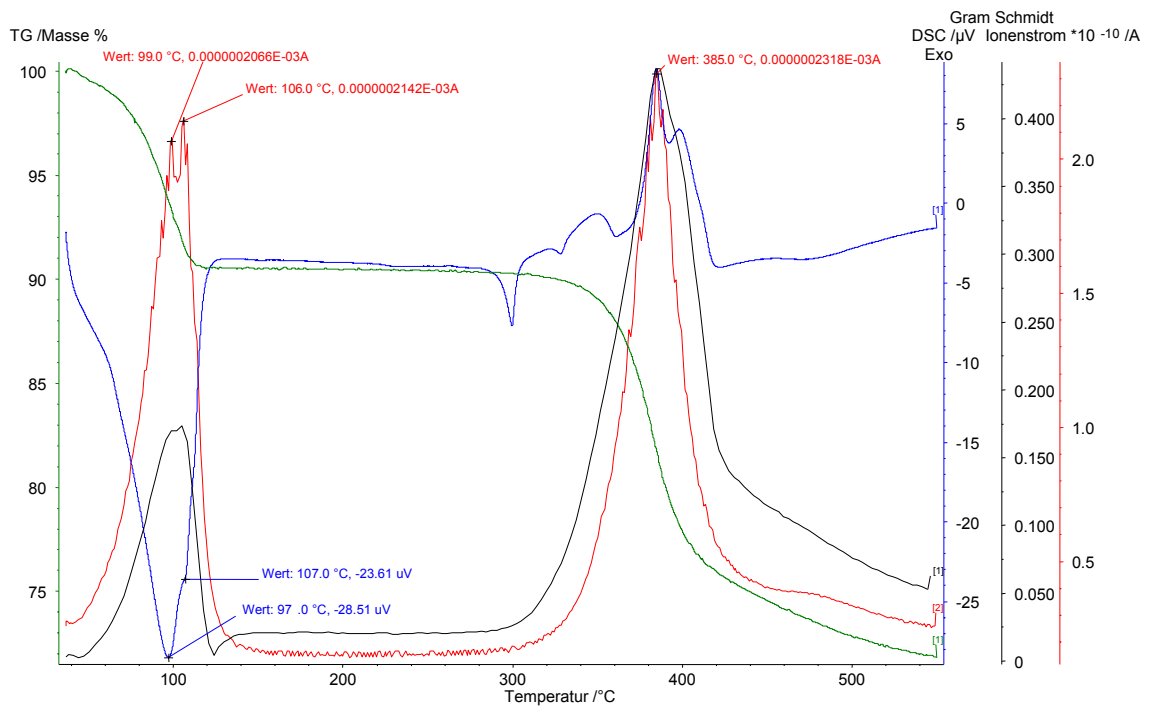


Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 15 [g/mol]

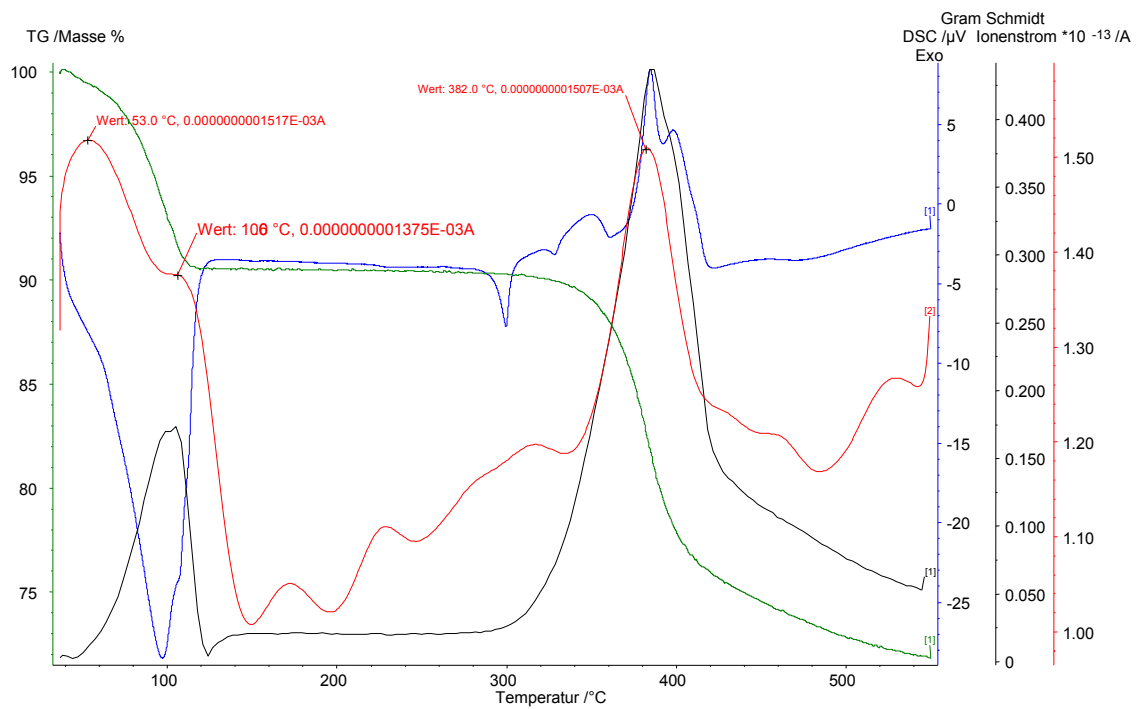


Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 16 [g/mol]

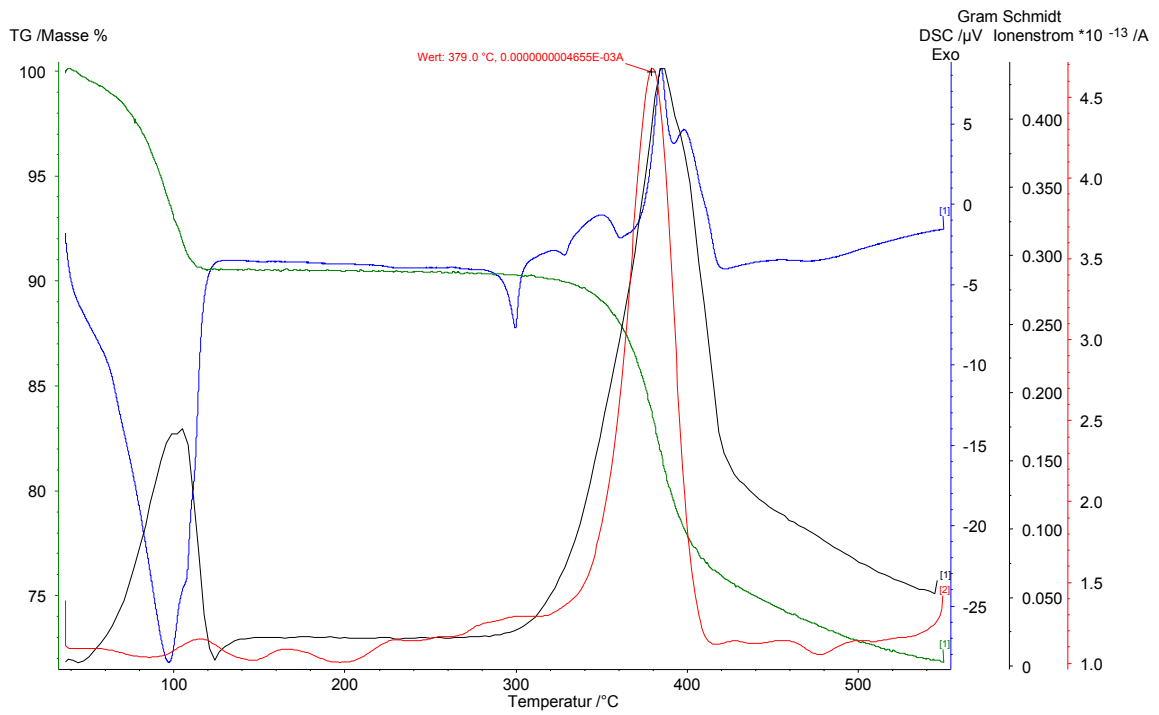




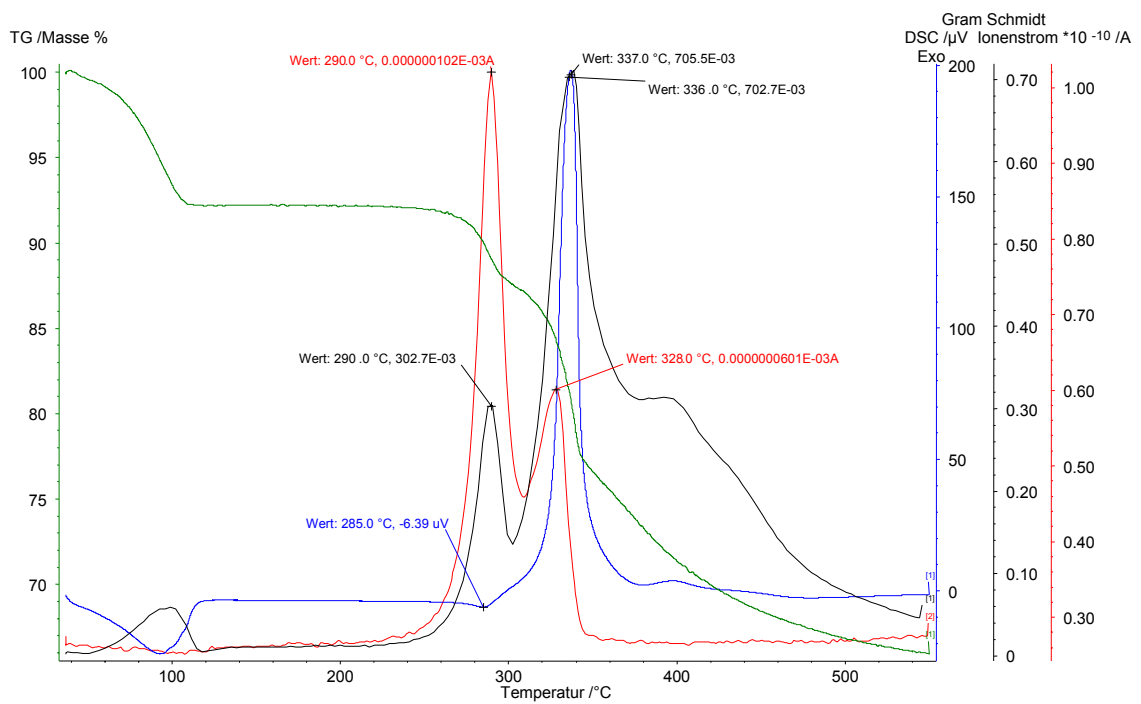
Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 18 [g/mol]



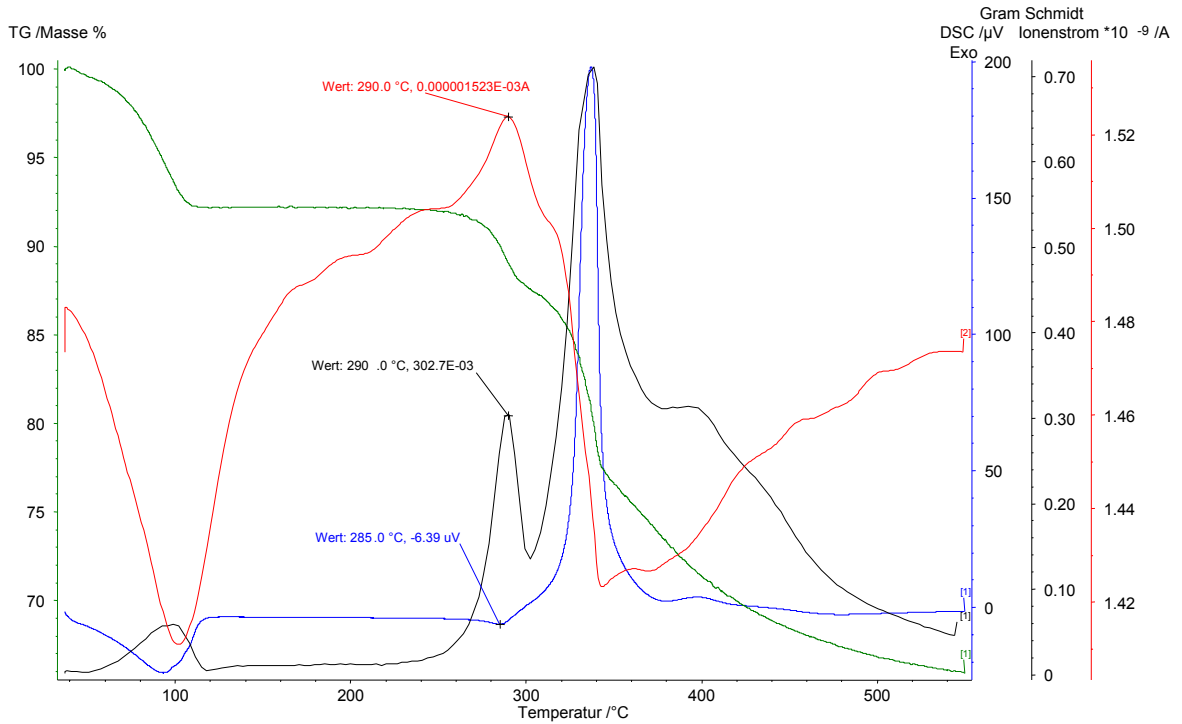
Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 59 [g/mol]



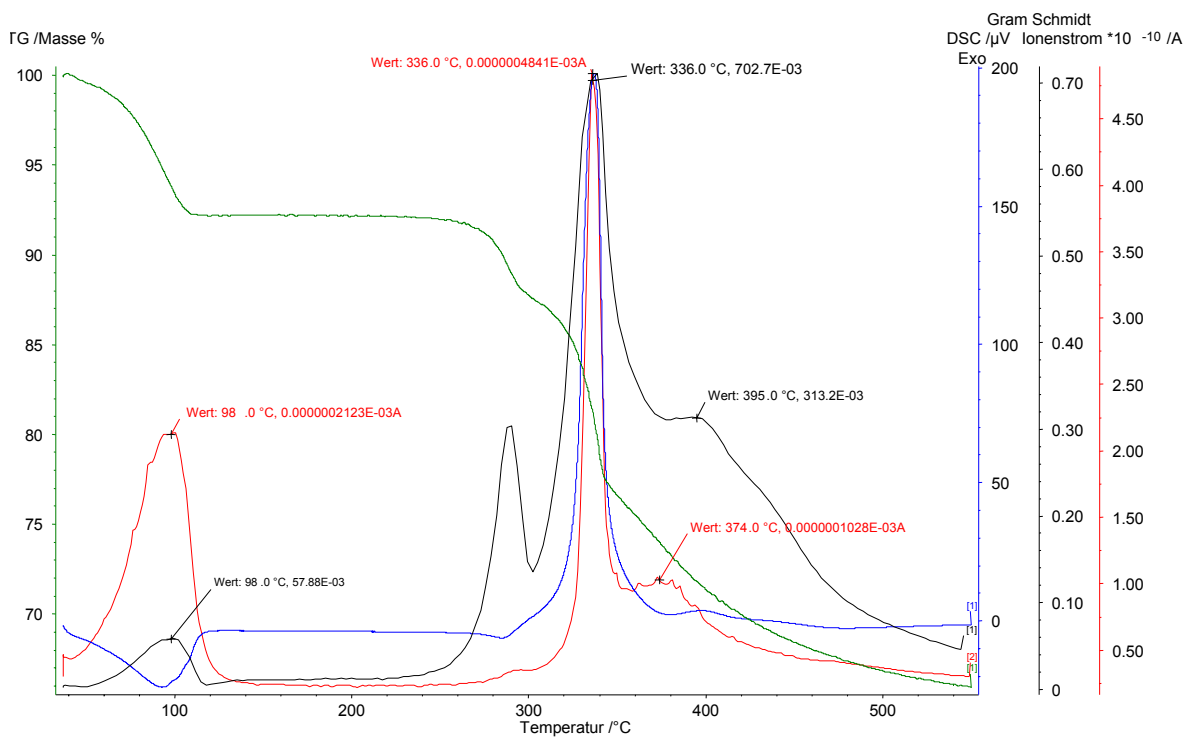
Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 60 [g/mol]



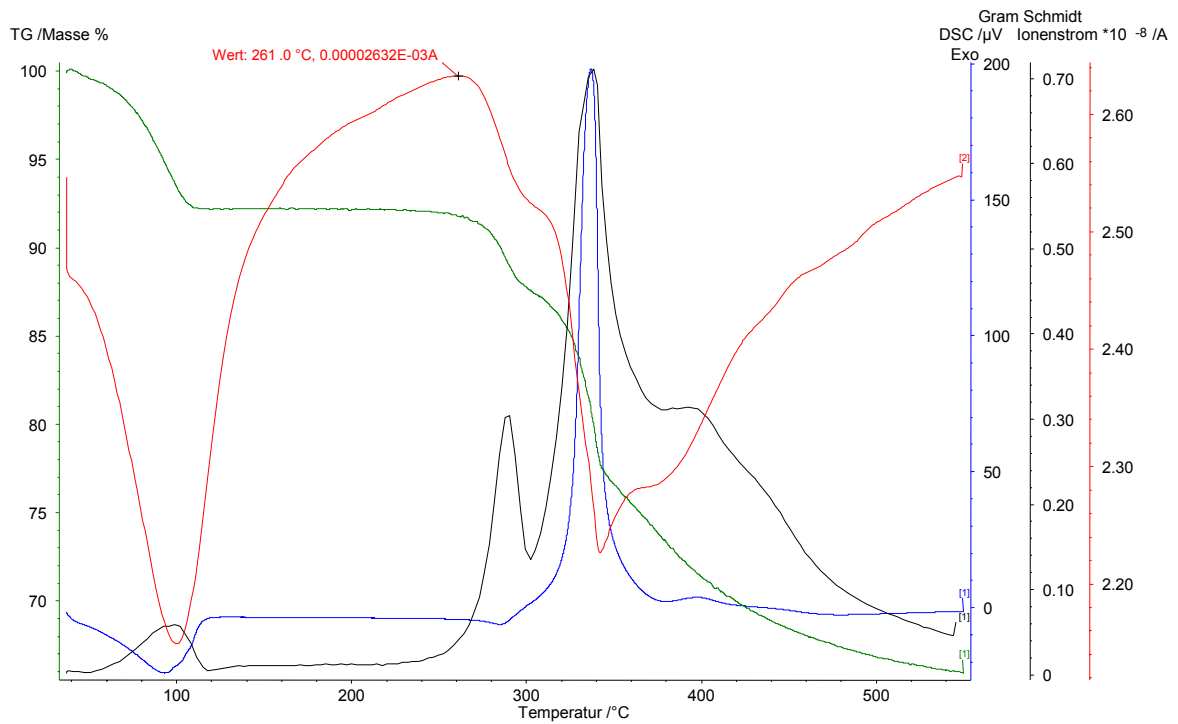
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 15 [g/mol]



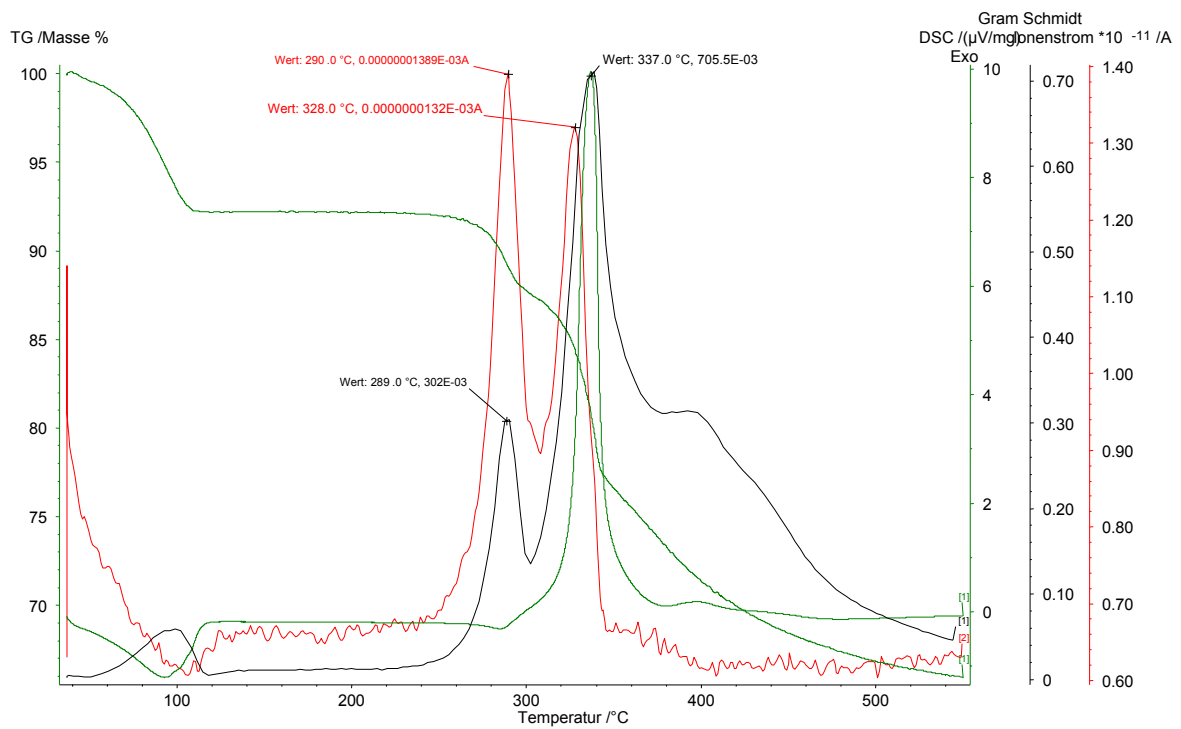
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 16 [g/mol]



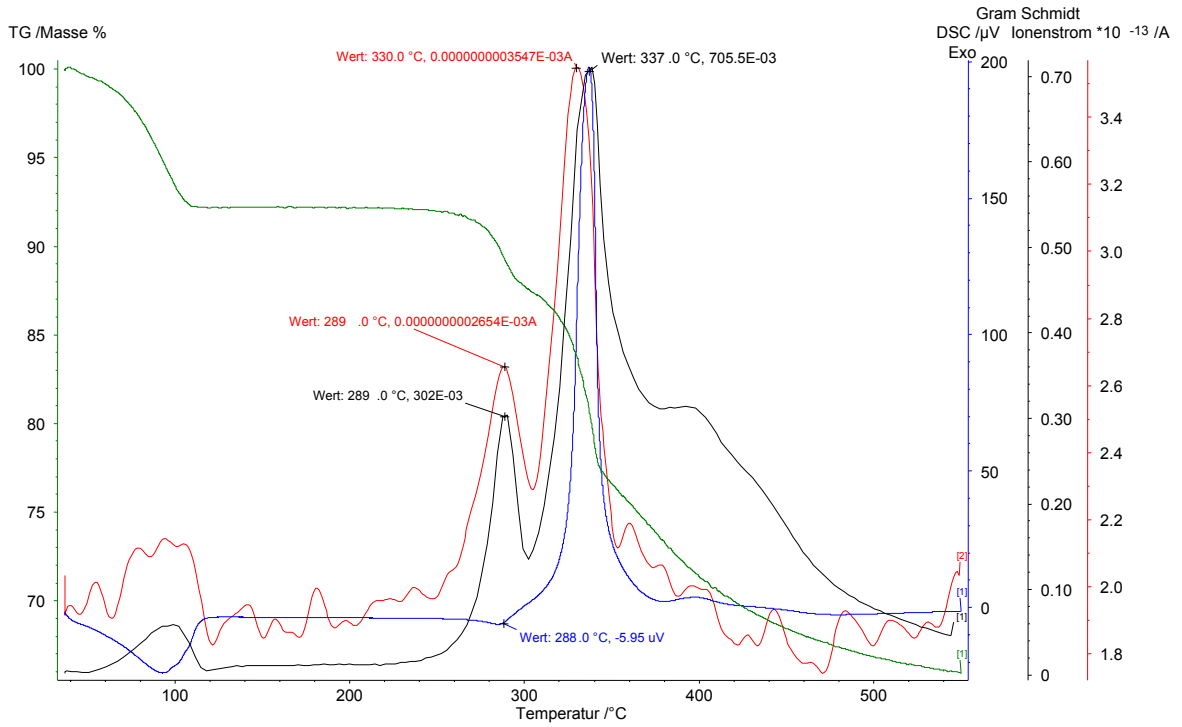
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 18 [g/mol]



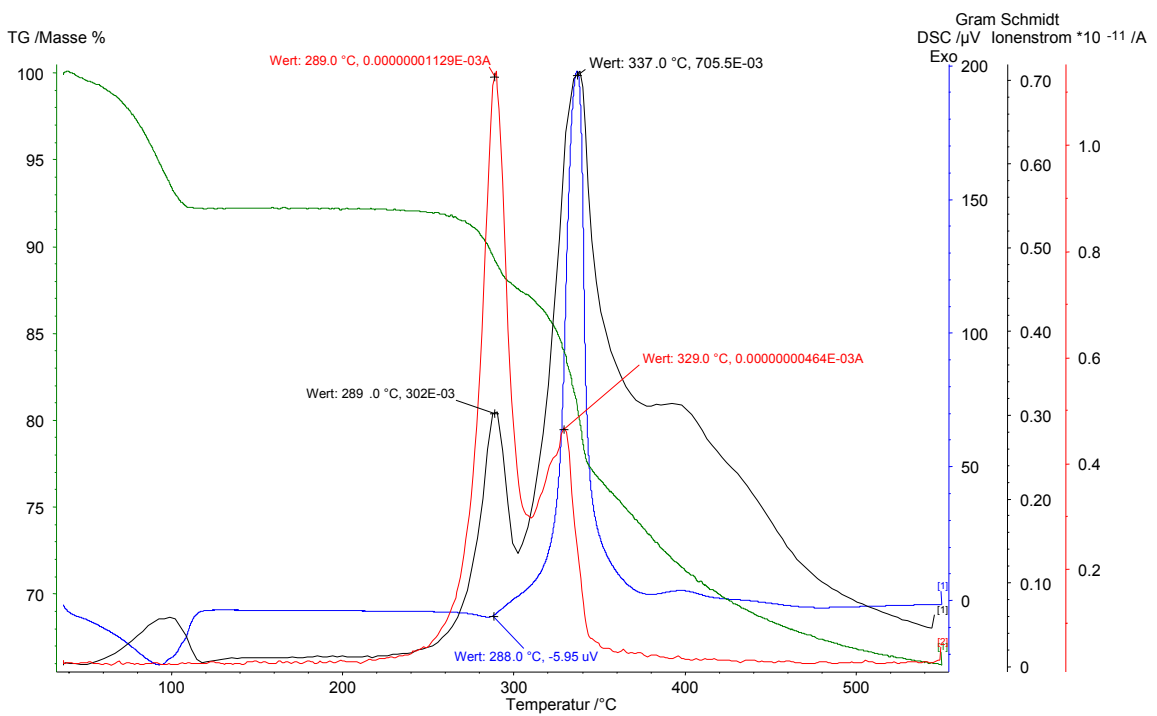
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 28 [g/mol]



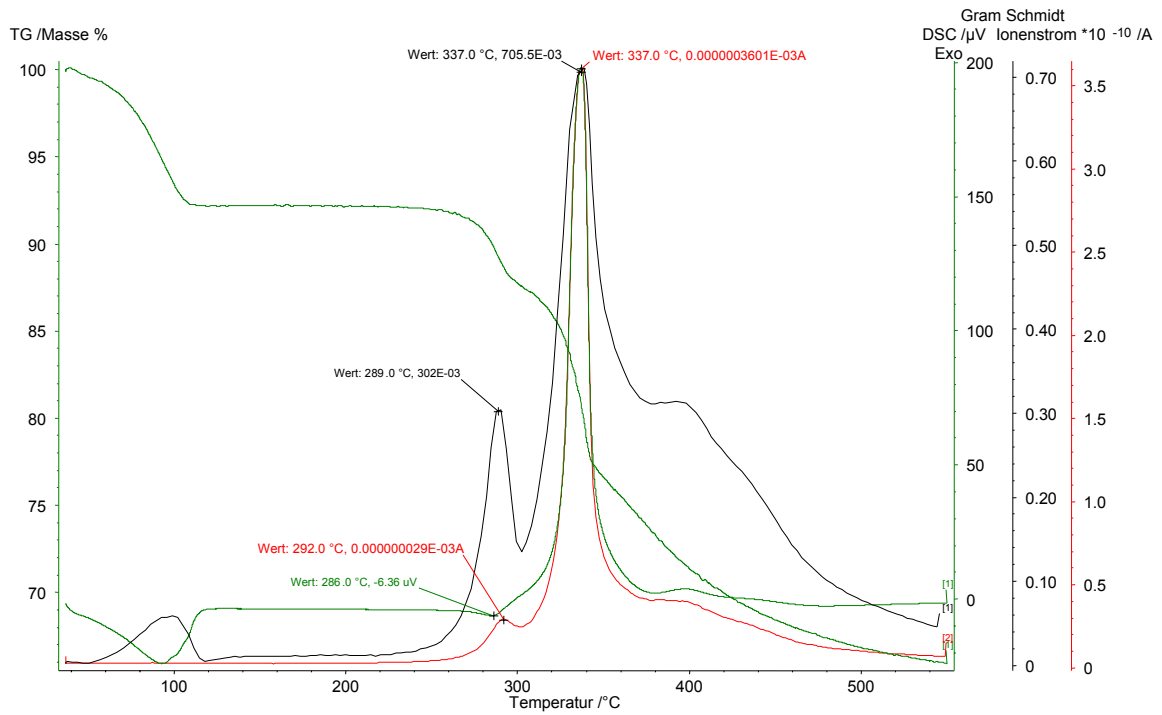
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 30 [g/mol]



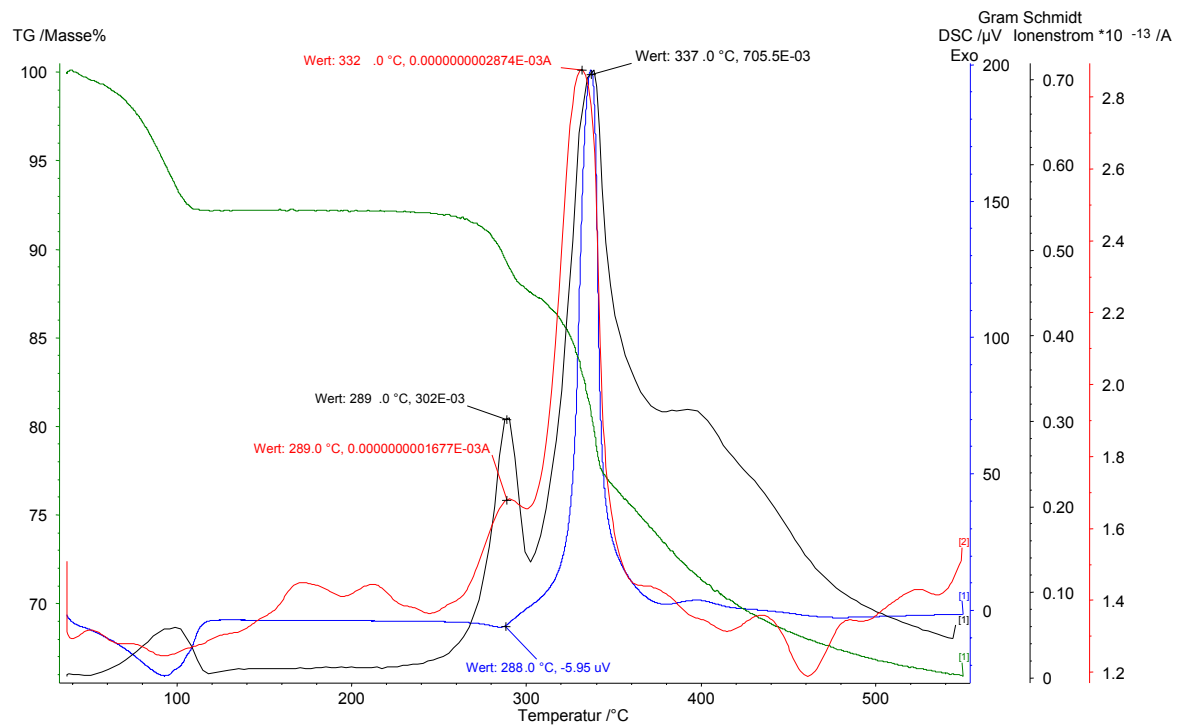
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 36 [g/mol]



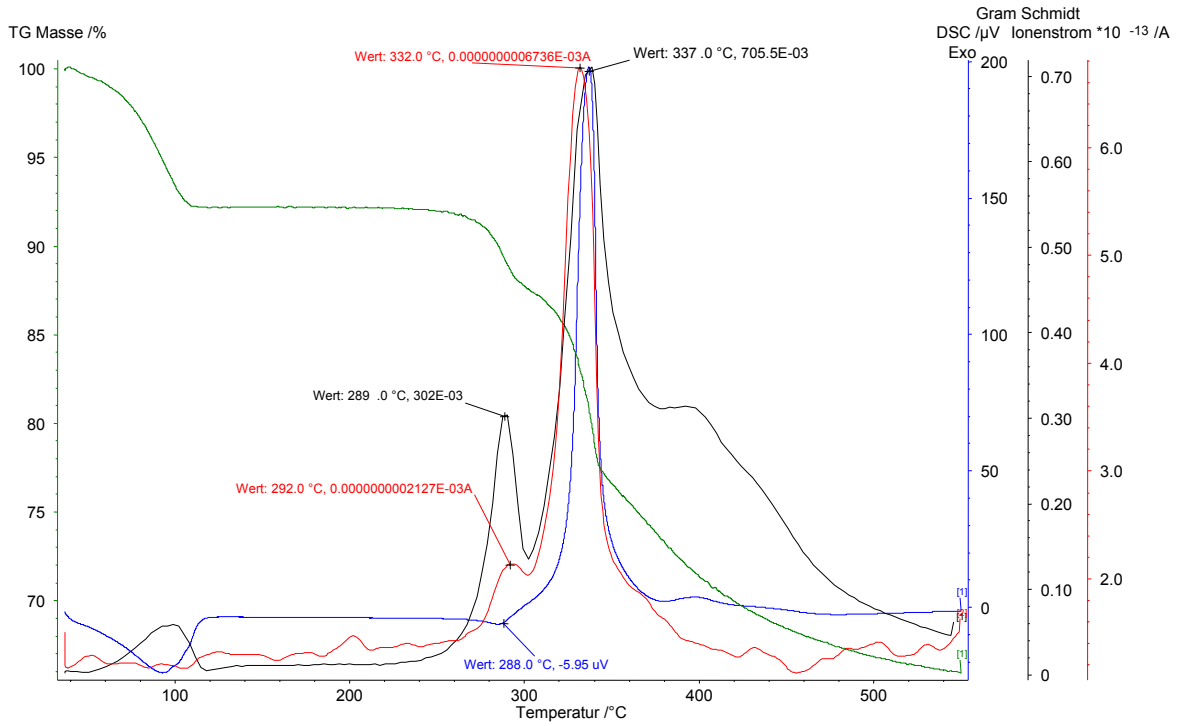
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 42 [g/mol]



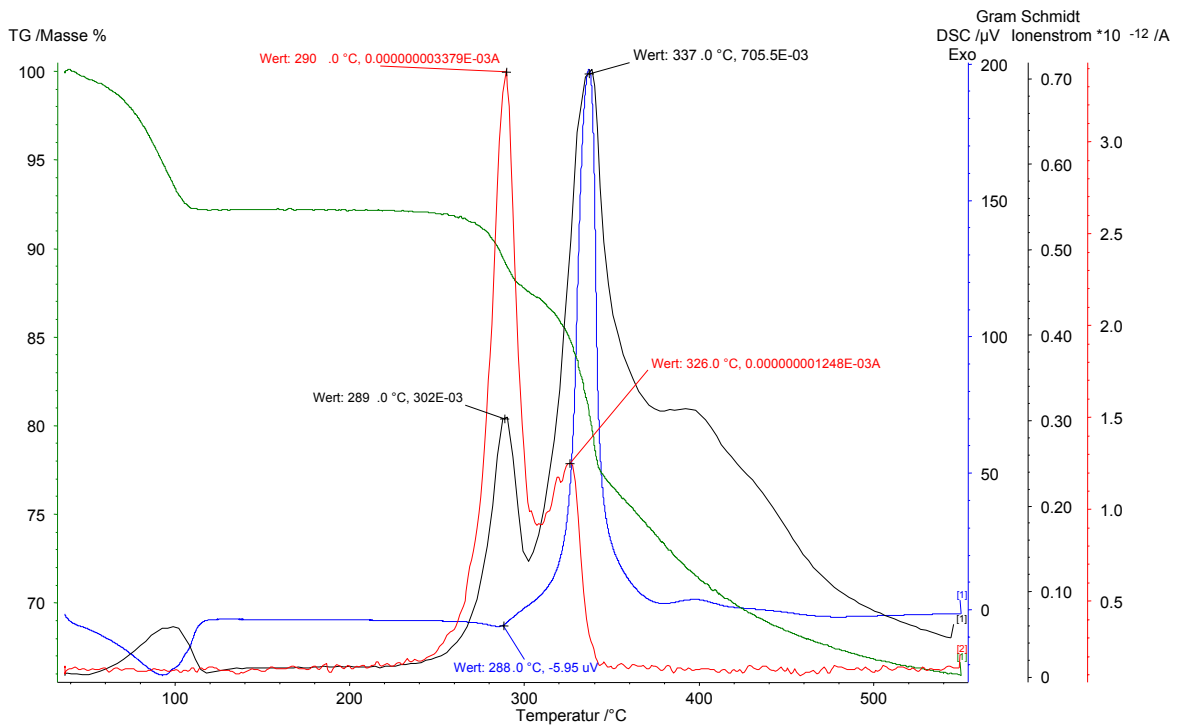
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 44 [g/mol]



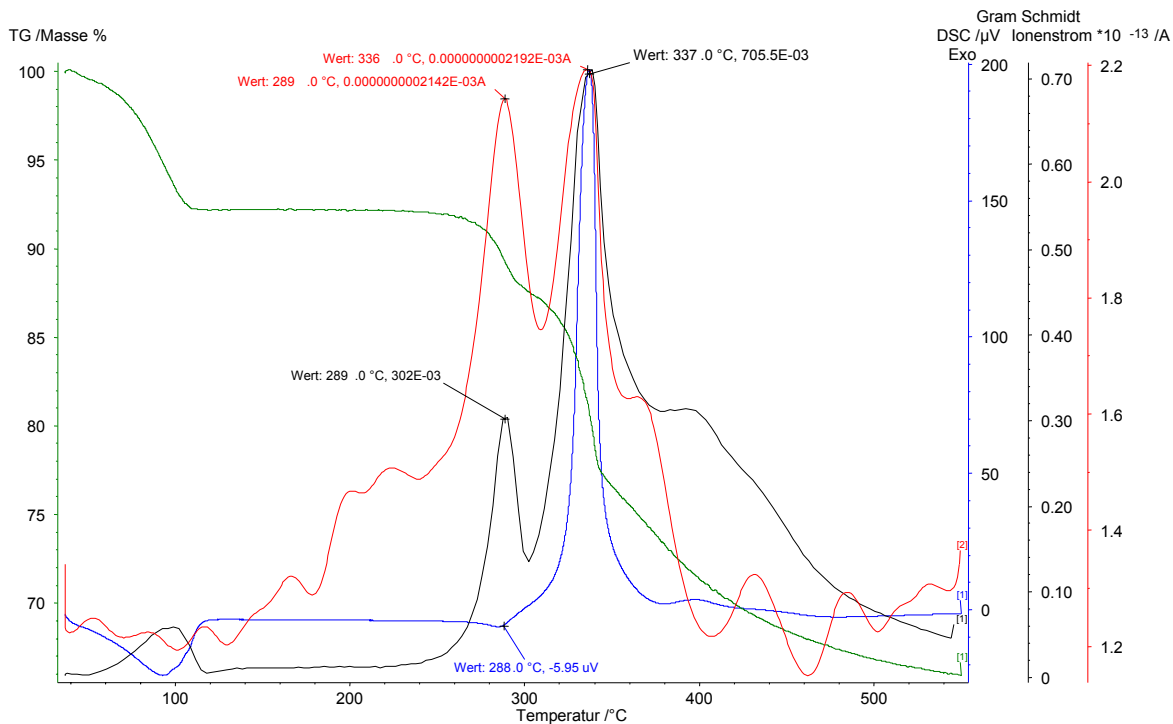
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 51 [g/mol]



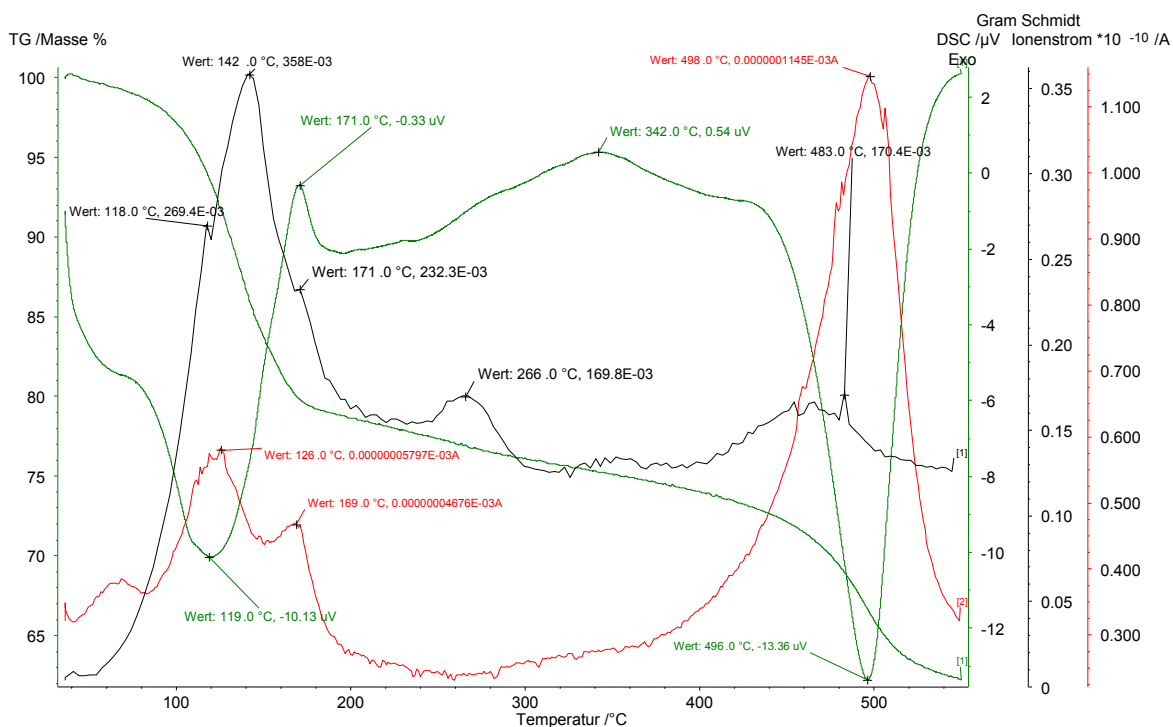
Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 58 [g/mol]



Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 59 [g/mol]

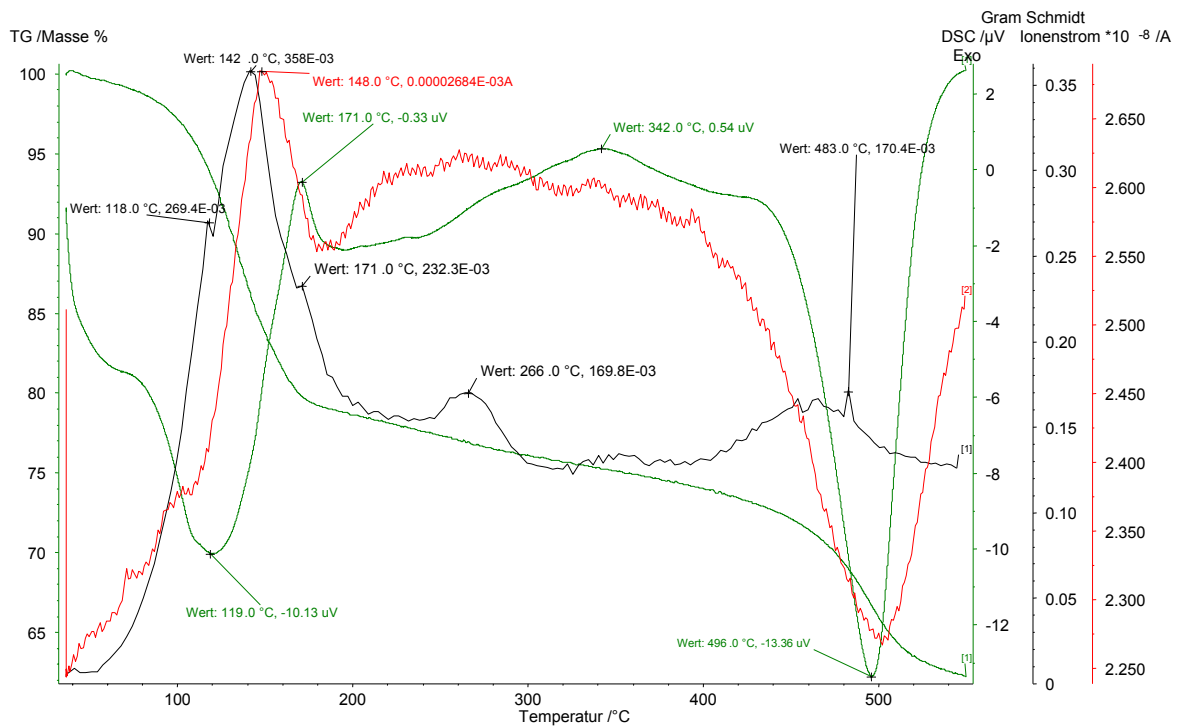


Aceton behandelter Kaliumacetat-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 60 [g/mol]

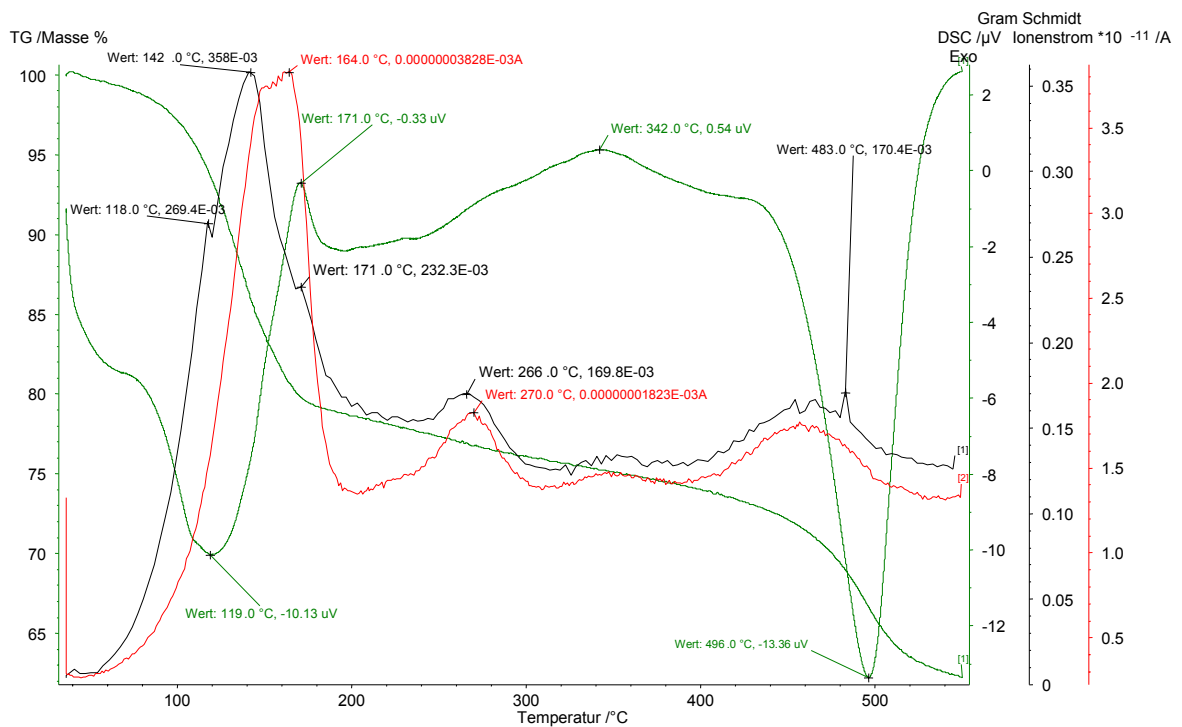


BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 18 [g/mol]

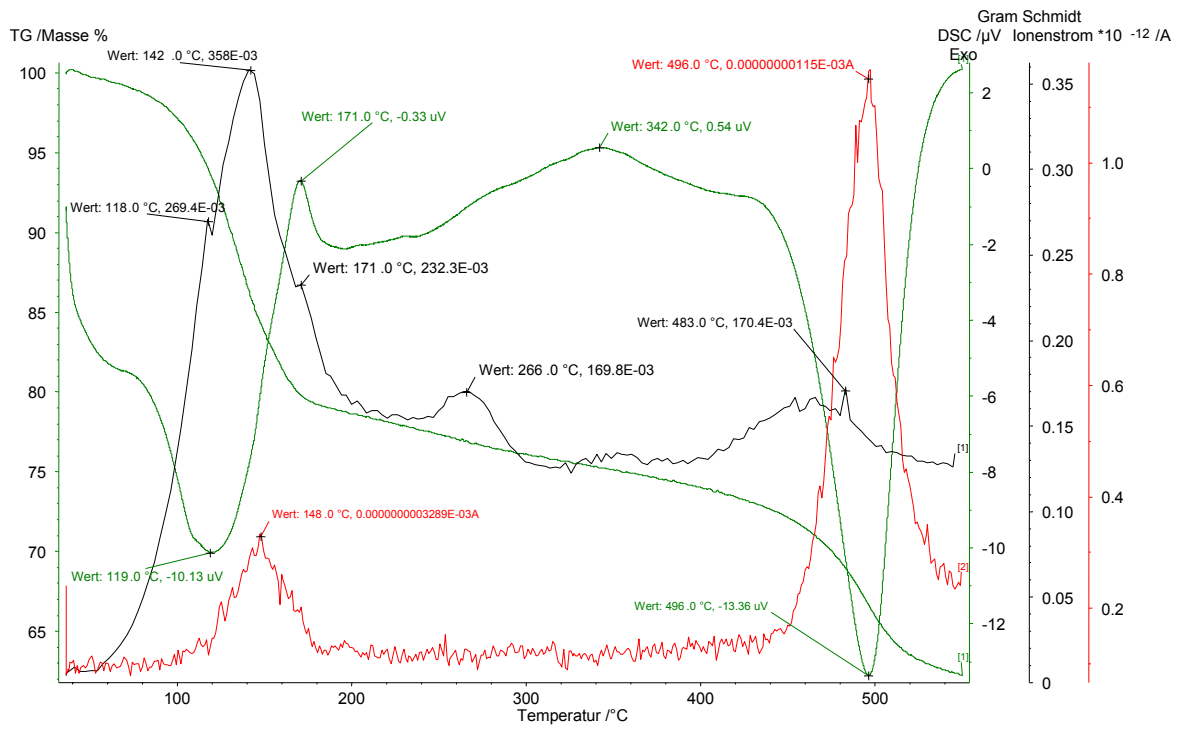




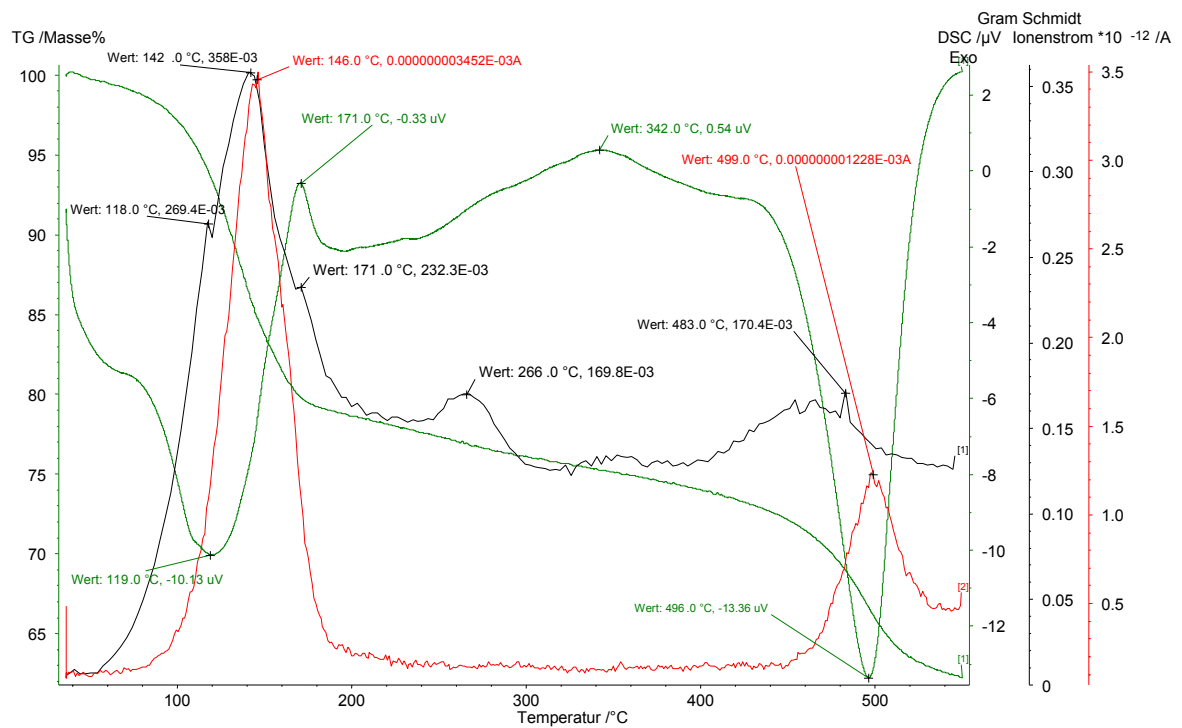
BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 28 [g/mol]



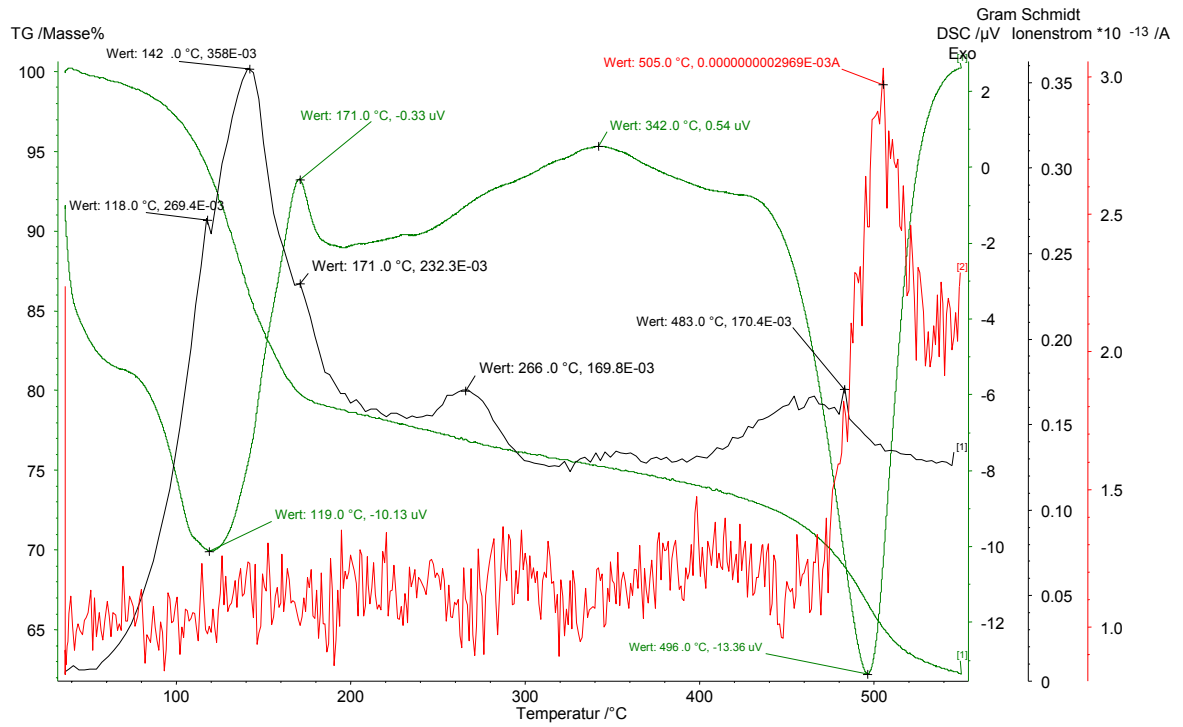
BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 44 [g/mol]



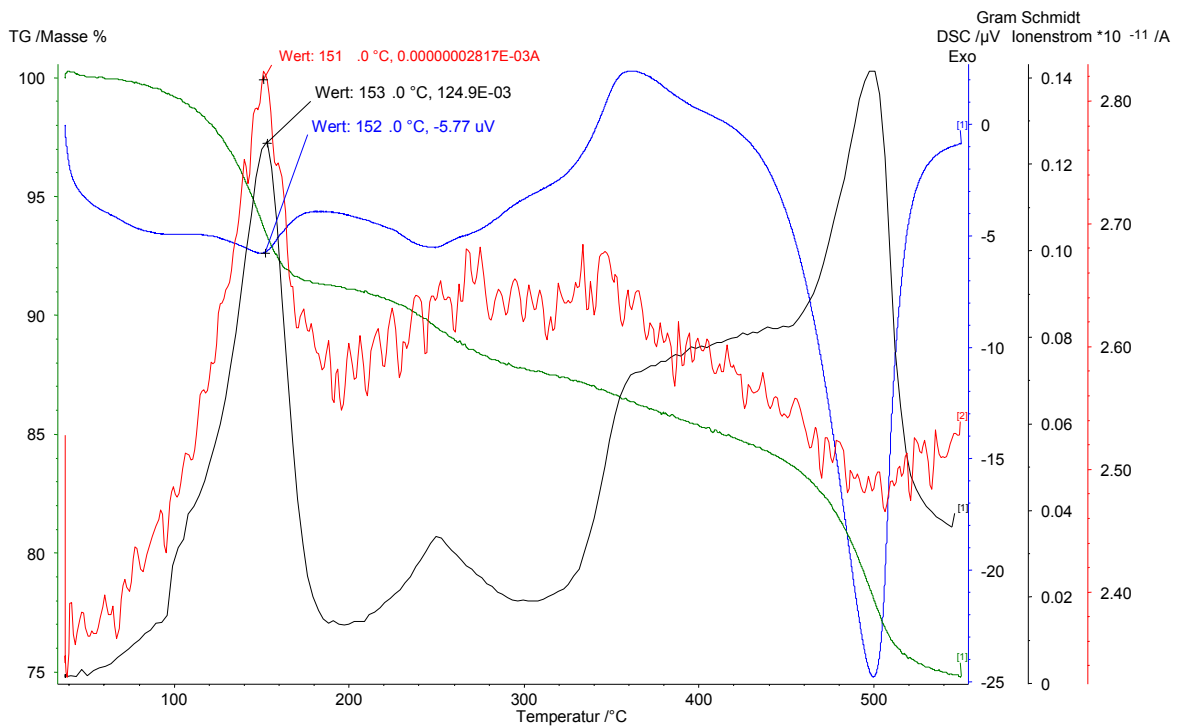
BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 80 [g/mol]



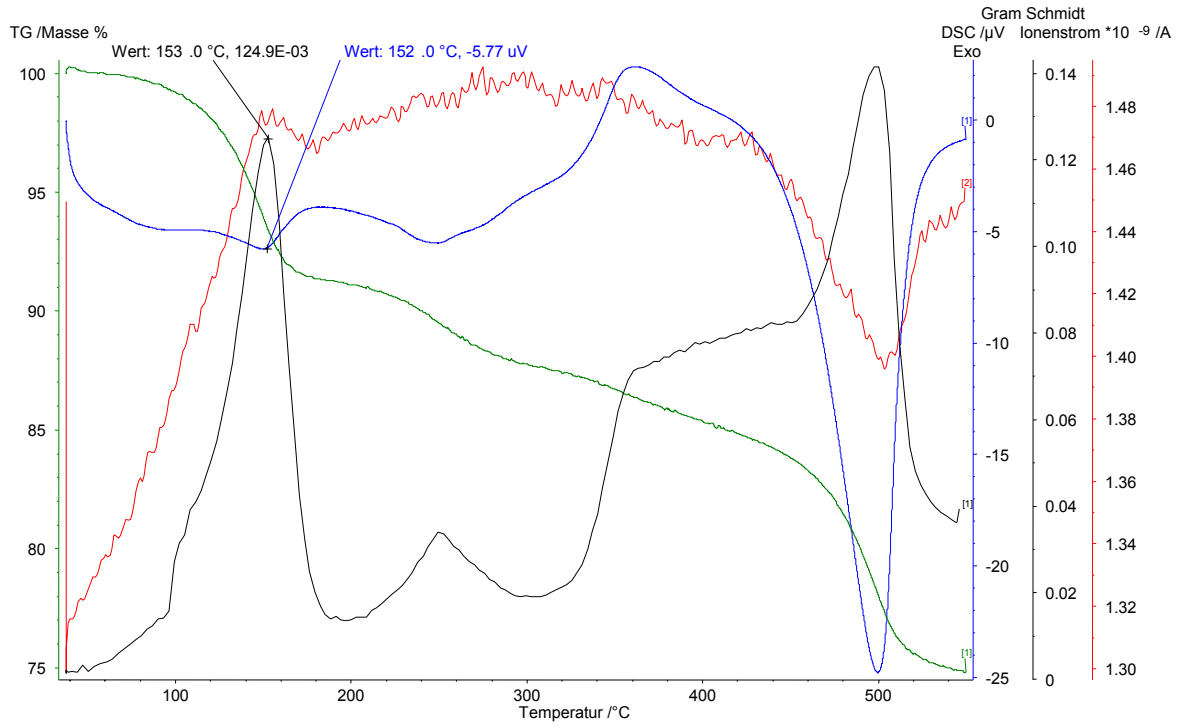
BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 81 [g/mol]



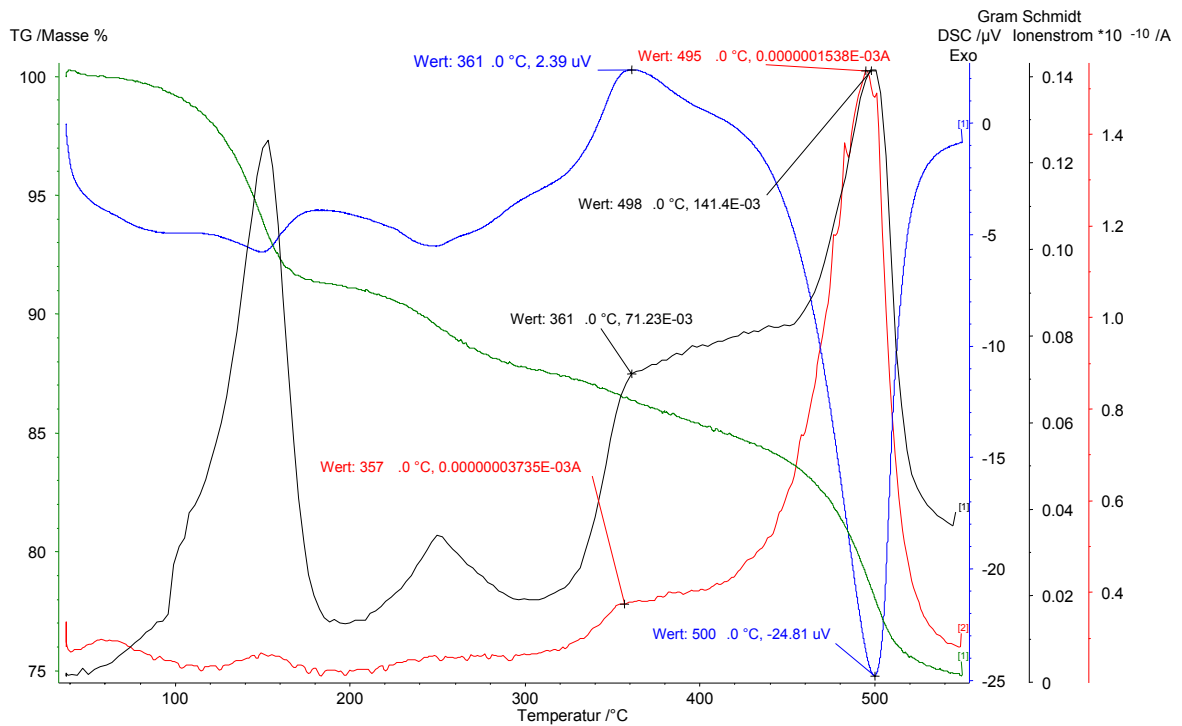
BMA-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 160 [g/mol]



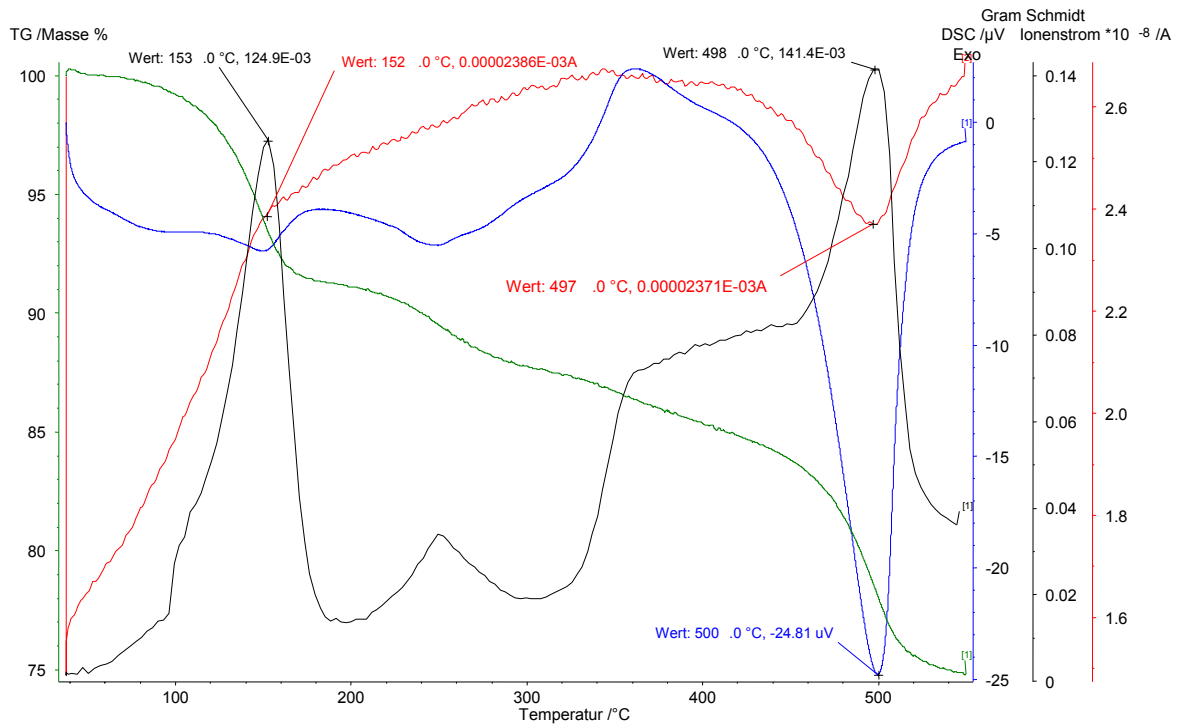
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 15 [g/mol]



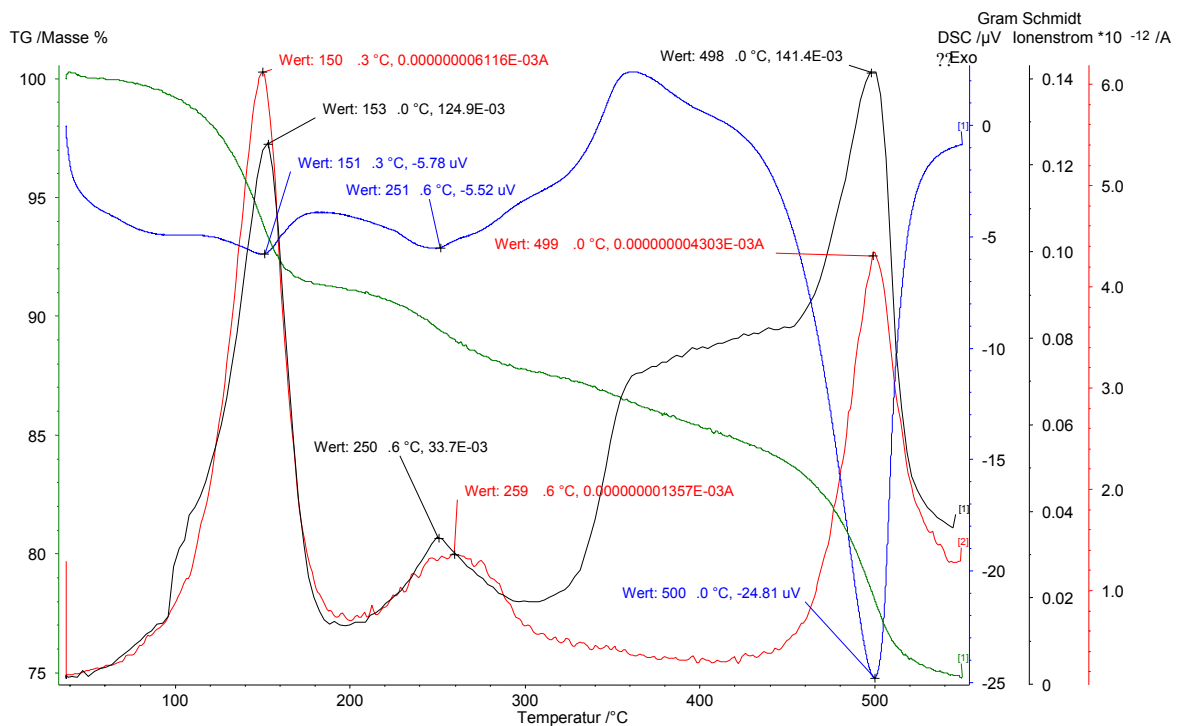
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 16 [g/mol]



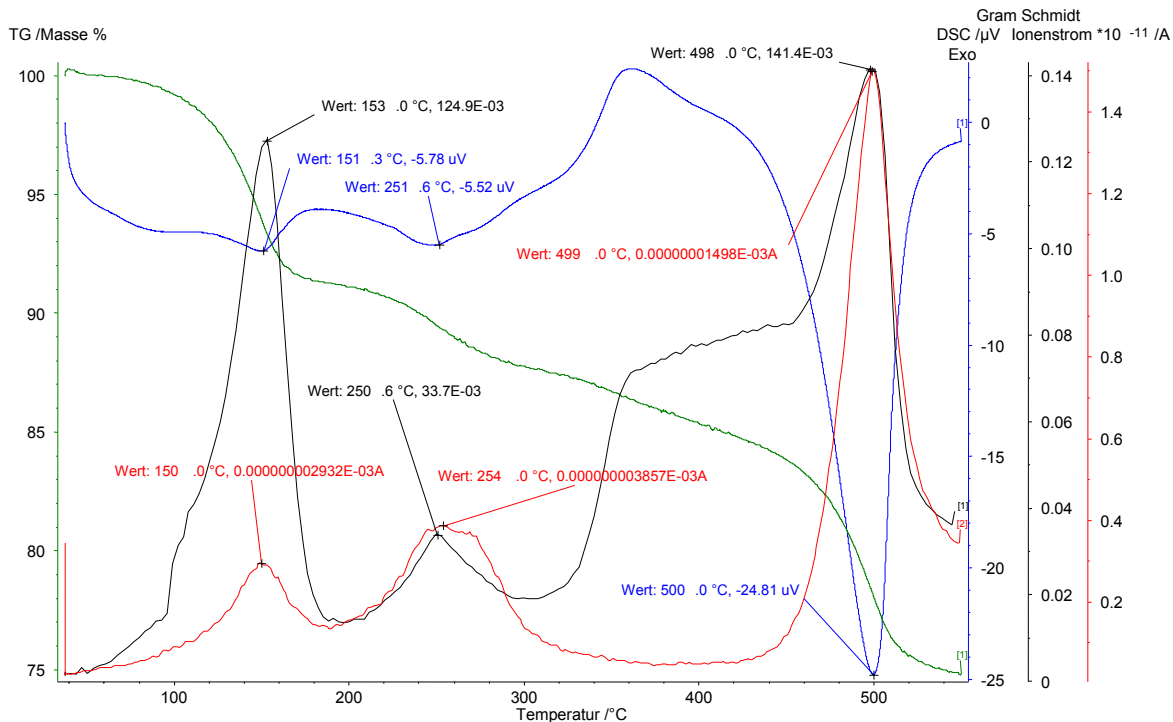
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 18 [g/mol]



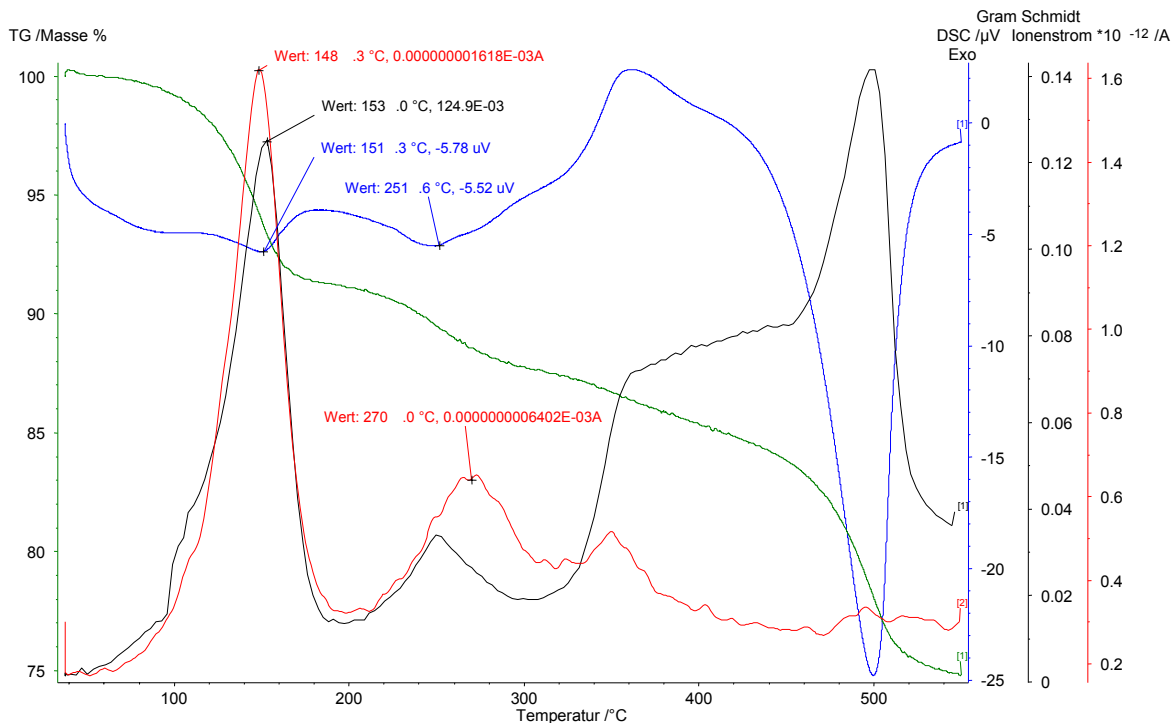
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 28 [g/mol]



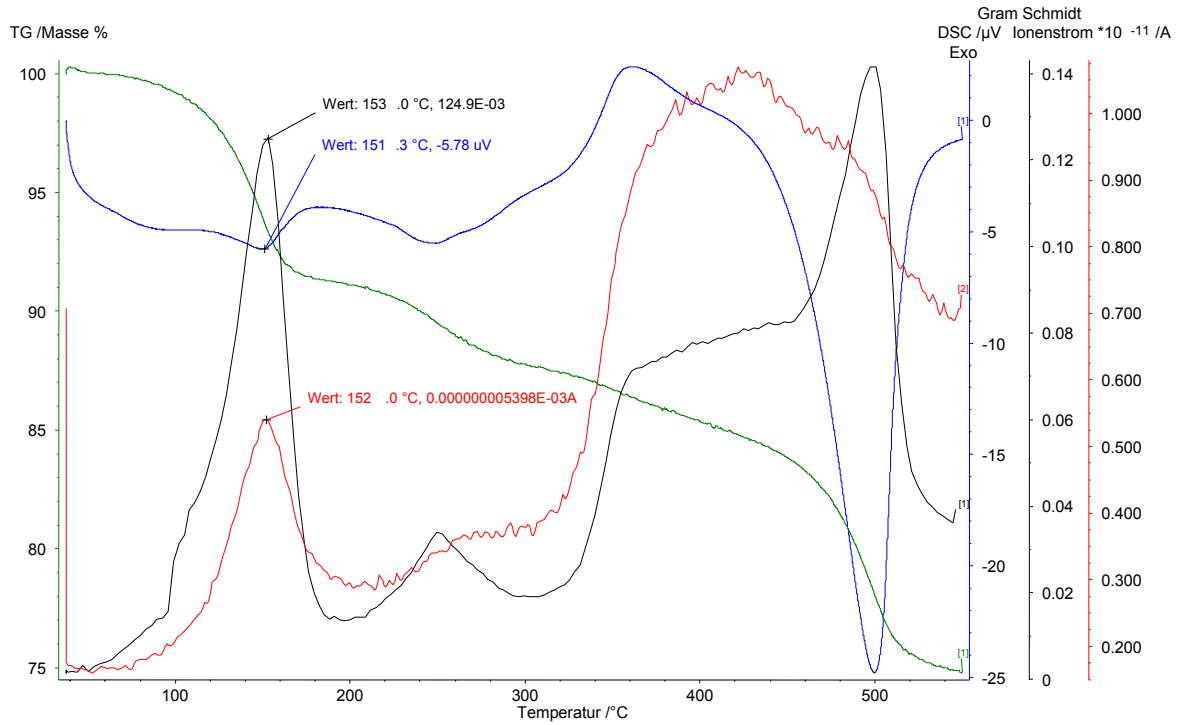
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 35 [g/mol]



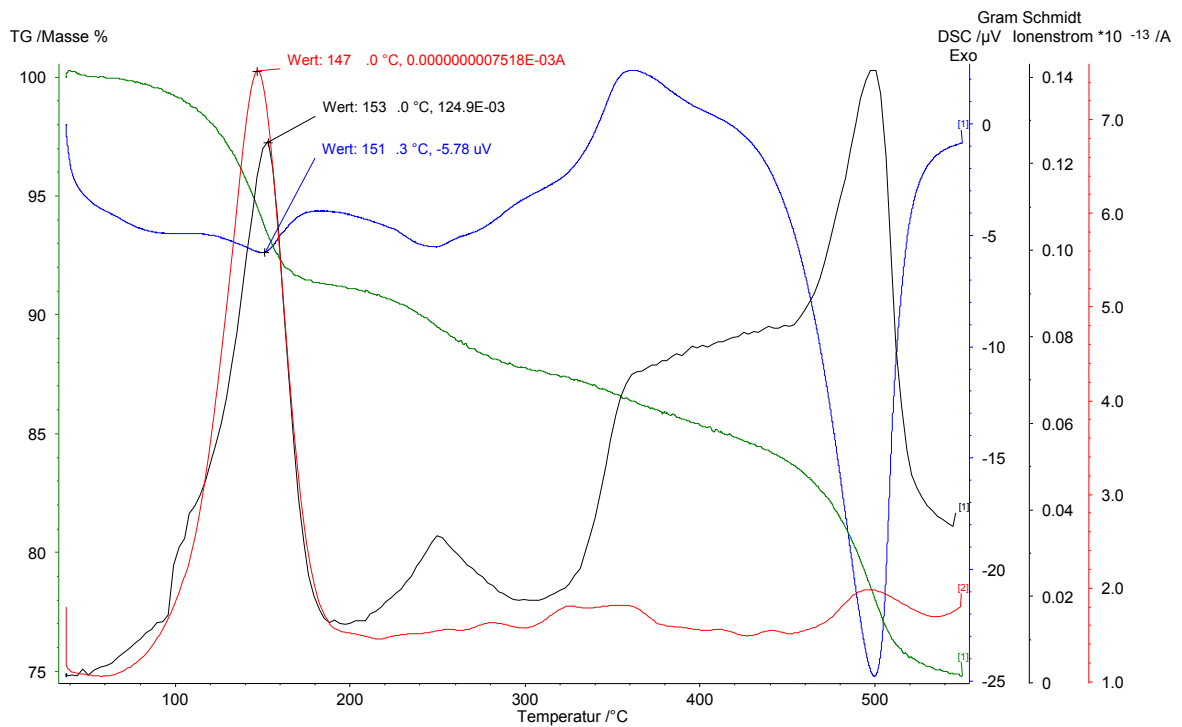
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 36 [g/mol]



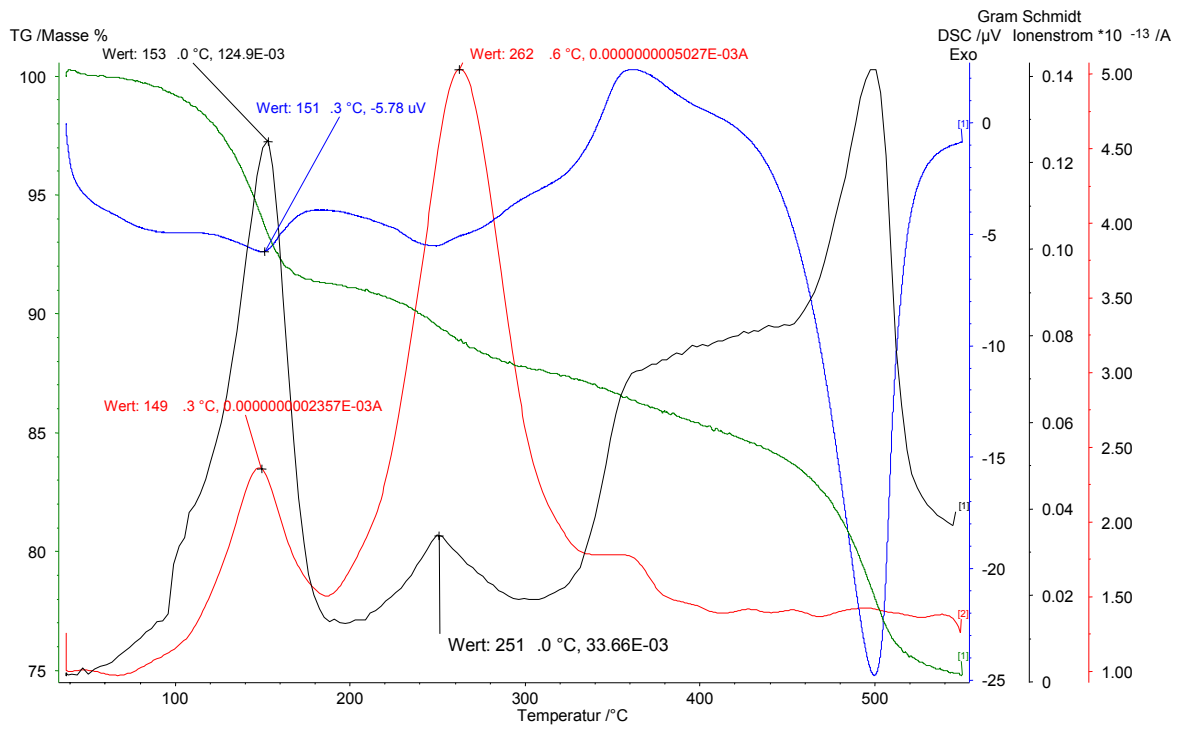
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 42 [g/mol]



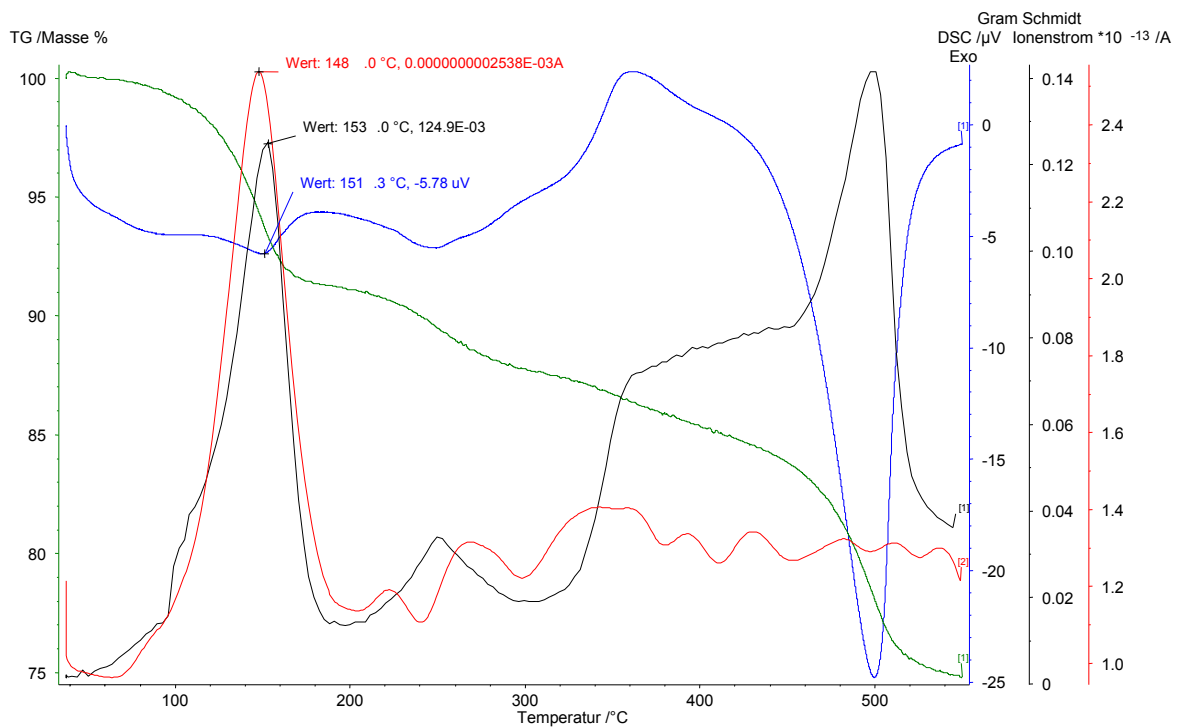
3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 44 [g/mol]



3CPSC Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 51 [g/mol]

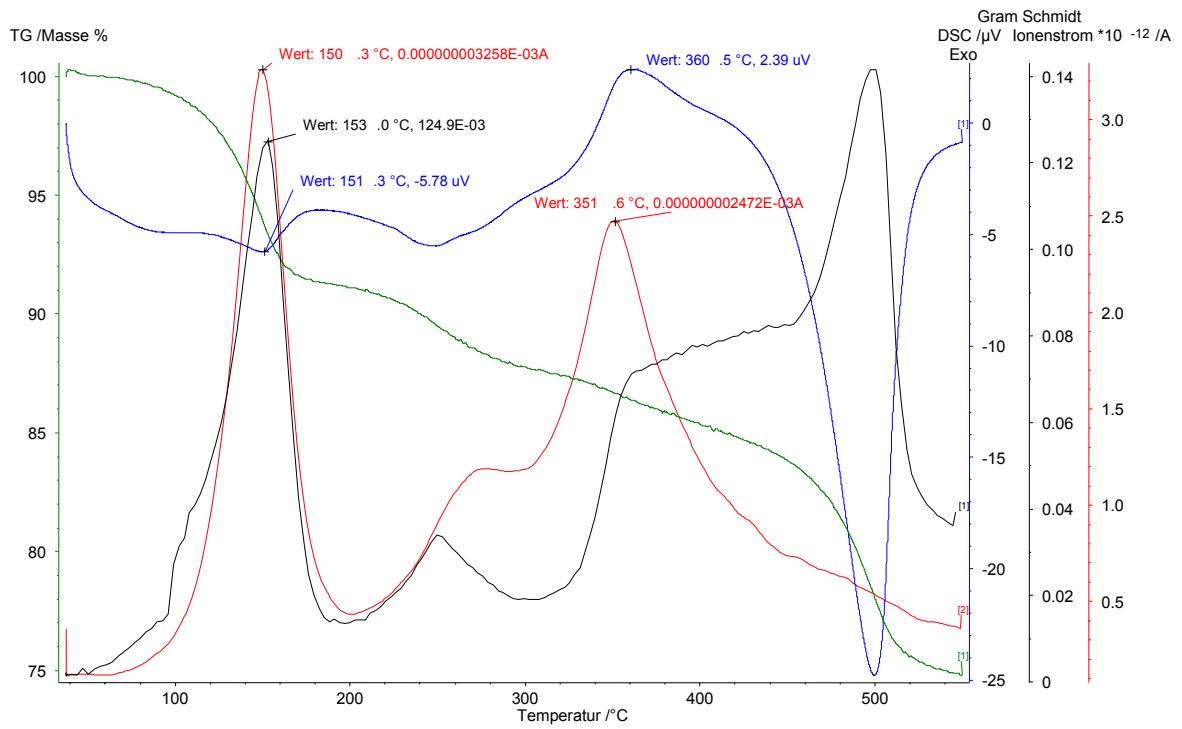


3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 58 [g/mol]

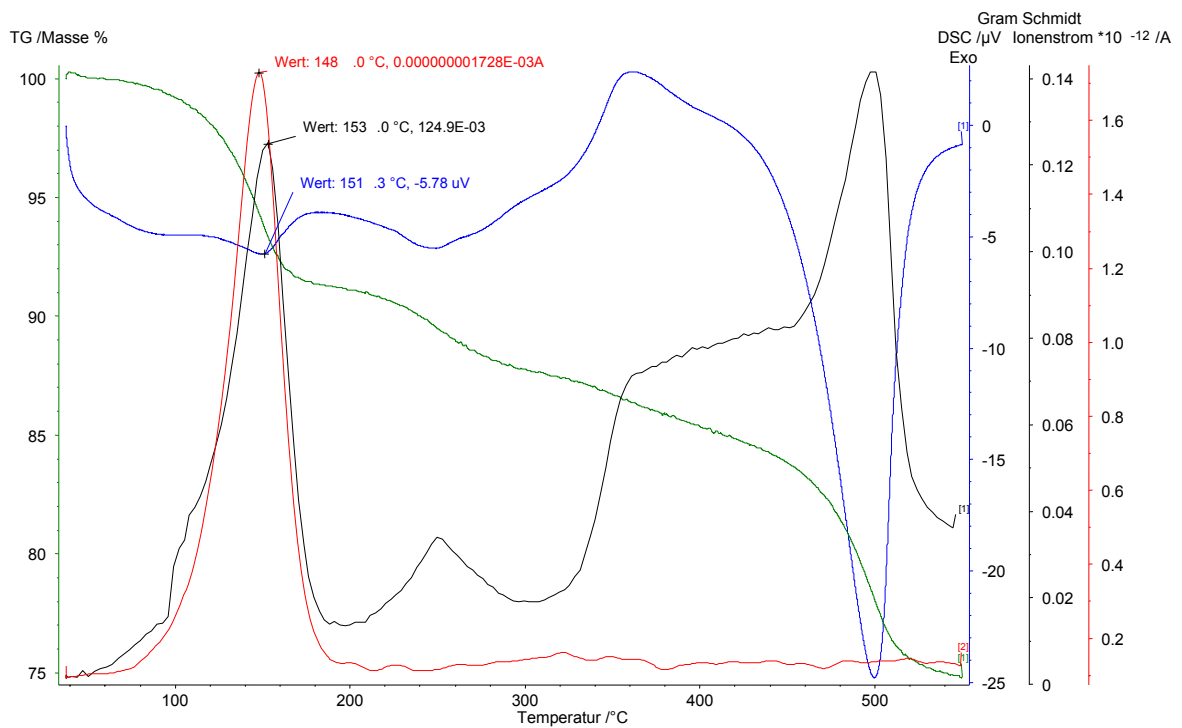


3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 62 [g/mol]





3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 64 [g/mol]



3CPSC-Kaolinit mit QMS-Signal für Masse 76 [g/mol]