

**Das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen  
unter dem Einfluß ionisch modifizierter  
Polyethylenglycole**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
**Sönke Ziesmer**

Kiel 2002

Referent/in:.....

Korreferent/in:.....

Tag der mündlichen Prüfung.....

Zum Druck genehmigt: Kiel, den.....

Der Dekan

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Material und Methoden</b> .....	<b>3</b>
	2.1 Material.....	3
	2.1.1 Aufbereitung der Bentonite.....	3
	2.1.2 Darstellung der Polyethylenglycole.....	5
	2.1.2.1 Bromderivate.....	5
	2.1.2.2 Trimethylammoniumderivate.....	6
	2.1.2.3 Hexadecyl dimethylammoniumderivate.....	7
	2.1.2.4 Trimethylammonium hexyldimethylammoniumderivate...8	
	2.1.2.5 der Sulfonatderivate.....	9
	2.1.2.6 Bestimmung des Substitutionsgrades.....	10
	2.2 Methoden.....	12
	2.2.1 Adsorption und Desorption.....	12
	2.2.2 Elektrophoretische Mobilität.....	12
	2.2.3 Röntgenographische Untersuchungen.....	13
	2.2.4 Rheologie.....	14
	2.2.4.1 Fließkurven.....	14
	2.2.4.2 Kriechversuche.....	17
	2.2.4.3 Experimentelles.....	18
<b>3</b>	<b>Adsorption</b> .....	<b>21</b>
	3.1 Einführung.....	21
	3.2 Ergebnisse.....	23
	3.2.1 Adsorptionsisothermen von PEG an Natriummontmorillonit.....	23
	3.2.2 Adsorptionsisothermen von PEG an Calciummontmorillonit.....	27
	3.2.3 Kationenaustausch beim Natriummontmorillonit.....	30
	3.2.4 Kationenaustausch beim Calciummontmorillonit.....	32
	3.3 Diskussion.....	34

<b>4</b>	<b>Röntgenographische Untersuchungen</b> .....	41
	4.1 Einführung.....	41
	4.2 Ergebnisse.....	42
	4.2.1 Schichtabstände: Natriummontmorillonit und PEG.....	42
	4.2.2 Schichtabstände: Calciummontmorillonit und PEG.....	45
	4.3 Diskussion.....	48
<b>5</b>	<b>Rheologische Untersuchungen</b> .....	52
	5.1 Einführung.....	52
	5.2 Ergebnisse.....	56
	5.2.1 Fließeigenschaften der Natriummontmorillonitdispersionen.....	56
	5.2.1.1 Natriummontmorillonitdispersionen und Natriumchlorid.....	56
	5.2.1.2 Natriummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG.....	58
	5.2.1.3 Natriummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG.....	64
	5.2.1.4 Natriummontmorillonitdispersionen und THA-PEG.....	71
	5.2.1.5 Natriummontmorillonitdispersionen und S-PEG.....	76
	5.2.2 Fließeigenschaften der Calciummontmorillonitdispersionen.....	81
	5.2.2.1 Calciummontmorillonitdispersionen und Natriumchlorid.....	81
	5.2.2.2 Calciummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG.....	82
	5.2.2.3 Calciummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG.....	88
	5.2.2.4 Calciummontmorillonitdispersionen und THA-PEG.....	92
	5.2.2.5 Calciummontmorillonitdispersionen und S-PEG.....	99
	5.2.3 Zustandsdiagramme von Montmorillonitdispersionen.....	106
	5.2.3.1 Zustandsdiagramm für Natriummontmorillonit mit Natriumchlorid.....	109
	5.2.3.2 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit TMA-PEG.....	110
	5.2.3.3 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit HDA-PEG.....	112
	5.2.3.4 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit THA-PEG.....	115
	5.2.3.5 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit S-PEG.....	118

5.2.3.6	Zustandsdiagramm für Calciummontmorillonit mit Natriumchlorid.....	120
5.2.3.7	Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit TMA-PEG.....	121
5.2.3.8	Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit HDA-PEG.....	123
5.2.3.9	Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit THA-PEG.....	126
5.2.3.10	Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit S-PEG.....	128
5.2.4	Salzeinfluß.....	131
5.2.4.1	Polymerhaltige Natriummontmorillonitdispersionen mit Natriumchlorid.....	131
5.2.4.2	Polymerhaltige Calciummontmorillonitdispersionen mit Natriumchlorid.....	138
5.3	Diskussion.....	141
<b>6</b>	<b>Elektrophoretische Mobilität.....</b>	<b>149</b>
6.1	Ergebnisse.....	149
6.1.1	Natriummontmorillonitdispersionen und modifiziertes PEG.....	149
6.1.2	Calciummontmorillonitdispersionen und modifiziertes PEG.....	152
6.2	Diskussion.....	154
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>156</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>159</b>



# 1 Einleitung

Bentonite werden aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in sehr unterschiedlichen Bereichen von Industrie und Technik eingesetzt. Der Großteil der jährlich abgebauten Bentonitmenge wird für Formsandbinder in der Metallurgie und für Bohrspülflüssigkeiten in der Erdölförderung benötigt. Eine große Bedeutung haben Bentonite durch ihr Adsorptionsvermögen in der Umwelttechnik erlangt. Sie werden als Trägermaterial für Pestizide und zur Adsorption von toxischen Substanzen benutzt. Eine Übersicht über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Bentoniten findet sich bei LAGALY (1993) und bei MURRAY (1999). Für die außergewöhnlichen Eigenschaften der Bentonite ist das Tonmineral Montmorillonit verantwortlich, welches zu 40-80 % im Bentonit enthalten ist. Montmorillonit zeichnet sich durch ein hohes Adsorptionsvermögen, die interkristalline Quellung und ein großes Kationenaustauschvermögen aus.

Natrium- und Lithiummontmorillonite bilden in Wasser eine stabile kolloidale Dispersion. Die Stabilität einer solchen Dispersion ist von dem Elektrolytgehalt und dem pH-Wert abhängig. Mehrwertige Metallkationen und organische Kationen beeinträchtigen die Stabilität erheblich. Um eine gute Dispergierbarkeit sicherzustellen, ist die Entfernung von Eisen- und Calciumionen, sowie Huminstoffen bei der Aufbereitung der Rohbentonite zwingend erforderlich.

Polymere haben oft schon in geringen Mengen drastische Auswirkungen auf die Stabilität kolloidaler Montmorillonitdispersionen. Kationische, aber auch nichtionische und anionische Polymere werden in einem hohen Maße an Montmorillonit adsorbiert. Je nach Art des Polymers wird die Dispersion stabilisiert oder geflockt. Polyelektrolyte beispielsweise destabilisieren kolloidale Montmorillonitdispersionen aufgrund zweier unterschiedlicher Effekte: Bei einer geringen kationischen Ladungsdichte im Polymer werden die Tonmineralplättchen verbrückt oder aber bei hoher kationischer Ladungsdichte durch Kompensation der negativen Schichtladung geflockt (DURAND-PIANA et al. 1987). Dagegen bewirkt Carboxymethylcellulose eine sterische Stabilisierung von Montmorillonitdispersionen (VAN OLPHEN 1977). Die sterische Stabilisierung tritt nur auf, wenn die Polymerelemente fest auf der Partikeloberfläche verankert werden (kovalent oder elektrostatisch) und das Lösungsmittel in Be-

zug auf das Polymer gut ist. Sterisch stabilisierte Dispersionen zeichnen sich durch Unempfindlichkeit gegenüber Salzzugabe aus. Praktischen Einsatz finden sterisch stabilisierte Tonmineraldispersionen als Bohrspülflüssigkeiten, wo sie in ihren Einsatzgebieten (Salzdome, off-shore Projekte) oft hohen Elektrolytkonzentrationen ausgesetzt sind (SJÖBLOM et al. 1997).

Die stabilisierende Wirkung von Polyethylenglycolen auf kolloidale Dispersionen ist schon länger bekannt (z.B. KILLMANN und ADOLPH 1995, MOSQUET et al. 1997). Diese Polymere sind toxikologisch unbedenklich, gut wasserlöslich und billig in der Produktion. In der vorliegenden Arbeit soll der Einfluß von Polyethylenglycolen auf die Stabilität von Natriummontmorillonitdispersionen- bzw. auf die Peptisierung von Calciummontmorillonit untersucht werden. Die Polyethylenglycole wurden kationisch bzw. anionisch modifiziert, um eine gute Adsorption an der Tonmineraloberfläche zu gewährleisten. Mit Hilfe von Adsorptionsexperimenten, Mobilitätsmessungen, röntgenographischen Untersuchungen und rheologischen Experimenten sollen Rückschlüsse auf die Stabilität der polymermodifizierten Montmorillonitdispersionen getroffen werden.

## 2 Material und Methoden

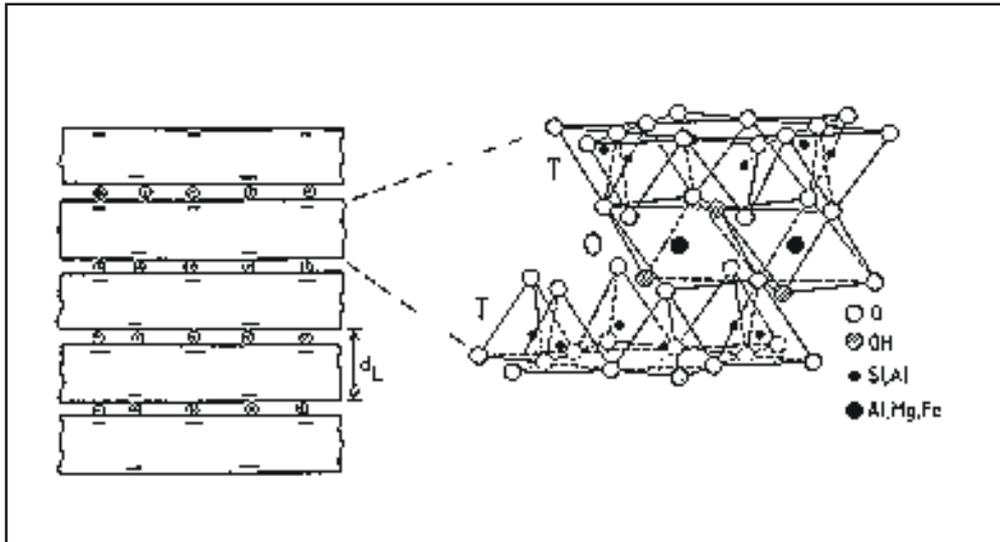
### 2.1 Material

#### 2.1.1 Aufbereitung der Bentonite

Sämtliche Untersuchungen wurden an einem Natrium- bzw. Calciummontmorillonit durchgeführt. Der Natriummontmorillonit wurde aus einem bayerischen Calciumbentonit (M47, Firma Südchemie AG) nach dem Verfahren von TRIBUTH UND LAGALY (1986a, 1986b) gewonnen. Dabei wurden Carbonate mit Essigsäure zerstört, Eisenionen mit Dithionit-Citrat-Lösung entfernt und organische Bestandteile mit Wasserstoffperoxid vernichtet. Durch die Verwendung von Natriumsalzen und die zusätzliche Beigabe von Natriumchlorid wurde der Austausch von Calcium- gegen Natriumionen erreicht. Es folgte dann die Abtrennung der Teilchengrößenfraktion  $< 2 \mu\text{m}$  durch Sedimentation. Anschließend wurde die Dispersion mit Natriumchlorid koaguliert, mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen, dialysiert, gefriergetrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen (zu experimentellen Details siehe z.B. PENNER 1994). Der Calciummontmorillonit wurde durch den Eintausch von Natriumionen gegen Calciumionen aus dem aufbereiteten Natriummontmorillonit gewonnen (DAU 1996).

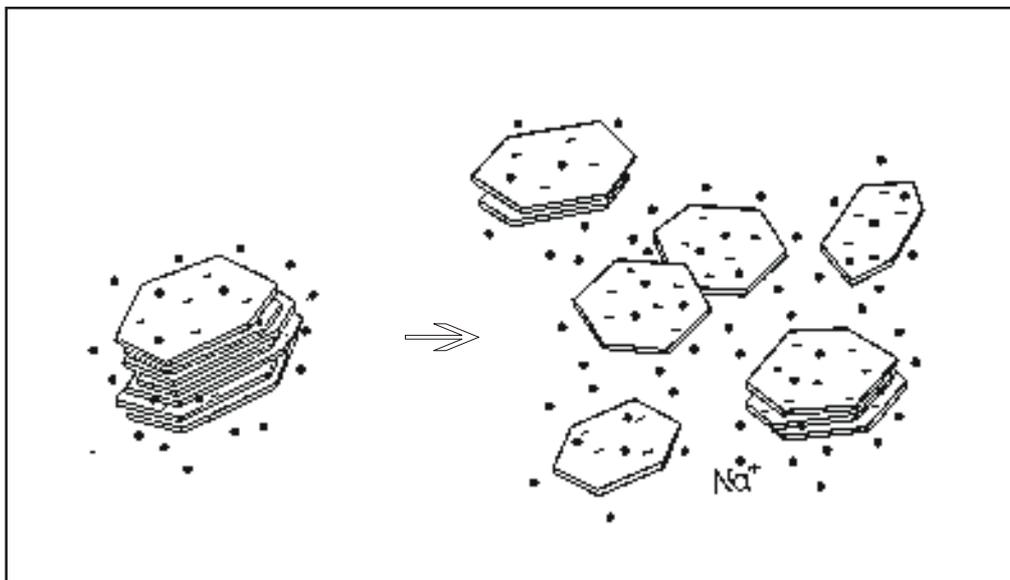
Die mittlere Schichtladung des Rohbentonites beträgt 0.305 Ladungen pro Formeleinheit (EWALD 1993). Die Kationenaustauschkapazität des Natriummontmorillonits (nach der Kupfertriethylentetraamin-Methode, MEIER und KAHR 1999) liegt bei 0.98 meq/g (AMMANN 2000) bzw. bei 0.89 meq/g für den Calciummontmorillonit (AMMANN 2002).

Montmorillonite gehören zu den dioktaedrischen 2:1 Schichtsilicaten (Abb. 2.1). Die einzelnen Schichten bestehen aus  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ -Oktaedern, welche über gemeinsame Sauerstoffionen miteinander verbunden sind. Ein Teil der Aluminiumionen in den Oktaederplätzen ist durch Magnesiumionen ersetzt, wodurch die Silicatschichten negativ geladen sind. Die negative Schichtladung wird durch austauschbare Kationen, welche zwischen den Schichten liegen, kompensiert.



**Abb. 2.1** Schichtstruktur smectitischer 2:1 Tonminerale (aus LAGALY und KÖSTER, 1993)

Natriummontmorillonit bildet in Wasser eine kolloidale Dispersion (Abb. 2.2). Dabei lösen sich die einzelnen Silicatschichten voneinander ab (Delamination). Je nach Bedingungen liegen Stapel von wenigen Silicatschichten vor (SCHRAMM und KWAK 1982, WHALLEY und MULLINS 1991). Calciummontmorillonit delaminiert kaum und neigt besonders stark zur Sedimentation.



**Abb. 2.2** Delamination von Montmorillonitplättchen (aus LAGALY, 1993)

Um die Montmorillonitplättchen bilden die austauschbaren Zwischenschichtkationen eine diffuse Ionenschicht, welche für die elektrostatische Stabilisierung der

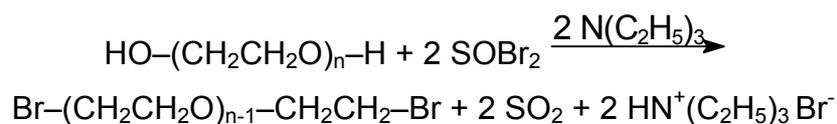
Dispersionen verantwortlich ist. Die Wechselwirkungen zwischen kolloidalen Teilchen werden durch die DLVO-Theorie beschrieben (LAGALY 1986, GÜVEN 1992).

## 2.1.2 Darstellung der Polyethylenglycole

Die Synthese der verschiedenen Polyethylenglycole (im folgendem als PEG abgekürzt) erfolgte in zwei Stufen. Zunächst wurden die endständigen Hydroxylgruppen gegen Bromatome ausgetauscht. Die Bromatome wurden dann in einer  $S_N$ -Reaktion durch ionische Gruppen ersetzt. Als Ausgangssubstanzen dienten PEGs mit Molmassen von 1500, 4000, 20000 und 35000 g/l (Fluka) bezogen wurden. Bei jedem der vier PEGs wurden vier unterschiedliche ionische Gruppen eingeführt. Insgesamt wurde der Einfluß von 16 verschiedenen PEGs auf Montmorillonitdispersionen untersucht.

### 2.1.2.1 Bromderivate

Die erste Stufe der Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von BÜCKMANN et al. (1981).



*In einem Dreihalskolben wurden 100 g PEG 4000 (25 mmol) in 700 ml trockenem Toluol (über Molsieb 3-4 Å getrocknet) gelöst. Um letzte Wasserspuren zu entfernen, wurden ca. 100 ml Toluol abdestilliert. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurden 17.4 ml Triethylamin (125 mmol) hinzugegeben. Dann wurden bei 35° C 8 ml (100 mmol) Thionylbromid, gelöst in 40 ml Toluol, unter ständigem Rühren (KPG-Rührer) innerhalb von einer Stunde hinzugegeben. Die braune, viskose Lösung wurde eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die noch heiße Lösung durch eine ca. 2 cm dicke Schicht aus Diatomeenerde (Hyflo Super Cel, Fluka) filtriert. Nach dem Erkalten wurden zum Filtrat 15 g Aktivkohle (Merck) hinzugegeben, 30 min auf 50 °C erwärmt und erneut durch 2 cm Diato-*

meenerde filtriert. Die Lösung wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und über Kieselgel im Vakuum getrocknet. Die bräunlichen Kristalle wurden in 200 ml Ethanol gelöst, mit 10 g Aktivkohle behandelt und wieder über Diatomeenerde filtriert. Zu der farblosen Lösung wurden 100 ml Ether hinzugegeben, die Lösung im Kühlschrank abgekühlt und die farblosen Kristalle abgesaugt und getrocknet. Es ließen sich mit der Beilsteinprobe Halogene im Produkt nachweisen. Aus einer wäßrigen Lösung des Produktes war der Nachweis auf Bromidionen mit Silbernitrat negativ.

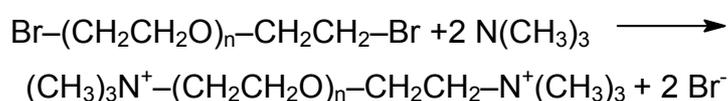
Analog zu dieser Vorschrift wurden auch die Bromderivate von PEG 1500, 20000 und 35000 dargestellt. Die eingesetzten Chemikalienmengen sind in Tab. 2.1 dargestellt.

**Tab. 2.1** Eingesetzte Chemikalienmengen zur Darstellung der Bromderivate

Polymer	Menge PEG [g]	Triethylamin [ml]	Thionylbromid [ml]
PEG 1500	100 (66.6mmol)	46.3 (333 mmol)	21.3 (266 mmol)
PEG 4000	100 (25 mmol)	17.4 (125mmol)	8 (100 mmol)
PEG 20000	100 (5 mmol)	3.1 (25 mmol)	1.6 (20 mmol)
PEG 35000	100 (2.86 mmol)	1.8 (14.3 mmol)	1 (12 mmol)

### 2.1.2.2 Trimethylammoniumderivate<sup>1</sup>

Für die Darstellung der Trimethylammoniumderivate (im folgenden als TMA-PEG abgekürzt) wurde die Synthesevorschrift von JOHANSSON (1970) verwendet.



52.3 g (12.7 mmol) des Bromderivates von PEG 4000 wurden in 120 ml trockenem Ethanol (über Calciumoxid unter Rückfluß getrocknet und abdestilliert) gelöst. Zu der Lösung wurden 10.5 ml (92 mmol) Trimethylamin, gelöst in 25 ml trockenem Ethanol, gegeben. Das Trimethylamin wurde zuvor aus einer wäßrigen Lösung mit Hilfe von konzentrierter Natronlauge in einem mit Aceton-Trockeneis gekühlten Kol-

<sup>1</sup> TMA-PEG 1500, 4000 und 20000 lagen vor und mußten nicht neu synthetisiert werden (ZIESMER 1999).

ben freigesetzt. Die Lösung wurde in Schraubdeckelgläsern bei 75° C für 40 Stunden im Trockenschrank aufbewahrt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 4 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde es mit 15 g Aktivkohle versetzt und für 2 weitere Stunden unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wurde durch eine 2 cm dicke Schicht Diatomeenerde filtriert. Nachdem das Produkt in der Kälte auskristallisiert war, wurden die farblosen Kristalle abgesaugt und das Produkt über Kieselgel im Vakuum getrocknet.

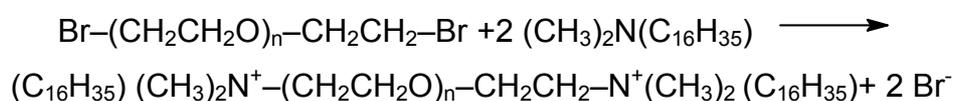
Die Trimethylammoniumderivate der drei anderen Polymere wurden analog hergestellt (das Produkt vom PEG 1500 wurde aus Aceton/Ether umkristallisiert). In Tab. 2.2 sind die eingesetzten Chemikalienmengen aufgelistet.

**Tab. 2.2** Eingesetzte Chemikalienmengen zur Darstellung der TMA-PEGs

Polymer	Menge [g]	Ethanol [ml]	Trimethylamin [ml]
PEG 1500	51.5 (31.6 mmol)	120	24 (207 mmol)
PEG 4000	52.3 (12.7 mmol)	120	10.5 (92 mmol)
PEG 20000	69.2 (3.4 mmol)	175	2.6 (22.4 mmol)
PEG 35000	30 (0.85 mmol)	100	0.65 (5.6 mmol)

### 2.1.2.3 Hexadecyl dimethylammoniumderivate

Die Hexadecyldimethylammoniumderivate (im folgenden als HDA-PEG abgekürzt) wurden nach PARREIRA et al. (1979) dargestellt.



35 g (8.5 mmol) des Bromderivates von PEG 4000 wurden in 120 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 6.4 ml (17 mmol) N,N-Dimethylhexadecylamin (Fluka) gegeben und 96 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Rohprodukt in der Kälte auskristallisiert war, wurde es abgesaugt und aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden im Vakuum über Kieselgel getrocknet.

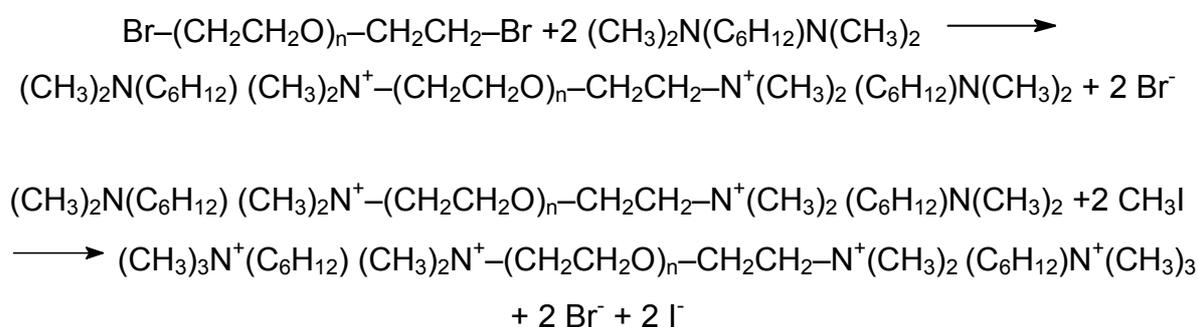
Die Hexadecyldimethylammoniumderivate der drei anderen Polymere wurden analog hergestellt. In Tab. 2.3 sind die eingesetzten Chemikalienmengen aufgeführt.

**Tab. 2.3** Eingesetzte Chemikalienmengen zur Darstellung der HDA-PEGs

Polymer	Menge [g]	Methanol [ml]	Hexadecyldimethylamin [ml]
PEG 1500	30 (18.5 mmol)	100	14 (37 mmol)
PEG 4000	35 (8.5 mmol)	120	6.4 (17 mmol)
PEG 20000	30 (1.5 mmol)	120	1.2 (3 mmol)
PEG 35000	20 (0.57 mmol)	100	0.44 (1.2 mmol)

#### 2.1.2.4 Trimethylammonium hexyldimethylammoniumderivate

Die Trimethylammoniumhexyldimethylammoniumderivate (im folgenden als THA-PEG abgekürzt) wurden in zwei Stufen präpariert. Die erste Stufe der Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von PARREIRA et al. (1979). Die anschließende Metylierung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von BERARDELLI et al. (1972) durchgeführt.



26.4 g (6.4 mmol) des Bromderivates von PEG 4000 wurden in 120 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung wurden 2.2 g (12.8 mmol) N,N,N',N'-Tetramethylhexyldiamin (Fluka) gegeben und 96 h unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Rohprodukt in der Kälte auskristallisiert war, wurde es abgesaugt und aus Methanol/Aceton umkristallisiert. Die farblosen Kristalle wurden im Vakuum über Kieselgel getrocknet.

20.3 g (4.5 mmol) des Zwischenproduktes von PEG 4000 wurden in 200 ml Cyclohexan/Ethanol gelöst und auf 5° C abgekühlt. Zu der Lösung wurden langsam und unter Rühren 1.4 g (10 mmol) Iodmethan (in 10 ml Cyclohexan gelöst) gegeben. Die Lösung wurde noch 2 h bei 5° C gerührt. Nachdem das Rohprodukt in der Kälte

auskristallisiert war, wurde es abgesaugt und die farblosen Kristalle im Vakuum über Kieselgel getrocknet.

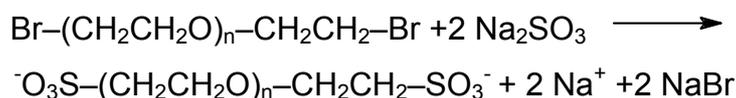
Die Trimethylammoniumhexyldimethylammoniumderivate der drei anderen Polymere wurden analog hergestellt. In Tab. 2.4 sind die eingesetzten Chemikalienmengen aufgeführt.

**Tab. 2.4** Eingesetzte Chemikalienmengen zur Darstellung der THA-PEGs

Polymer	Menge [g]	Amin [g]	Zwischenprodukt [g]	CH <sub>3</sub> I [g]
PEG 1500	19.8 (10 mmol)	3.5 (20 mmol)	16.9 (8.6 mmol)	2.6 (18 mmol)
PEG 4000	26.4 (6.4 mmol)	2.2 (12.8 mmol)	20.3 (4.5 mmol)	1.4 (10 mmol)
PEG 20000	28.1 (1.4 mmol)	0.5 (2.8 mmol)	26.2 (1.3 mmol)	0.43 (3 mmol)
PEG 35000	25.7 (0.7 mmol)	0.26 (1.5 mmol)	24.2 (0.7 mmol)	0.28 (2 mmol)

### 2.1.2.5 Sulfonatderivate

Für die Darstellung der Sulfonatderivate (im folgenden als S-PEG abgekürzt) wurde eine Synthesevorschrift von JOHANSSON (1970) verwendet.



25 g (6 mmol) des Bromderivates von PEG 4000 und 5 g Natriumsulfit wurden in 75 ml Wasser gelöst. Nach der Zugabe von 25 ml Ethanol wurde die Lösung für 15 h bei 100° C erhitzt. Dann wurden 5 g Aktivkohle hinzugegeben, 2 h gerührt und die Lösung durch eine 2 cm dicke Schicht aus Diatomeenerde filtriert. Das Lösungsmittel wurde danach im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 50 ml absoluten Ethanol gelöst. Die nicht gelösten Salze wurden abfiltriert. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und das Rohprodukt abgesaugt. Die farblosen Kristalle wurden in 50 ml Xylol gelöst. Die Lösung wurde filtriert, um Spuren von ungelösten Salzen zu entfernen. Nach der Zugabe von 25 ml Ether wurde die Lösung abgekühlt, das Produkt abgesaugt und im Vakuum über Kieselgel getrocknet.

Die Sulfonatderivate der drei anderen Polymere wurden analog hergestellt. In Tab. 2.5 sind die eingesetzten Chemikalienmengen aufgeführt.

**Tab. 2.5** Eingesetzte Chemikalienmengen zur Darstellung der S-PEGs

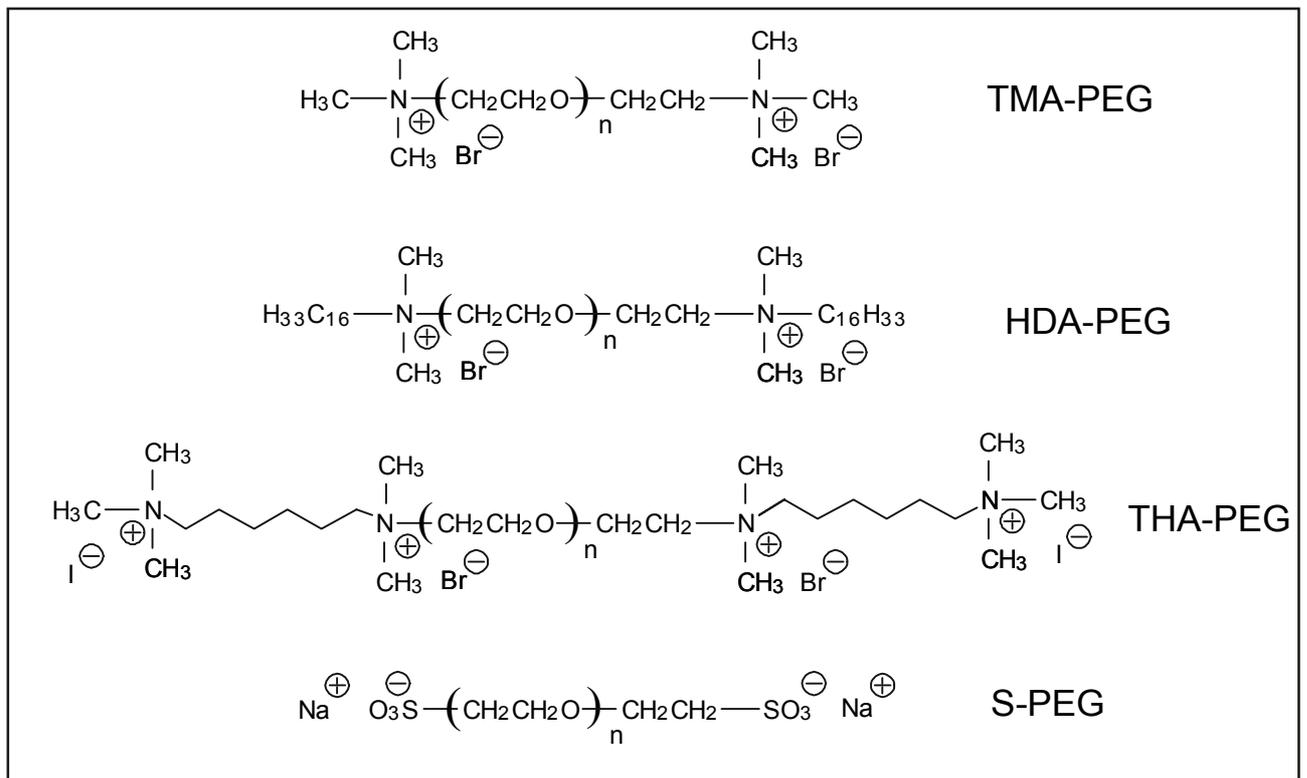
Polymer	Menge [g]	Natriumsulfit [g]
PEG 1500	20 (12.3 mmol)	12 (mmol)
PEG 4000	25 (6 mmol)	5 (mmol)
PEG 20000	25 (1.2 mmol)	1 (mmol)
PEG 35000	20 (0.57 mmol)	0.75 (mmol)

### 2.1.2.6 Bestimmung des Substitutionsgrades

Für die kationischen Polymere wurde der Substitutionsgrad über den Bromidionengehalt nach Fajans bestimmt. Dabei wurde 1 g Polymer in Wasser gelöst und mit einer 0.01M Silbernitratlösung gegen Eosin als Adsorptionsindikator bis zum Farbumschlag nach violett titriert. Für z.B. TMA-PEG 4000 wurde ein Bromidionengehalt von 0.4531 mmol ermittelt. Das entspricht einer Molmasse von  $(2 / 4.531 \cdot 10^{-4}) = 4414$ . Bei den Sulfonatderivaten wurde der Substitutionsgrad durch den Schwefelgehalt mittels Elementaranalyse bestimmt. In Tabelle 2.6 sind die ermittelten Molmassen den erwarteten Molmassen gegenüber gestellt. Die Abweichungen der ermittelten von den erwarteten Molmassen betragen ca. 5-10%. Sie kommen zustande durch nicht vollständige Substitution der Endgruppen und durch Fehler bei der Titration. Außerdem gibt der Hersteller die Molmassen der PEGs mit einem Fehler von  $\pm 100$  (PEG 1500),  $\pm 500$  (PEG 4000) und  $\pm 3000$  (PEG 20000 und 35000) an. In Abb. 2.3 sind die Strukturformeln und Abkürzungen der hergestellten Polymere zusammengefaßt.

**Tab. 2.6** Molmassen der hergestellten PEGs

Polymer	ermittelte Molmasse	erwartete Molmasse
TMA-PEG 1500	1575	1744
TMA-PEG 4000	4414	4244
TMA-PEG 20000	17985	20244
TMA-PEG 35000	37113	35244
HDA-PEG 1500	1967	2168
HDA-PEG 4000	4016	4668
HDA-PEG 20000	19312	20668
HDA-PEG 35000	38020	35668
THA-PEG 1500	1923	2254
THA-PEG 4000	4319	4754
THA-PEG 20000	18723	20754
THA-PEG 35000	37198	35754
S-PEG 1500	1517	1672
S-PEG 4000	3948	4172
S-PEG 20000	19380	20172
S-PEG 35000	36719	35172


**Abb.2.3** Strukturformeln der PEG-Derivate

## 2.2 Methoden

### 2.2.1 Adsorption und Desorption

Um die Adsorptionsfähigkeit der Natrium- bzw. Calciummontmorillonite für die unterschiedlichen Polymere zu bestimmen, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. Außerdem wurde die Menge der desorbierten Zwischenschichtkationen bestimmt.

*Zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen wurden Polymerlösungen gewünschter Konzentration mit demselben Volumen einer 2proz. (w/v) Montmorillonitdispersion versetzt. Die Dispersionen wurden zur Gleichgewichtseinstellung für 24 h im Überkopfschüttler bewegt und danach für 24 h bei 3500 U/min zentrifugiert (Heraeus Cryofuge 8500i). Die Zentrifugate wurden abgetrennt. Durch AAS (Analyst 300 von Perkin Elmer) wurde die Menge an desorbierten Natrium- bzw. Calciumionen bestimmt. Das Sediment wurde einmal vorsichtig mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. In dem getrockneten Sediment wurde der Kohlenstoffgehalt mittels Elementaranalyse (CHN-Euro EA Elemental Analyzer von EuroVector Instruments & Software) bestimmt. Aufgrund des Kohlenstoffgehaltes der Proben konnte die Menge an adsorbiertem Polymer bestimmt werden.*

### 2.2.2 Elektrophoretische Mobilität

Die elektrophoretische Mobilität wurde herangezogen, um Informationen über die Wechselwirkungen der Polymere mit den Tonmineraloberflächen zu erhalten. Das Zetapotential, welches über die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung aus der elektrophoretischen Mobilität errechnet werden kann, ist ein Maß für die Stabilität kolloidaler Dispersionen.

$$\zeta = 1.4394 \cdot 10^5 \mu \quad \text{bei } 25^\circ \text{ C} \quad (2.1)$$

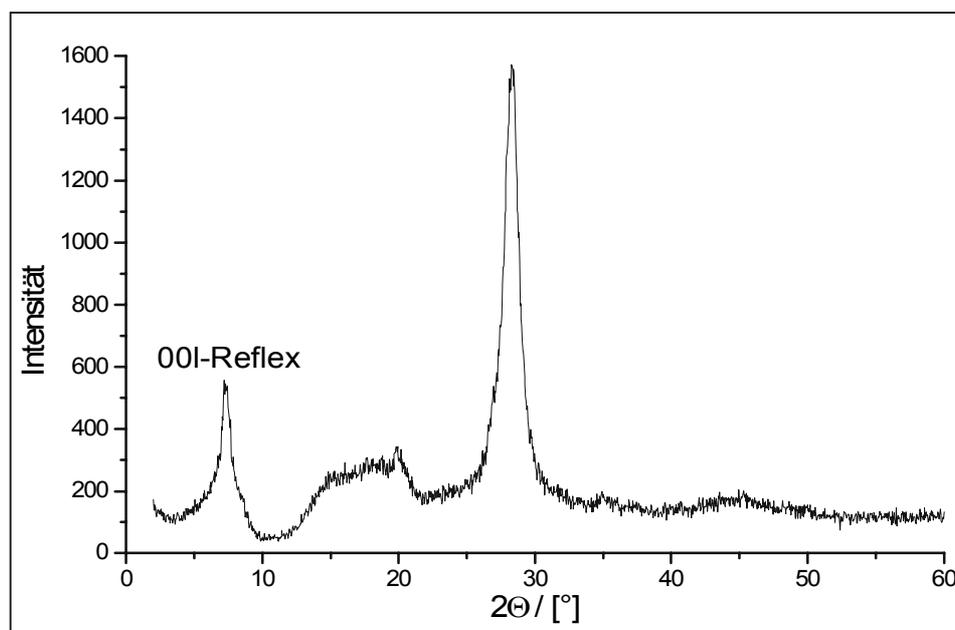
*Zur Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität wurden Polymerlösungen gewünschter Konzentration mit demselben Volumen einer 1proz. (w/v) Montmorillo-*

nitdispersion versetzt. Die Dispersionen wurden zur Gleichgewichtseinstellung für 24 h im Überkopfschüttler bewegt. Dann wurden die Proben um das hundertfache verdünnt und mit dem Zetameter PEN KEM 501 (GOETZ und PENNIMAN 1976) das Zetapotential bestimmt.

Bei der von dem Gerät gemessenen Größe handelt es sich nicht um ein realistisches Zetapotential, da die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung nicht für plättchenförmige Teilchen gilt und eine heterogene Ladungsverteilung vorliegt. Daher wurde das Zetapotential in die elektrophoretische Mobilität zurückgerechnet.

### 2.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen sollte überprüft werden, inwieweit die modifizierten Polymere in die Zwischenschichträume der Tonmineralplättchen eingelagert werden und welche Orientierung die eingelagerten Polymere dabei einnehmen. Der Abstand zwischen zwei Silicatschichten ist durch den d(001)-Reflex gegeben (Abb. 2.4). Der Schichtabstand ist abhängig von der Größe, der Orientierung und dem Grad der Hydratisierung der eingelagerten Moleküle.



**Abb. 2.4** Röntgendiffraktogramm von Natriummontmorillonit

*Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden die gleichen Proben verwendet wie für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen (Kap. 2.2.1). Es wurden die Pulverdiffraktogramme der luftgetrockneten Proben mit einem Siemens D-5000 Röntgendiffraktometer aufgenommen (Cu-K<sub>α</sub>, λ = 0.154 nm).*

## 2.2.4 Rheologie

Im einfachsten Fall läßt sich das Fließverhalten eines Fluids durch die Viskosität beschreiben. Mit Hilfe von Rheometern können außer der Viskosität noch eine Vielzahl von Parametern und Fließphänomenen bestimmt werden (KULICKE 1986, BARNES et al. 1989, SCHRAMM 1995, MEZGER 2000). Insbesondere bei kolloidalen Systemen wie Dispersionen und Emulsionen lassen sich über rheologische Experimente Aussagen über deren Stabilität treffen (z.B. PENNER 1998, ABEND et al. 1998, ABEND 1999,).

### 2.2.4.1 Fließkurven

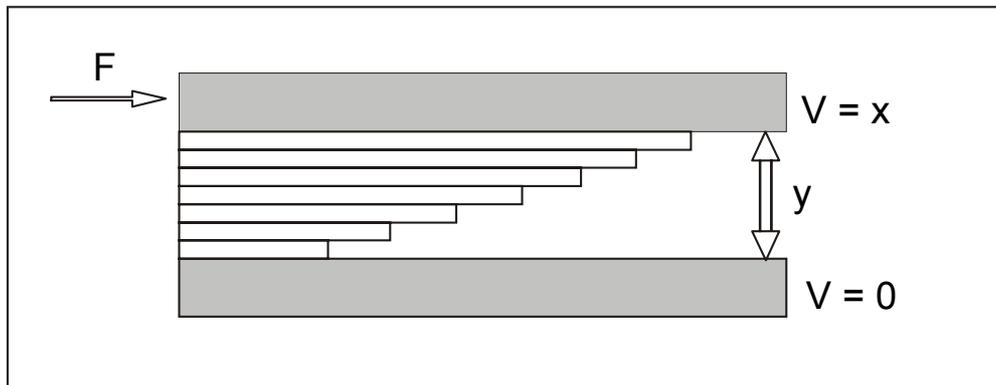
Zunächst wird eine Flüssigkeit oder Dispersion betrachtet, die zwischen zwei parallelen Platten auf der Fläche A geschert wird. Die obere Platte wird mit der Geschwindigkeit  $x$  bewegt, während die untere Platte feststeht. Dazu muß eine bestimmte Kraft ( $F$ ) aufgewendet werden. An der oberen Platte haftet eine Flüssigkeitsschicht infinitesimaler Dicke  $\partial y$ , die mit gleicher Geschwindigkeit mitbewegt wird. In der darunter liegenden Schicht ist die Geschwindigkeit um den Betrag  $\partial x$  geringer aufgrund der Reibung der Flüssigkeitsschichten untereinander. Das Geschwindigkeitsgefälle setzt sich fort bis zur unteren Platte, an der die letzte Schicht unbeweglich haftet. Dieses Fließverhalten wird als laminar bezeichnet. Das Geschwindigkeitsgefälle  $\partial x/\partial y$  ist der Kraft proportional, die pro Flächeneinheit aufgewendet werden muß, um die Schichten gegeneinander zu verschieben (Abb. 2.5):

$$\frac{F}{A} \propto \frac{\partial x}{\partial y} \quad (2.2)$$

Der Quotient  $F/A$  wird als Schubspannung  $\tau$ , das Geschwindigkeitsgefälle als Schergeschwindigkeitsgefälle  $\dot{\gamma}$  und die Proportionalitätskonstante  $\eta$  als Viskosität bezeichnet:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (2.3)$$

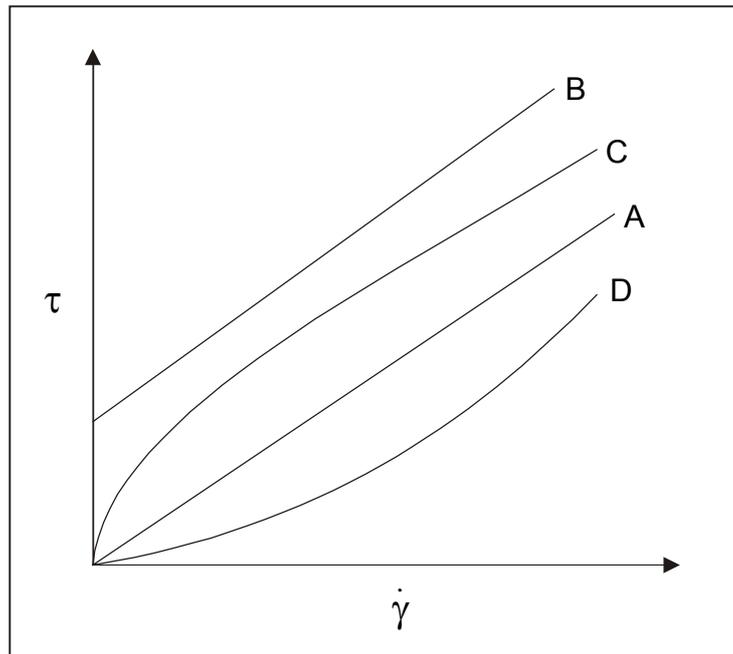
Die Fließgeschwindigkeit einer Flüssigkeit, die sich durch die wirksame Schubspannung ergibt, wird durch den inneren Widerstand der Flüssigkeit (der Viskosität) gegen das Fließen bestimmt. Aus diesen Definitionen ergeben sich die physikalischen Einheiten der drei Größen: die Schubspannung wird in Pa bzw. mPa angegeben, die Viskosität in Pa·s bzw. mPa·s und die Schergeschwindigkeit in  $s^{-1}$ .



**Abb. 2.5** Modell zum laminaren Fließen

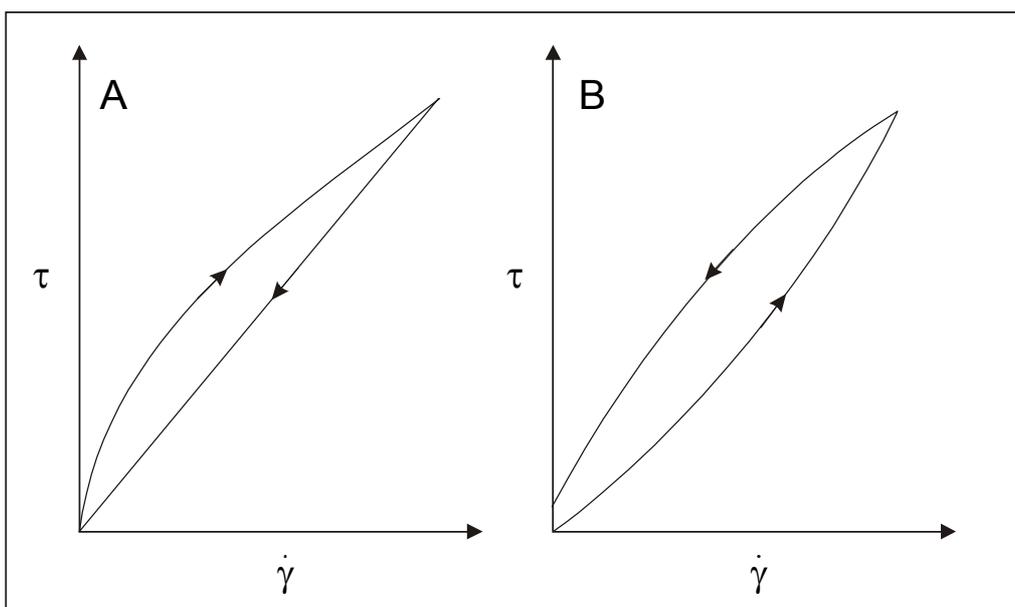
Bei newtonischen Flüssigkeiten (Tonmineraldispersionen mit geringem Massenanteil, Wasser, bestimmte Öle) gilt die Proportionalität zwischen Schergeschwindigkeit und Schubspannung. Trägt man in einem Diagramm die Schubspannung über die Schergeschwindigkeit auf, ergibt sich eine Gerade mit der Viskosität als Steigung (Abb. 2.6 A). Die meisten Flüssigkeiten bzw. Dispersionen zeigen allerdings Abweichungen von diesem idealisiertem Verhalten. Häufig nimmt die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit ab (z.B. bei konzentrierten Tonmineraldispersionen). Dieses Verhalten heißt Scherverflüssigung oder Pseudoplastizität (Abb. 2.6 C). Wenn ein System bei kleinen Schubspannungen nicht zu fließen beginnt, sondern sich wie ein Feststoff verhält, wird es als plastisch bezeichnet (Abb. 2.6 B). Es ist eine bestimmte Kraft erforderlich, um dieses System zum Fließen zu bewegen. Es tritt eine Fließgrenze auf, welche ein Maß für die Energie darstellt, die nötig ist, um eine Gerüststruktur zu zerstören (FRIEND UND HUNTER 1971). In Ruhe können sich die

einzelnen Gerüstfragmente wieder zusammenlagern und die Viskosität erhöhen. Dieser reversible Vorgang wird als Thixotropie bezeichnet (Abb. 2.7 A).



**Abb. 2.6** Einige typische Fließkurven; A: newtonsches Fließverhalten; B: plastisches Verhalten mit Fließgrenze; C: pseudoplastisches Fließverhalten; D: dilatantes Fließverhalten

Seltener ist der Fall, daß die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit zunimmt (Abb. 2.6 D). Scherverfestigung (Dilatanz) zeigen z.B. Sand- und Stärkeaufschlämmungen in Wasser.



**Abb. 2.7** Thixotropes (A) und antithixotropes (B) Fließverhalten

Antithixotropie (zuweilen als Rheopexie bezeichnet, Abb. 2.7 B) ist die Viskositätszunahme mit der Zeit. Wird bei der Aufnahme einer Fließkurve die Schergeschwindigkeit zuerst gleichförmig erhöht und danach wieder erniedrigt, so zeigt das Auftreten von Hysteresekurven thixotropes bzw. antithixotropes Verhalten an.

### 2.2.4.2 Kriechversuche

Kriechversuche eignen sich hervorragend, um viskoelastisches Fließverhalten zu charakterisieren. Außerdem lassen sich die Nullviskosität  $\eta_0$  – eine der wichtigsten Kenngrößen in der Polymerchemie – und die Retardationszeit  $\lambda$  bestimmen. Ein großer Vorteil gegenüber von Oszillationstests ist der deutlich geringere Zeitaufwand bei der Messung.

Bei Kriechversuchen wird eine konstante Schubspannung  $\tau$  vorgegeben, welche im linear viskoelastischen Bereich liegen muß, und die zeitabhängige Verformung  $\gamma(t)$  gemessen. Häufig wird bei Kriechkurven die Komplianz (Nachgiebigkeit)  $J(t)$  als normierte Deformation eines Fluids über die Zeit aufgetragen. Normiert wird, indem man den Quotienten aus der resultierenden Deformation und angelegter Schubspannung bildet:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (2.4)$$

Zur Erklärung der typischen Form einer Kriechkurve wurde das Burger-Modell herangezogen (Abb. 2.8). Es kombiniert einen Maxwellkörper und einen Kelvin-Voigt-Körper. Im mechanischen Ersatzschaltbild repräsentieren ein in Reihe geschalteter newtonscher Stoßdämpfer und eine Hooksche Feder den Maxwellkörper, während der Kelvin-Voigt-Körper durch eine parallele Anordnung von Stoßdämpfer und Feder dargestellt wird. Die Kurvenanpassungen erfolgen nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Belastungsphase:} \quad J(t) = J_0 + J_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right) + \frac{1}{\eta_0} \quad (2.5)$$

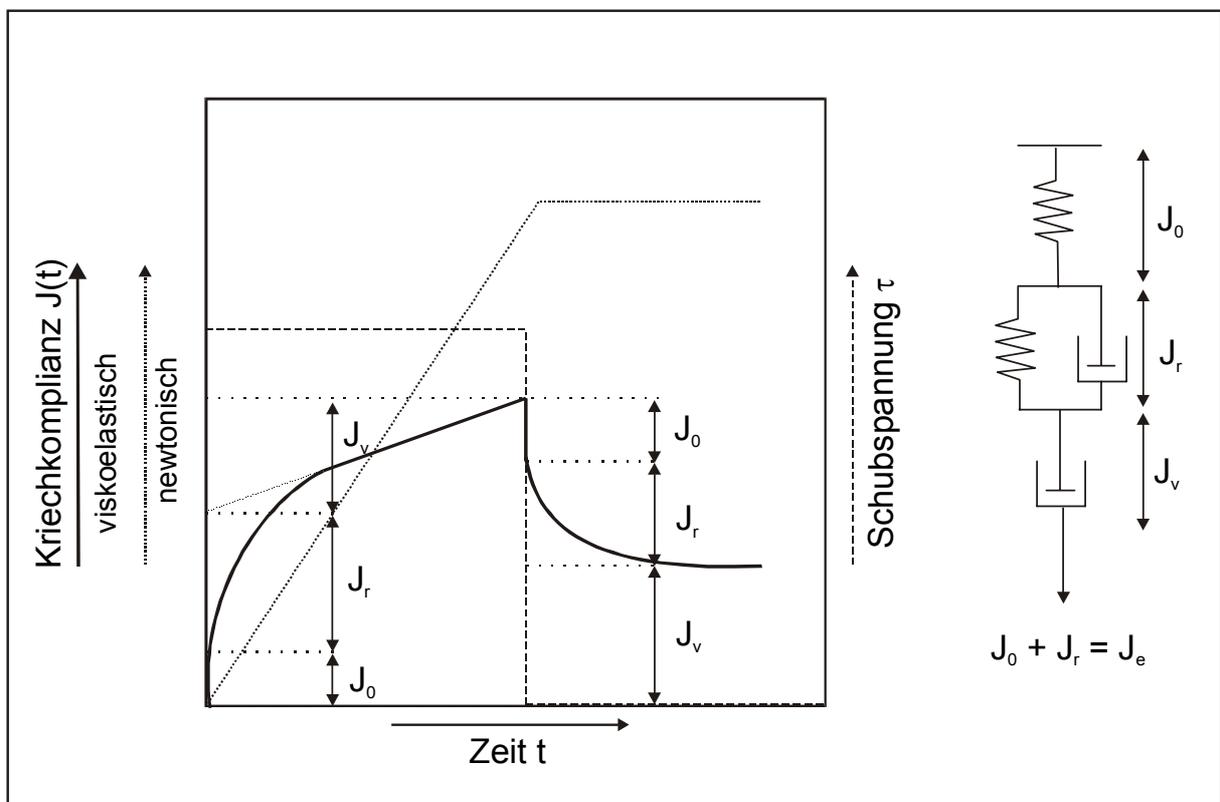
$$\text{Erholungsphase:} \quad J(t) = J_{\max} - J_0 - J_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}\right) \quad (2.6)$$

mit: 
$$J_r = J_m (1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) \quad (2.7)$$

$$J_e = J_0 + J_m (1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}) \quad (2.8)$$

$$J_v = J_{\max} - J_e \quad (2.9)$$

J(t) Kriechkomplianz	$\lambda$ mittlere Retardationszeit	$\eta_0$ Nullviskosität
$J_0$ sofortige Komplianz	$J_m$ mittlere Komplianz	$J_r$ retardierte Komplianz
$J_{\max}$ maximale Komplianz	$J_e$ elastische Komplianz	$J_v$ viskose Komplianz



**Abb. 2.8** Kriechkurve eines newtonisch fließenden Fluids und eines viskoelastischen Fluids und mechanisches Ersatzschaltbild nach Burger

### 2.2.4.3 Experimentelles

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war es von größter Bedeutung, die Proben einheitlich zu behandeln:

*Für die Aufnahme der Phasendiagramme wurden jeweils 1 ml Montmorillonitdispersion mit gewünschtem Feststoffgehalt in Tablettenröhrchen vorgelegt und mit 1*

ml Polymerlösung unterschiedlicher Konzentration versetzt. Die Proben wurden für 24 h auf dem Schütteltisch bewegt. Nachdem die Proben 24 h ruhig gestanden hatten, wurden sie mit dem Universalrheometer UDS 200 der Firma Physica vermessen. Dabei wurde die Platte-Platte-Geometrie ( $\varnothing = 50$  mm) verwendet mit einem Meßspalt von 0.48 mm und einem daraus resultierenden Probevolumen von 1 ml. Die Meßtemperatur betrug  $15.5 \pm 0.1^\circ \text{C}$ .

Zur Bestimmung des Einfluß von Natriumchlorid auf das Fließverhalten von polymerhaltigen Montmorillonitdispersionen wurden zunächst 15 ml einer Montmorillonitdispersion mit bestimmten Feststoffgehalt und 13.5 ml Polymerlösung bestimmter Konzentration gemischt. Die so erhaltene polymerhaltige Montmorillonitdispersion wurde für 24 h auf dem Schütteltisch bewegt. Dann wurden 1.9 ml dieser Dispersion mit 0.1 ml Natriumchloridlösung gewünschter Konzentration versetzt, 24 h geschüttelt und mit dem Rheometer UDS 200 vermessen.

**Tab 2.7** Meßprofil mit dem Rheometer Physica UDS 200

Abschnitt	Experiment	Vorgabegröße	Meßpunkte	Dauer
1	Kriechversuch Belastung	$M = 10 \mu\text{Nm}$ ( $\tau = 0.407 \text{ Pa}$ )	50	50 s
2	Kriechversuch Entlastung	$M = 0 \mu\text{Nm}$ ( $\tau = 0 \text{ Pa}$ )	50	50 s
3	Pause	$\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$	0	120 s
4	Fließkurve (CR) hin	$\dot{\gamma} = 0-1000 \text{ s}^{-1}$	50	100 s
5	Fließkurve (CR) rück	$\dot{\gamma} = 1000-0 \text{ s}^{-1}$	50	100s

Vor dem Pipettieren der Proben auf die Meßplatte wurden die Proben durch 2 s Vibration mit einem Heidolph Reax 1 DR homogenisiert. Zuerst wurde eine Kriechkurve als nichtstrukturzerstörendes Experiment durchgeführt. Nach einer Ruhephase von 2 min wurde eine Fließkurve inklusive Rückkurve aufgenommen. In Tabelle 2.7 ist das Meßprofil der rheologischen Messungen aufgeführt.

An die Experimente schloß sich eine vollautomatische Auswertung an. Die Kriechkurven wurden nach dem Burger-Modell ausgewertet. Zur Unterscheidung zwischen „Gel“ und „Sol“ wurde der Anteil der elastischen Komplianz  $J_e$  an der maximalen Komplianz  $J_{\text{max}}$  herangezogen. War die elastische Komplianz gleich Null,

wurde die Probe als Sol bezeichnet. Bei einem gerade erkennbaren Anteil (0.1%) an elastischer Komplianz ( $J_e > 0$ ) wurde die Dispersion als Gel bezeichnet.

Die Auswertung der Fließkurven erfolgte nach dem Bingham-Modell. Dabei wurde eine lineare Regression des linearen Kurventeils zwischen Meßpunkt Nummer 30 und Nummer 50 der Hinkurve durchgeführt. Der Achsenabschnitt der Regressionsgeraden wird Bingham-Fließgrenze  $\tau_B$  und die Steigung plastische Viskosität  $\eta_B$  genannt. Auch bei newtonisch fließenden Proben wurde nach dem Bingham-Modell ausgewertet, und die sich ergebenden Viskositäten als plastische Viskositäten bezeichnet.

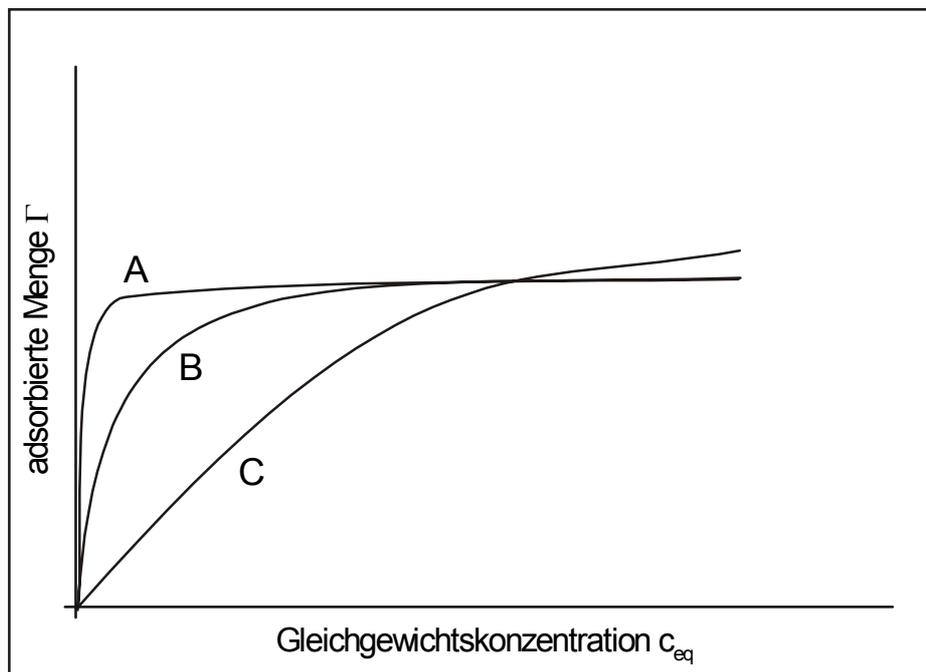
$$\tau = \eta_B \cdot \dot{\gamma} + \tau_B \quad (2.10)$$

Die Extrapolationsmethode wird von HEATH und TADROS (1982) kritisiert, weil die ermittelten Fließgrenzen unter anderem von der Schnelligkeit der Schergeschwindigkeitsänderung abhängen. Jedoch ist die Bingham-Methode aufgrund ihrer einfachen Auswertung ideal, um zumindest qualitative Aussagen zu treffen. Des weiteren wurde die Hystereseffläche zwischen der Hin- und der Rückkurve durch Integration bestimmt. Sie stellt ein Maß für die Kräfte dar, die eine Struktur aufbauen. Positive Hysteresefflächen zeigen thixotropes und negative Hysteresefflächen antithixotropes Verhalten an. Mit Hilfe der Fließkurven läßt sich die Stabilität der Dispersionen und die kritischen Koagulationskonzentrationen bestimmen. Bei gleichzeitigem Auftreten von einer Fließgrenze und einer Hystereseffläche wurden die Proben als koaguliert bezeichnet. Die Unterscheidung, ob es sich dabei um Flocken oder ein attraktives Gel handelt, wurde visuell getroffen. Bei newtonschem oder pseudoplastischem Fließverhalten ohne Hystereseffläche wurde die Dispersion als Sol charakterisiert.

## 3 Adsorption

### 3.1 Einführung

Die Adsorption von Polymeren an Montmorilloniten ist vielfach in der Literatur beschrieben worden. Als Beispiele für die Adsorption von Polyethylenglycolen seien die Arbeiten von PARFITT und GREENLAND (1970a), ZHAO et al. (1989), BILLINGHAM et al. (1997) und DAU und LAGALY (1998) genannt. Die Adsorption von Polyelektrolyten wurde beispielsweise von DURAND-PIANA et al. (1987) und SCHMIDT (1993) beschrieben. Weitere Arbeiten befassen sich mit der Adsorption von Polysacchariden (PARFITT und GREENLAND 1970b, CHENU und JAUNET 1990), Polyacrylamiden (BOTTERO et al. 1987) und Polyvinylalkoholen (GREENLAND 1963).

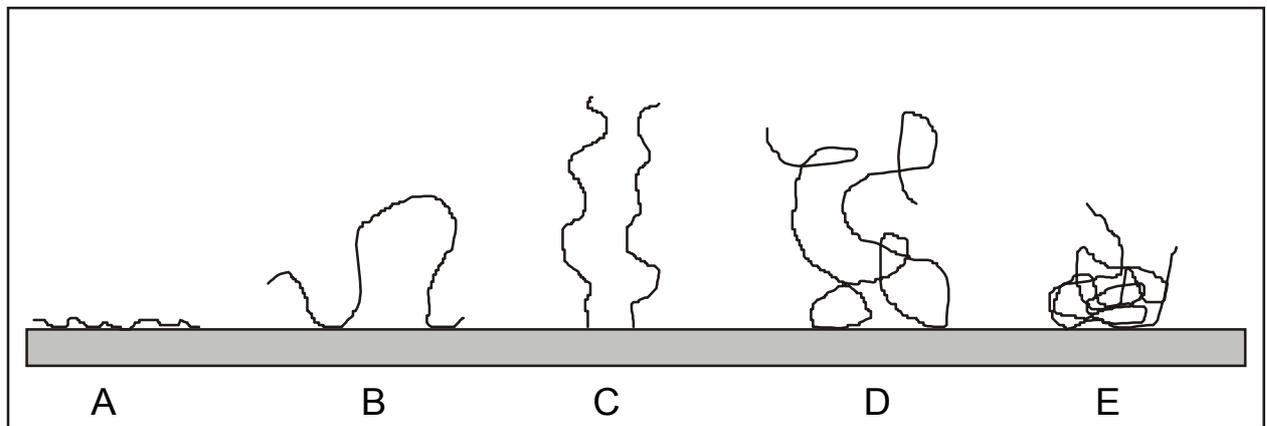


**Abb. 3.1** Verschiedene Isothermentypen: A) high-affinity Isotherme, B) Langmuir Isotherme, C) Freundlich Isotherme

Adsorptionsvorgänge werden mit Hilfe von Adsorptionsisothermen beschrieben. Dabei können bei der Adsorption von kleinen Molekülen eine Vielzahl unterschiedlicher Isothermentypen auftreten (GILES et al. 1960). Dagegen findet man bei

der Adsorption von Polymeren fast ausschließlich Langmuir- oder high-affinity-Isothermen; selten treten Freundlich-Isothermen auf (Abb. 3.1). Der Adsorptionstyp kann Hinweise auf den Mechanismus der Adsorption liefern.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurden viele Arbeiten zur theoretischen Beschreibung von Adsorptionsisothermen von Polymeren angefertigt (z.B. SCHEUTJENS und FLEER 1979). Diese Theorien auf praktische Fälle anzuwenden, gestaltet sich jedoch sehr schwierig bis unmöglich, da viele Faktoren den Adsorptionsvorgang beeinflussen: die Temperatur, die Lösungsmittelgüte, der pH-Wert, die Polymerkonzentration, die Kettenlänge und die Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander bzw. mit der Oberfläche.



**Abb. 3.2** Mögliche Polymerkonformationen auf einer Partikeloberfläche

Neben dem Isothermentyp und der maximal adsorbierten Polymermenge  $\Gamma_{\max}$ , welche durch

$$\Gamma_{\max} = K M^a \quad (3.1)$$

(K, a = Konstanten)

beschrieben werden kann, ist die Konformation der adsorbierten Polymere an der Oberfläche und die daraus resultierende Schichtdicke von großem Interesse. Aus dem Wert der Konstanten a lassen sich nach PERKEL und ULLMAN (1961) Rückschlüsse auf die Konformation der adsorbierten Polymere ziehen. Polymermoleküle können vielfältige Konformationen auf der Partikeloberfläche annehmen (DAU 1996). Sie können flach (Abb. 3.2 A) auf den Tonmineralplättchen liegen, oder mit wenigen Segmenten (Abb. 3.2 B) gebunden sein, während der Rest des Moleküls schlaufenförmig in die Lösung ragt. Es kommt auch vor, daß das Polymer nur mit einem Seg-

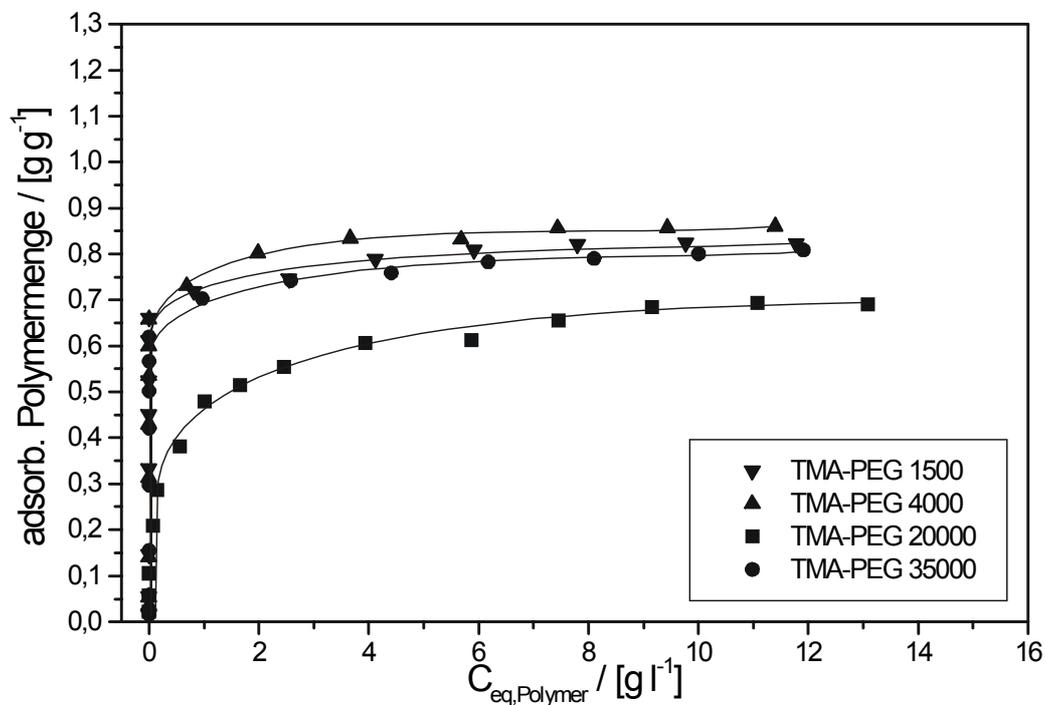
ment (Abb. 3.2 C) an die Partikeloberfläche gebunden ist und der Schwanz in gestreckter Form in die Lösung ragt. Das Molekül kann auch knäuelartig, mit wenigen Segmenten locker (Abb. 3.2 D) oder mit vielen Segmenten (Abb. 3.2 E) fest gebunden werden.

Nach VINCENT (1974) wird die elektrische Doppelschicht kolloidaler Teilchen erheblich durch Polymeradsorption verändert. Folgende Effekte können auftreten:

- Verdrängung von Wassermolekülen und spezifisch adsorbierten Ionen durch Polymersegmente
- Zusätzliche Adsorption von Ionen in der Sternschicht
- Komplexierung von Ionen durch die Polymersegmente
- Änderung der Dielektrizitätskonstanten und der Oberflächenladung

## 3.2 Ergebnisse

### 3.2.1 Adsorptionsisothermen von PEG an Natriummontmorillonit



**Abb. 3.3** Adsorptionsisothermen von TMA-PEG an Natriummontmorillonit

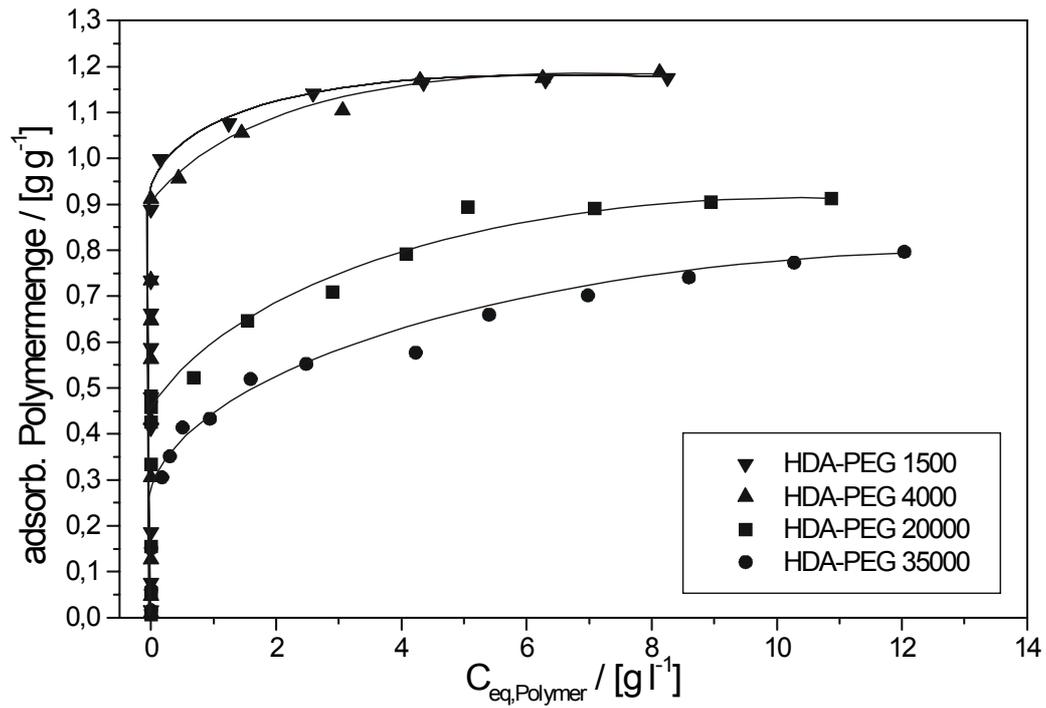


Abb. 3.4 Adsorptionsisothermen von HDA-PEG an Natriummontmorillonit

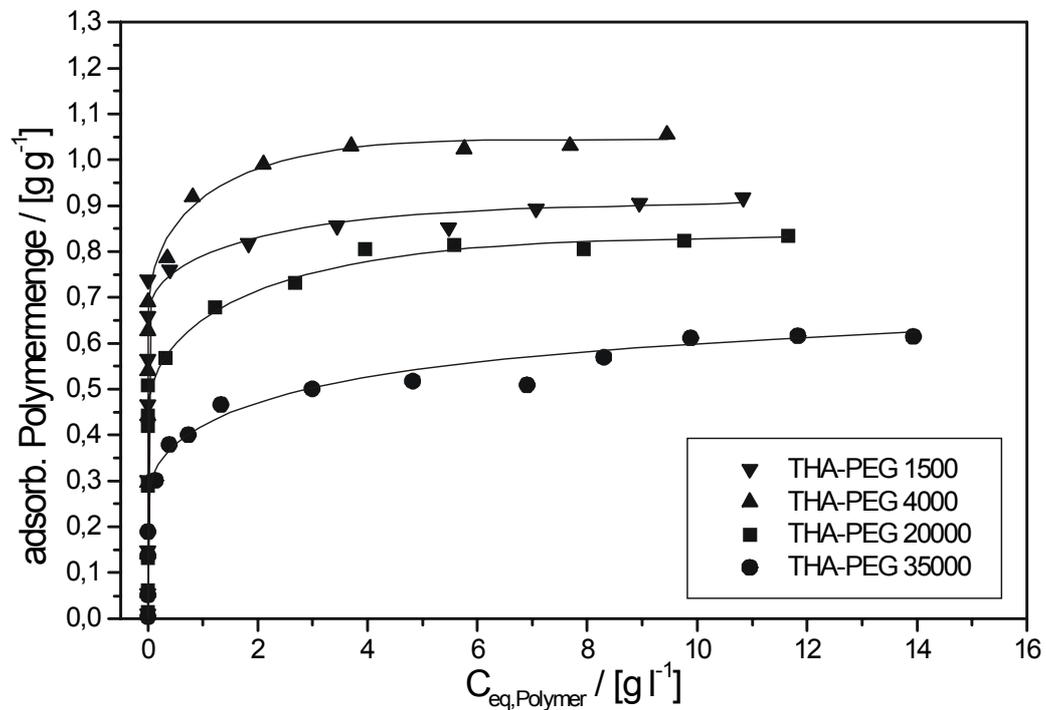
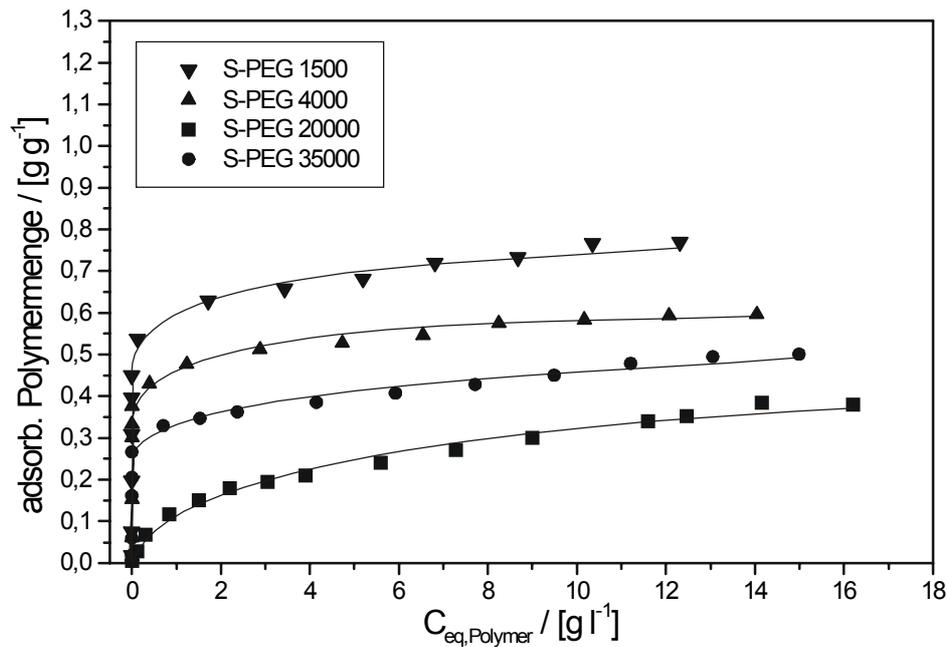


Abb. 3.5 Adsorptionsisothermen von THA-PEG an Natriummontmorillonit



**Abb. 3.6** Adsorptionsisothermen von S-PEG an Natriummontmorillonit

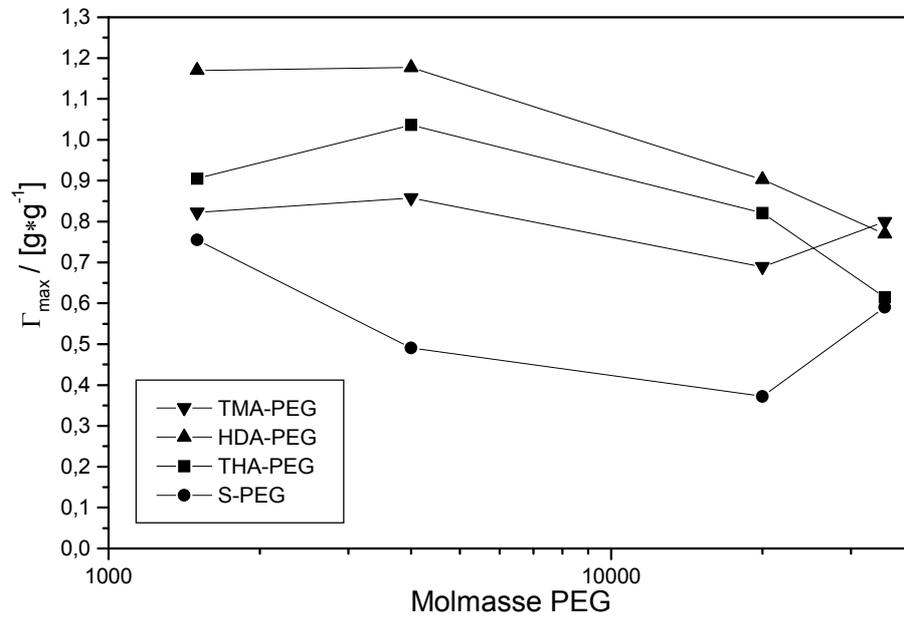
Die Adsorptionsisothermen der verschiedenen Polymerderivate an Natriummontmorillonit zeigen einen ähnlichen Verlauf. Nach einem sehr steilen Anstieg ist bei den meisten Isothermen die maximal adsorbierte Polymermenge schon bei relativ geringen Gleichgewichtskonzentrationen erreicht. In Tab. 3.1 sind die maximal adsorbierten Polymermengen aufgeführt und in Abb. 3.7 als Funktion der Molmasse graphisch dargestellt. Sie wurden durch Mittelwertbildung der letzten drei Meßwerte der Isothermen bestimmt.

**Tab. 3.1** Maximal adsorbierte Polymermenge an Natriummontmorillonit

Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	Ladungsmenge			maximal adsorbierte Menge $\Gamma_{\max}$					
	TMA	HDA	THA	TMA		HDA		THA	
	$\mu\text{mol g}^{-1}$			$\text{g g}^{-1}$	$\text{mmol g}^{-1}$	$\text{g g}^{-1}$	$\text{mmol g}^{-1}$	$\text{g g}^{-1}$	$\text{mmol g}^{-1}$
1500	1269	1016	2080	0.822	1.04	1.169	1.187	0.905	1.882
4000	453.1	498	926.1	0.857	0.388	1.177	0.586	1.036	0.959
20000	111.2	103.5	213.6	0.689	0.076	0.821	0.085	0.821	0.175
35000	53.8	52.6	107.5	0.799	0.042	0.77	0.041	0.615	0.066

Die maximal adsorbierte Polymermenge nimmt, von THA-PEG 35000 einmal abgesehen, in der Reihenfolge HDA>THA>TMA>S-PEG ab. Außerdem werden die

kurzkettigen Polymere (PEG 1500 und 4000) in einem größeren Maße als die langkettigen (PEG 20000 und 35000) adsorbiert. Die CEC wird von TMA-PEG 1500, HDA-PEG 1500, THA-PEG 1500 überschritten.



**Abb. 3.7** Maximal adsorbierte Polymermenge an Natriummontmorillonit als Funktion der Molmasse

### 3.2.2 Adsorptionsisothermen von PEG an Calciummontmorillonit

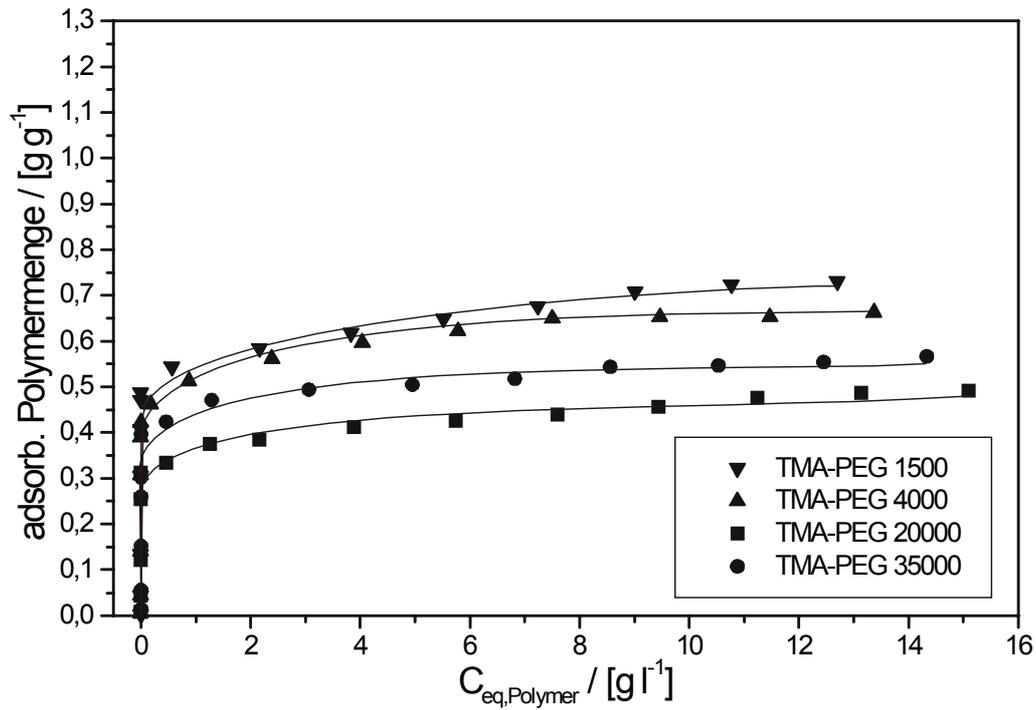


Abb. 3.8 Adsorptionsisothermen von TMA-PEG an Calciummontmorillonit

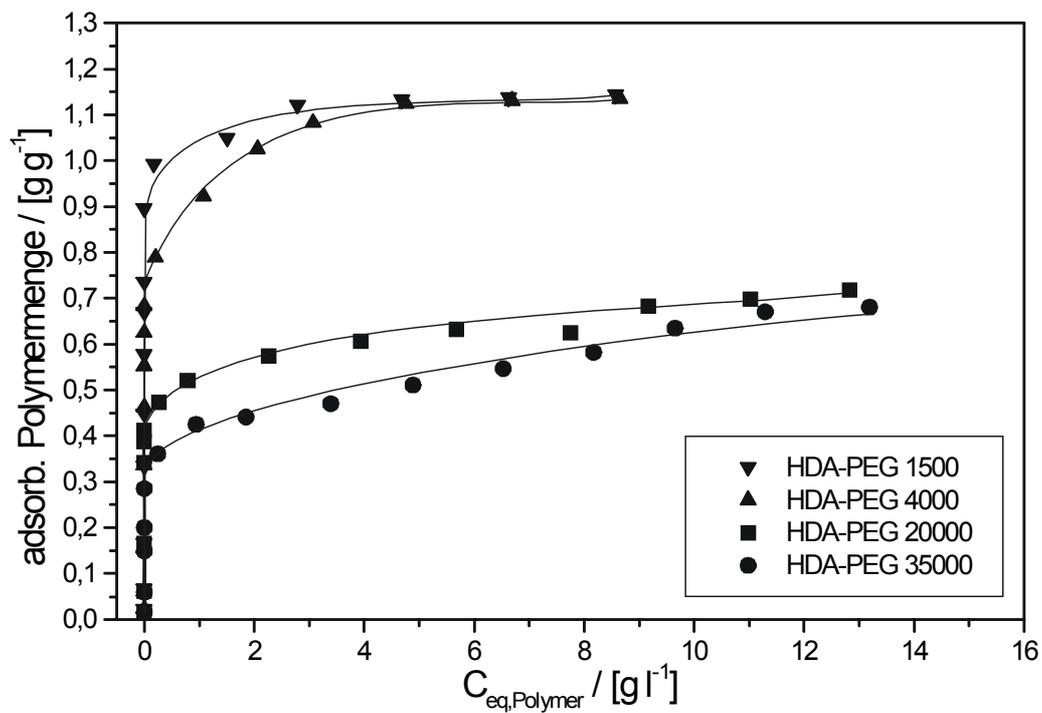


Abb. 3.9 Adsorptionsisothermen von HDA-PEG an Calciummontmorillonit

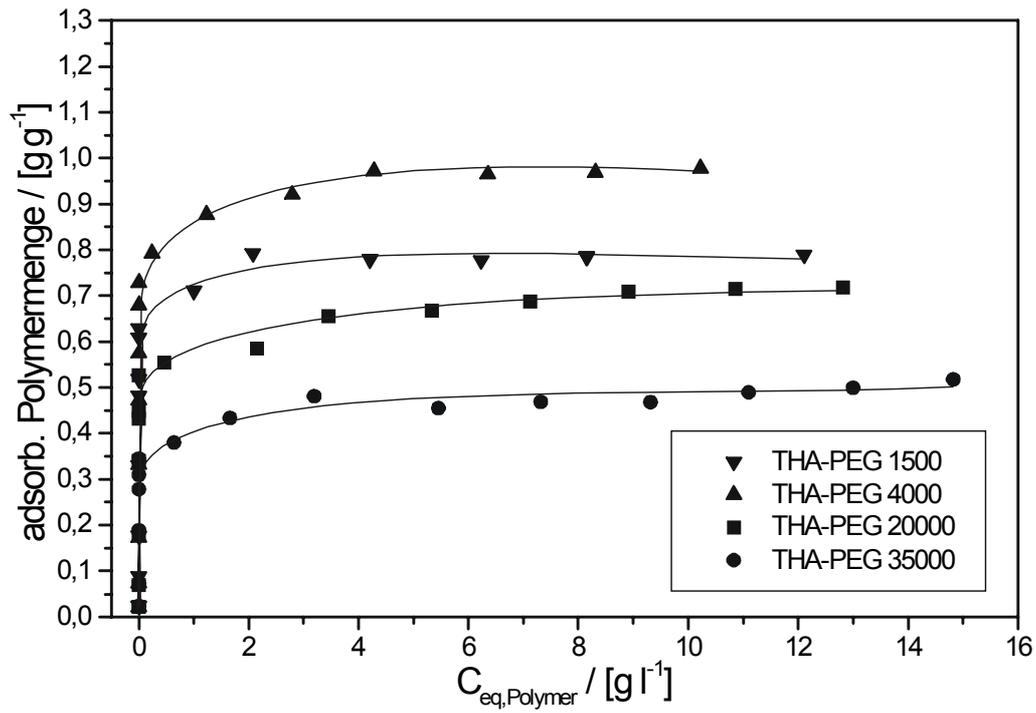


Abb. 3.10 Adsorptionsisothermen von THA-PEG an Calciummontmorillonit

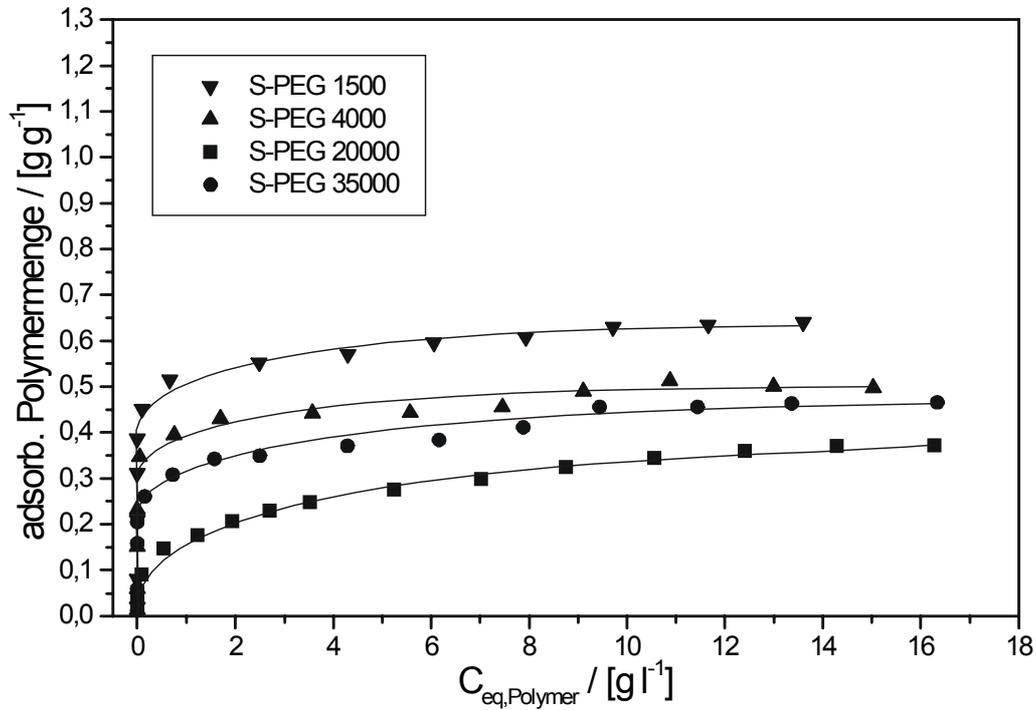
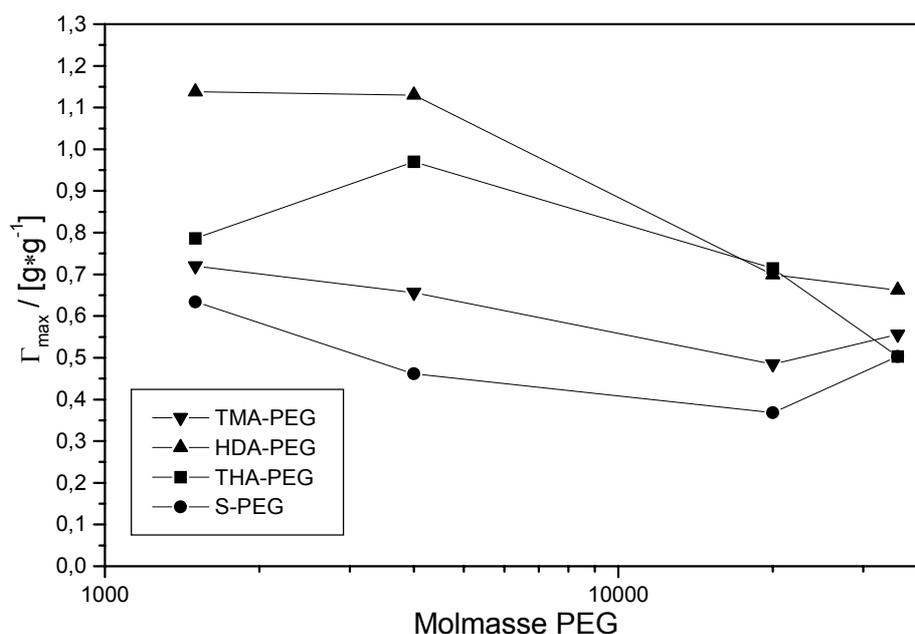


Abb. 3.11 Adsorptionsisothermen von S-PEG an Calciummontmorillonit



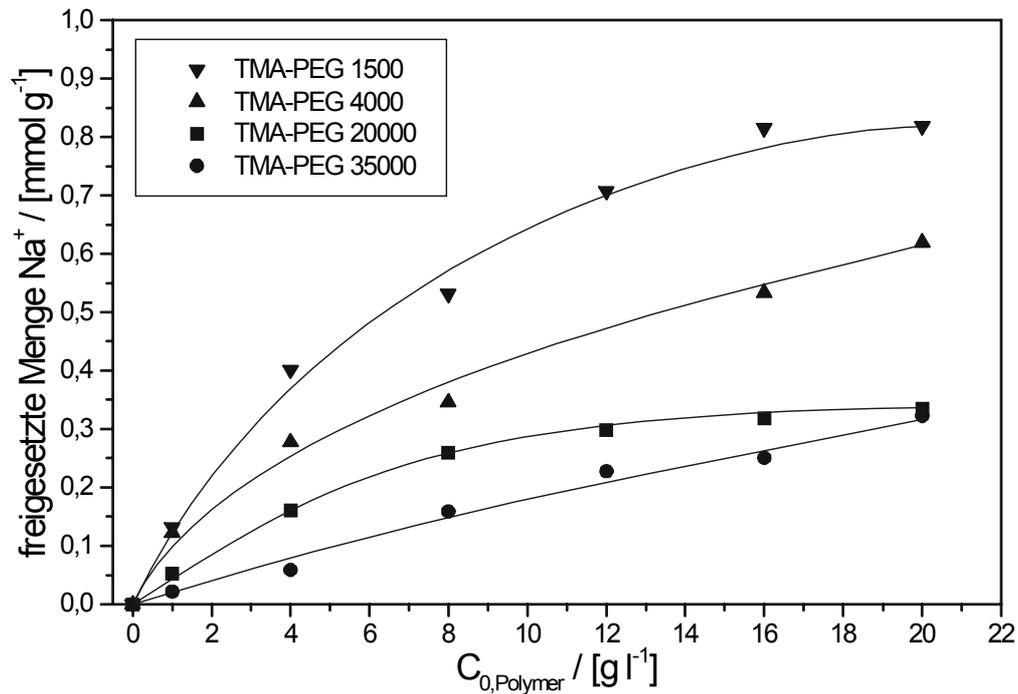
**Abb. 3.12** Maximal adsorbierte Polymermenge an Calciummontmorillonit als Funktion der Molmasse

Die Adsorptionsisothermen für den Calciummontmorillonit ähneln sehr denen vom Natriummontmorillonit. Auch hier steigen die Isothermen sehr steil an und erreichen schnell die maximal adsorbierte Polymermenge. Diese ist in Abb. 3.12 dargestellt und in Tab. 3.2 aufgelistet. Auch hier nimmt die Adsorptionsfähigkeit in der Reihenfolge HDA>THA>TMA>S-PEG ab.  $\Gamma_{\max}$  ist für die kurzkettigen Polymere größer als für die langkettigen Polymere. Insgesamt ist  $\Gamma_{\max}$  im Vergleich für die einzelnen Polymere beim Calciummontmorillonit geringer als beim Natriummontmorillonit.

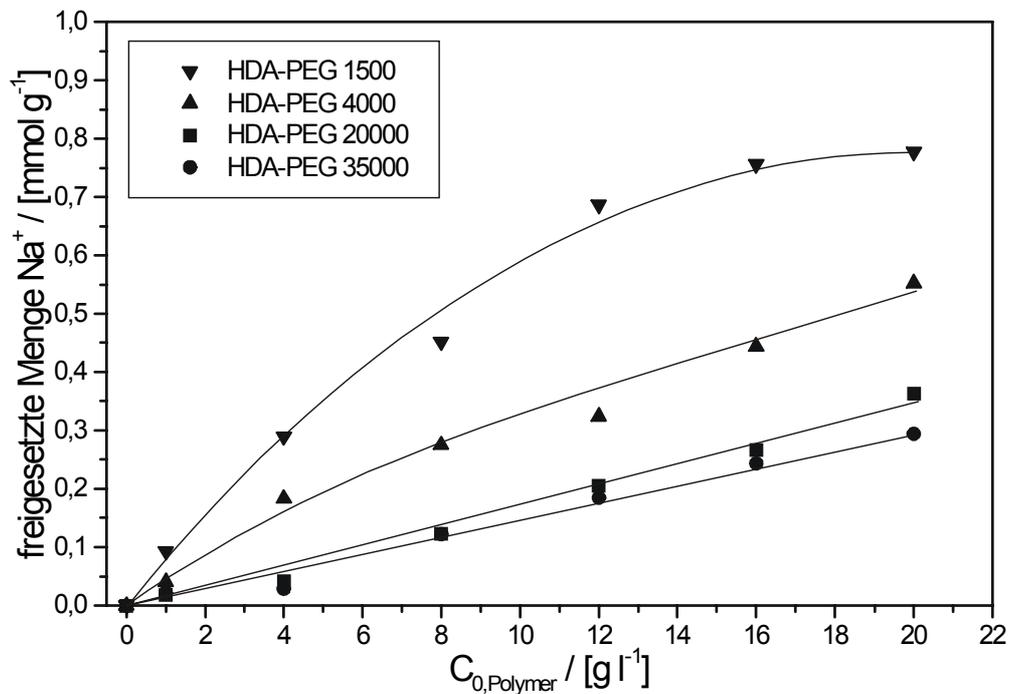
**Tab. 3.2** Maximal adsorbierte Polymermenge an Calciummontmorillonit

Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	Ladungsmenge			adsorbierte Menge $\Gamma_{\max}$					
	TMA	HDA	THA	TMA		HDA		THA	
	μmol g <sup>-1</sup>			g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>	g g <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
1500	1269	1016	2080	0.72	0.913	1.137	1.155	0.786	1.635
4000	453.1	498	926.1	0.656	0.297	1.129	0.562	0.97	0.898
20000	111.2	103.5	213.6	0.485	0.054	0.699	0.072	0.714	0.152
35000	53.8	52.6	107.5	0.556	0.03	0.662	0.034	0.503	0.054

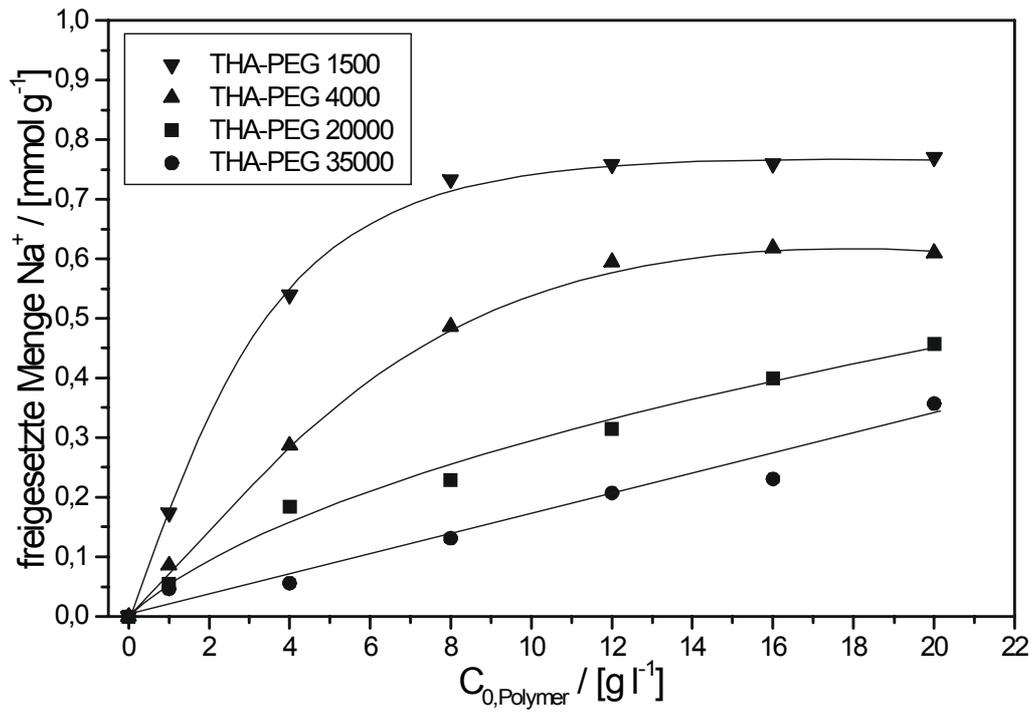
### 3.2.3 Kationenaustausch beim Natriummontmorillonit



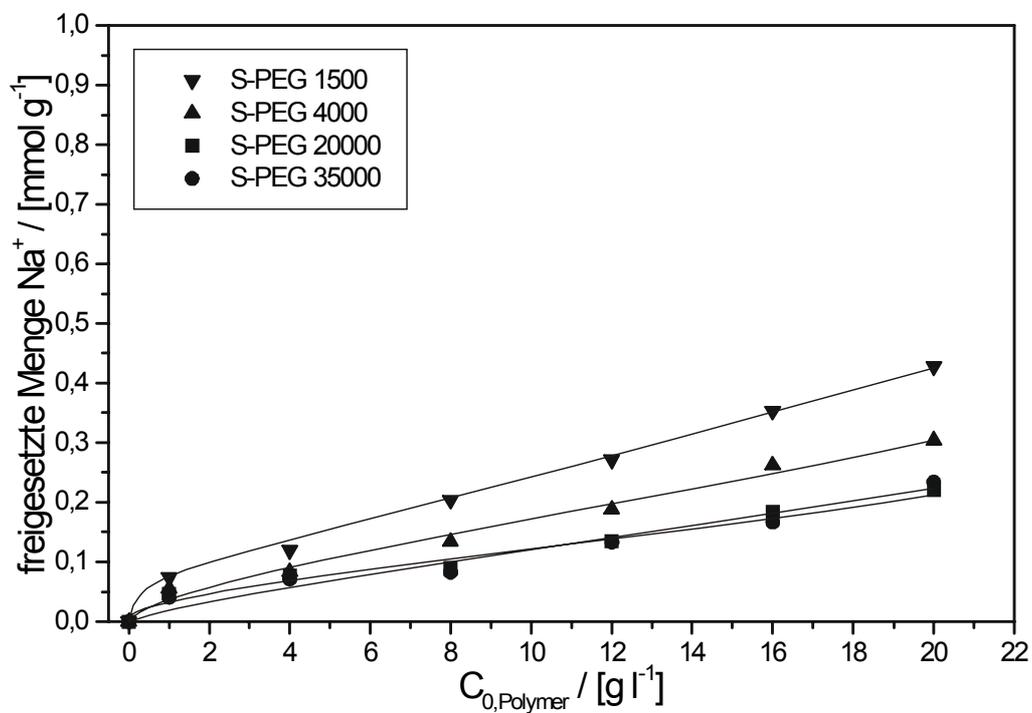
**Abb. 3.13** Freigesetzte Menge Natriumionen bei der Adsorption von TMA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



**Abb. 3.14** Freigesetzte Menge Natriumionen bei der Adsorption von HDA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



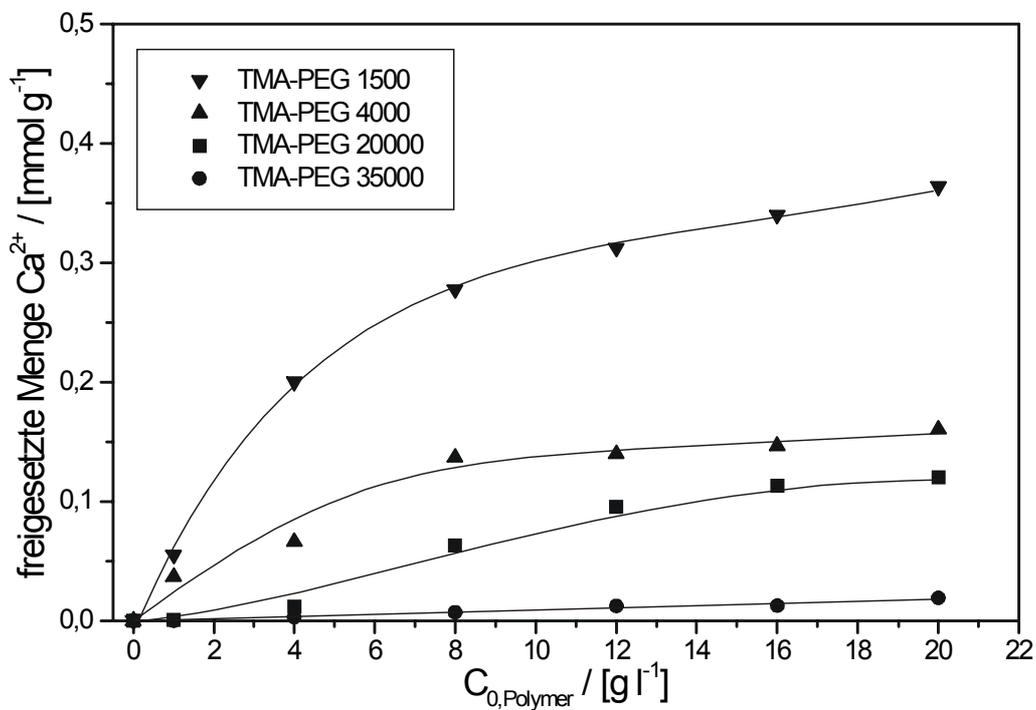
**Abb. 3.15** Freigesetzte Menge Natriumionen bei der Adsorption von HDA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



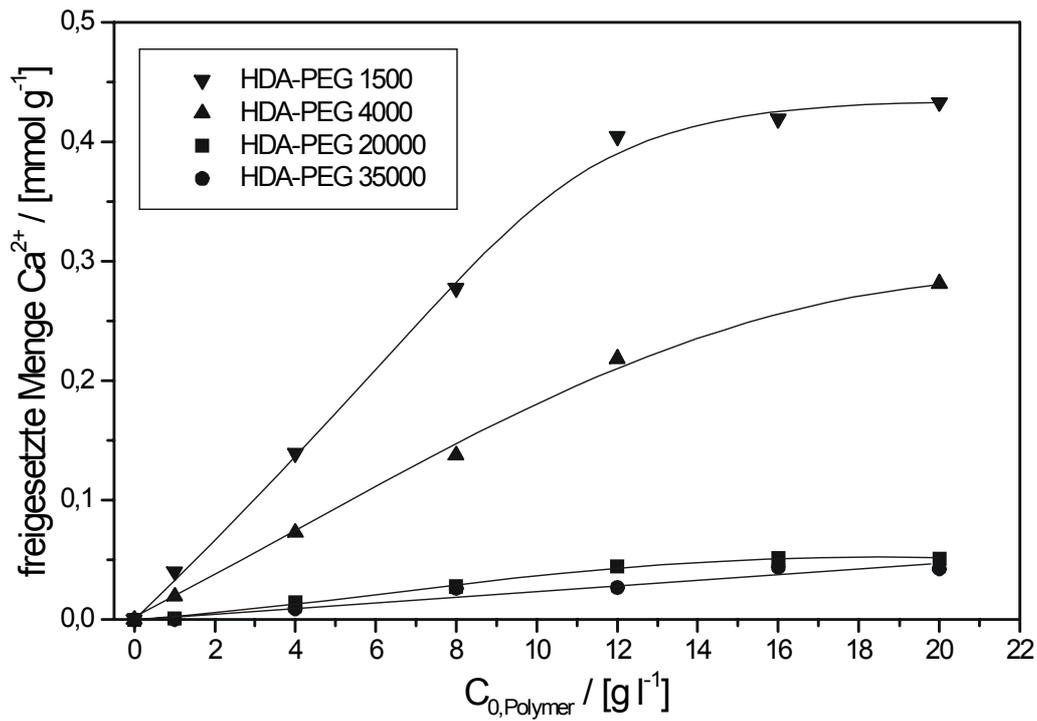
**Abb. 3.16** Freigesetzte Menge Natriumionen bei der Adsorption von S-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption

Die Menge der freigesetzten Natriumionen nimmt bei geringen Polymerkonzentrationen für die kurzkettigen Polymere stark zu, während bei den langkettigen Polymeren sich die Konzentration an Natriumionen nur langsam linear erhöht. Die Natriumionenkonzentrationen nehmen in der Reihe PEG 1500>4000>20000>35000 zu. Bei der Adsorption von TMA-PEG 1500, HDA-PEG 1500 und THA-PEG 1500 werden fast alle der austauschbaren Natriumionen desorbiert.

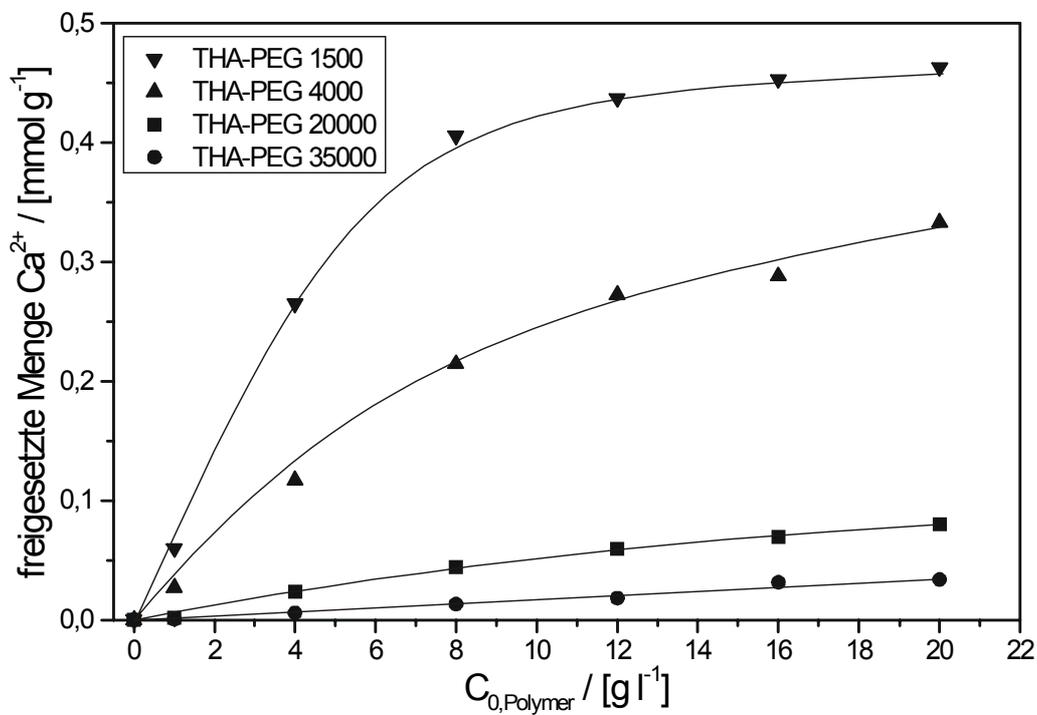
### 3.2.4 Kationenaustausch beim Calciummontmorillonit



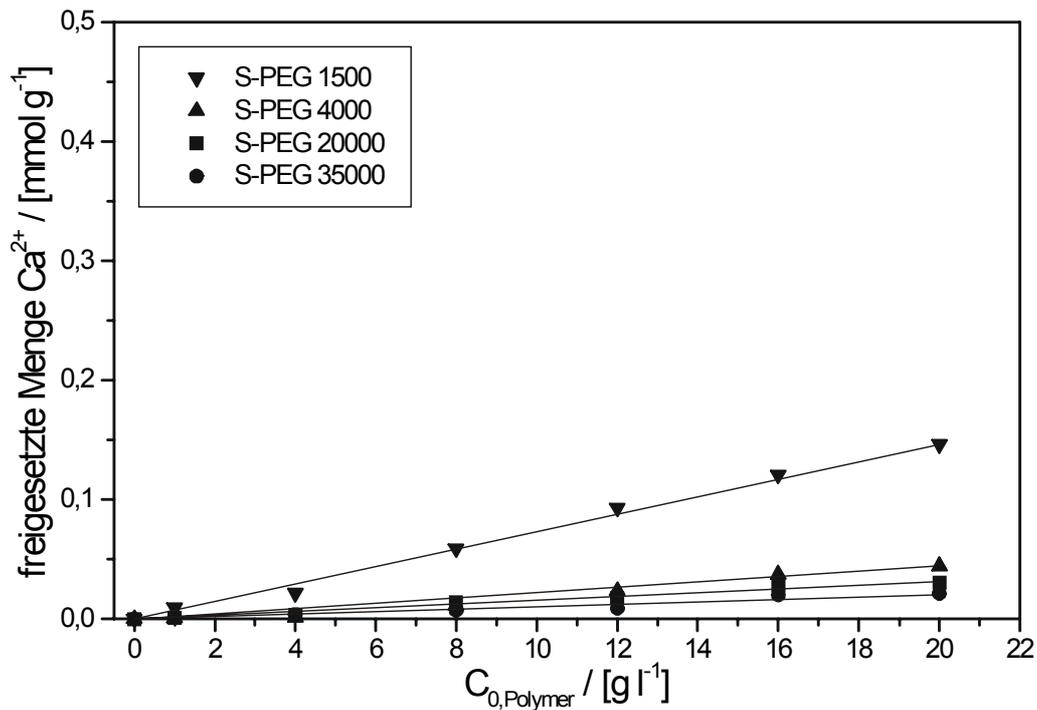
**Abb. 3.17** Freigesetzte Menge Calciumionen bei der Adsorption von TMA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



**Abb. 3.18** Freigesetzte Menge Calciumionen bei der Adsorption von HDA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



**Abb. 3.19** Freigesetzte Menge Calciumionen bei der Adsorption von THA-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption



**Abb. 3.20** Freigesetzte Menge Calciumionen bei der Adsorption von S-PEG als Funktion der Polymerkonzentration vor der Adsorption

Prinzipiell sind die Kurvenverläufe für die Desorption von Calciumionen denen der Natriumionen identisch. Es werden mehr Calciumionen bei Adsorption der kurzkettigen Polymere desorbiert, wobei die langkettigen Polymere nur sehr geringe Mengen an Calciumionen verdrängen können. Auch hier werden fast alle der austauschfähigen Calciumionen bei der Adsorption von TMA-PEG 1500, HDA-PEG 1500 und THA-PEG 1500 desorbiert.

### 3.3 Diskussion

#### Adsorptionsisothermen

Alle gemessenen Adsorptionsisothermen sind grundsätzlich vom high-affinity typ. Sämtliche Polymermoleküle werden aus Lösungen geringer Konzentration an der Partikeloberfläche adsorbiert. PARFITT und GREENLAND (1970a) beobachteten das gleiche Phänomen für die Adsorption von unmodifiziertem PEG an Montmorillonit. Das Adsorptionsmaximum wird schon relativ früh erreicht. Ab Gleichgewichtskon-

zentrationen von 5 g/l werden, von den langkettigen Polymeren einmal abgesehen (z.B. Abb. 3.4), kaum noch Polymere adsorbiert. Der leicht gekrümmte Verlauf der Adsorptionsisothermen bei Polymergleichgewichtskonzentrationen von 0-5 g/l deutet darauf hin, daß durch die Adsorption von Polymeren noch zusätzliche Adsorptionsmöglichkeiten für weitere Polymere geschaffen werden. Durch den Austausch der Zwischenschichtkationen durch die geladenen Gruppen der Polymere und die damit verbundene partielle Delamination sowohl der Natriummontmorillonit- als auch der Calciummontmorillonitplättchen werden zusätzliche Bindungsmöglichkeiten für die Polymere zugänglich. ZHAO et al. (1989) hingegen ermittelten einen Kurvenverlauf nach Freundlich für die Adsorption von unmodifiziertem PEG an Montmorillonit.

### **Mechanismus der Polymeradsorption**

Der Mechanismus der Adsorption von modifiziertem PEG kann durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden:

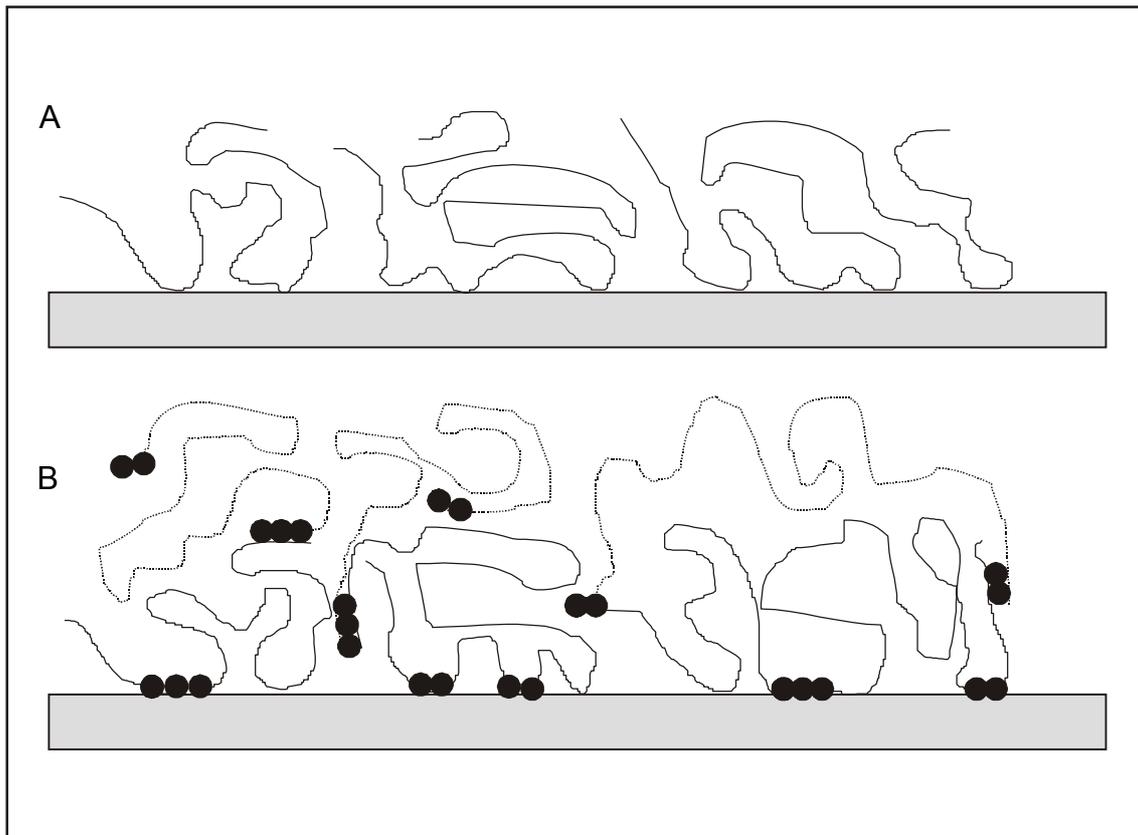
- Elektrostatische Bindung der kationischen Gruppen der Polymere nach Ionenaustausch der Zwischenschichtkationen
- Wasserstoffbrückenbindungen mit Silanolgruppen an den Kanten
- Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen auf der Partikeloberfläche oder mit Wassermolekülen im Zwischenschichtraum
- Ion-Dipol Wechselwirkungen mit den Zwischenschichtkationen
- Hydrophobe Wechselwirkungen der hydrophoben Molekülteile der Polymere untereinander (bei HDA-PEG und THA-PEG) und zwischen  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen der Polymere mit hydrophoben Bereichen auf der Partikeloberfläche

Daß die modifizierten Polymere tatsächlich über die elektrostatische Anziehung über die kationischen Gruppen auf der Tonmineraloberfläche gebunden werden, läßt sich zumindest für die kurzkettigen PEGs anhand der Kationenaustauschisothermen (Abb. 3.13-15, Abb. 3.17-19) bestätigen. Nach einem steilen Anstieg der Kationenaustauschisothermen wird ein mehr oder weniger ausgeprägtes Plateau erreicht. Je höher die Ladungsdichte der adsorbierten PEGs ist, desto größer ist die Menge der freigesetzten Kationen. Für die langkettigen PEGs konnte dies nicht bestätigt werden. Hier steigen die Kationenaustauschisothermen auch nach dem Errei-

chen von  $\Gamma_{\max}$  weiter an. Dies kann daran liegen, daß beim Zentrifugieren der Proben geringe Mengen an sehr feinteiligen Partikeln im Zentrifugat verbleiben. Die klar erscheinenden Zentrifugate zeigen im Laserlicht einen schwachen Tyndall-Effekt. Sehr feinteilige Partikel lassen sich auch bei wesentlich höheren Zentrifugalbeschleunigungen nicht entfernen.

Da PEG in wäßriger Lösung die Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt, liegt es nahe, daß PEG über Wasserstoffbrücken direkt an die Partikeloberfläche oder indirekt über Wassermoleküle gebunden wird. PARFITT und GREENLAND (1970a) beschreiben die Adsorption von ungeladenen PEGs mit Molmassen zwischen 200 und 20000 als entropischen Prozeß. Zunächst wird das adsorbierte Wasser von der Partikeloberfläche verdrängt und durch Polymer ersetzt, welches über Wasserstoffbrücken mit den Hydrathüllen der Zwischenschichtkationen gebunden wird. Dieser Prozeß ist mit einem Entropiegewinn verbunden, welcher die Triebkraft für die Polymeradsorption ist (THENG 1979, THENG 1982). Der Entropiegewinn ist größer, je höher die Molmasse der adsorbierten Polymere ist. Nach PARFITT und GREENLAND treten Ion-Dipol Wechselwirkungen bei der Adsorption von PEG an Montmorillonit nicht auf, da sonst geringere Mengen PEG an der Natriummontmorillonit als an Calciummontmorillonit adsorbiert würden, was aber nicht der Fall ist. Sie bestimmten die freie Adsorptionsenergie in Bezug auf die Zwischenschichtkationen in der Reihenfolge  $-\Delta G^m_{\text{Cs}} > -\Delta G^m_{\text{Na}} > -\Delta G^m_{\text{Ca}} > -\Delta G^m_{\text{Al}}$ . Würde die Adsorption über Ion-Dipol Wechselwirkungen verlaufen, wäre die umgekehrte Reihenfolge zu erwarten. Die Autoren nehmen daher an, daß nur schwache Wasserstoffbrückenbindungen bestehen, vermutlich zwischen PEG und der Hydrathülle der Zwischenschichtkationen. Wasserstoffbrückenbindungen bei der Adsorption von ungeladenen Polymeren wurden von vielen weiteren Autoren beschrieben (z.B. GREENLAND 1963, LEVY und FRANCIS 1975, VOLPERT et al. 1998, BUJDAK et al. 2000). Über Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen PEG und Zwischenschichtkationen bzw. der Komplexbildung von PEG mit Kationen ist in der Literatur leider nur wenig bekannt (DAU 1996). Daß zusätzlich zu Wasserstoffbrückenbindungen hydrophobe Wechselwirkungen bei der Adsorption von PEG auftreten, haben RUBIO und KITCHENER (1976) an unterschiedlich vorbehandeltem Siliciumdioxid gezeigt. Die Adsorption von PEG wird durch hydrophobe Bereiche zwischen den Silanolgruppen begünstigt. VOLPERT et al. (1998) haben bei der Adsorption von hydrophob modifizierten Polyacrylamiden an Montmorillonit eine wesentlich höhere Adsorptionsrate ermittelt als mit unmodifi-

ziertem Polyacrylamid. Sie erklären die starke Adsorption zum Einen durch Wechselwirkungen der hydrophoben Gruppen im Polymer mit den Si-O-Si-Bindungen der Partikeloberfläche, welche einen gewissen hydrophoben Charakter besitzen (Abb. 3.21). Zum Anderen werden weitere Polymere, welche nicht direkt mit der Partikeloberfläche verbunden sind, über die hydrophoben Gruppen an die Polymere gebunden, die direkt adsorbiert sind.



**Abb. 3.21** A) Adsorption eines Polymers auf einer Partikeloberfläche über Wasserstoffbrückenbindungen. B) Zusätzliche Adsorption über hydrophobe Wechselwirkungen zwischen Polymersegmenten und Partikeloberfläche sowie Polymersegmenten untereinander (nach VOLPERT et al. 1998).

Eine genaue Unterscheidung der verschiedenen Adsorptionsmechanismen von Polymeren ist sehr schwierig. Trotzdem lassen sich gewisse Aussagen treffen. Sicherlich werden alle kationisch modifizierten PEGs aufgrund von elektrostatischer Anziehung der kationischen Gruppe und der negativ geladenen Silicatoberfläche gebunden. Hinzu kommt noch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen der Polymersegmente mit den Kanten bzw. mit der Hydrathülle der Zwischenschichtkationen. Für die negativ geladenen S-PEGs stellt dies wahrscheinlich die stärkste Bin-

dungsart dar. Hydrophobe Wechselwirkungen treten bei HDA-PEG und THA-PEG auf, die durch ihre unpolaren Reste deutlich hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

### **Adsorbierte Menge**

Die Molmassenabhängigkeit der maximal adsorbierten Menge kann durch Gleichung 3.1 beschrieben werden. Demnach sollte die adsorbierte Menge der Molmasse der Polymere proportional sein. Für unmodifiziertes PEG konnte dies von DAU (1996) bestätigt werden. Die maximal adsorbierte Menge steigt mit zunehmender Molmasse der Polymere an. Für die modifizierten Polymere gilt dieser einfache exponentielle Zusammenhang zwischen Molmasse und adsorbierter Menge nicht. Vielmehr fällt auf, daß die kurzkettigen Polymere in weitaus größeren Mengen adsorbiert werden als die langkettigen. Für Natriummontmorillonit wird ein Maximum der adsorbierten Menge bei einer Molmasse von 4000 bei TMA-PEG, HDA-PEG und THA-PEG erreicht. Beim Calciummontmorillonit wird nur beim THA-PEG das Maximum der Adsorption bei einer Molmasse von 4000 beobachtet. Die verstärkte Adsorption von kurzkettigen PEG läßt sich durch die bessere Zugänglichkeit der kleinen Moleküle für die Oberfläche erklären. Außerdem ist anzunehmen, daß kleine Moleküle eher in der Lage sind, zwischen die nicht delaminierten Tonmineralschichten einzudringen.

Das Adsorptionsvermögen nimmt, vom PEG 35000 abgesehen, in der Reihenfolge HDA-PEG > THA-PEG > TMA-PEG > S-PEG sowohl für Natrium- als auch Calciummontmorillonit ab. HDA-PEG wird aufgrund hydrophober Wechselwirkungen in einer großen Menge gebunden. Zusätzlich ist die Adsorption von Mizellen denkbar, da die HDA-PEGs alles haben, was ein Tensid auszeichnet: eine hydrophobe Kopfgruppe und einen hydrophilen Rest, bestehend aus Polyethylenoxideinheiten und quartären Ammoniumionen. Besonders die Lösungen von HDA-PEG 1500 und 4000 schäumen sehr stark. Manne (1997) hat mittels AFM-Aufnahmen gezeigt, daß Tenside an Glimmern in Form von flexiblen parallel gelagerten Zylindermizellen gebunden werden. Bei THA-PEG tritt der hydrophobe Charakter nicht so sehr in den Vordergrund. Hier ist die Adsorptionsfähigkeit hauptsächlich durch die vier positiven Ladungen gegeben, die jedes Molekül trägt. TMA-PEG besitzt nur zwei positive Ladungen pro Molekül und wird dementsprechend in einem geringeren Maße adsor-

biert. Da S-PEG keine positiven Ladungen trägt, besitzt es auch eine weitaus geringere Affinität zur Tonmineraloberfläche und wird folglich am geringsten adsorbiert.

Rückschlüsse auf die Konformation der adsorbierten Polymere zu treffen ist sehr schwierig, da die Gleichung 3.1 für die modifizierten PEGs nicht gilt. Jedoch geben unterschiedliche Autoren an, daß unmodifiziertes PEG aufgrund seiner ausgesprochenen Hydrophilie zu sehr vielen Kontakten mit der Tonmineraloberfläche befähigt ist und deshalb relativ flach auf der Oberfläche liegt (z.B. BURCHILL et al. 1983, LIN et al. 2001). Anderen Autoren zufolge geht die flache Anordnung der Polymerketten bei steigender Adsorptionsrate in eine Konformation über, bei der die einzelnen Polymere nur noch mit wenigen Segmenten auf der Partikeloberfläche gebunden sind und die ungebundenen Polymersegmente weit in die Lösung hineinragen und damit die Dicke der adsorbierten Schicht stark erhöhen (z.B. BOTTERO et al. 1988, VOLPERT et al. 1998).

Das relativ geringe Adsorptionsvermögen von Natrium- und Calciummontmorillonit für THA-PEG 1500 läßt sich erklären, wenn man die Fließeigenschaften (Kap. 5.2) der Dispersionen zugrunde legt. Es werden schon bei Feststoffgehalten von 0.5% und Polymergehalten von nur 4 g/l sofort sehr steife Gele ausgebildet. Dadurch sind viele Stellen auf der Partikeloberfläche und der Zwischenschichtraum für die Polymere nicht mehr erreichbar. Dies zeigen auch die röntgenographischen Untersuchungen (Kap. 4.2), wo die geringste Schichtaufweitung für THA-PEG 1500 ermittelt wird. Schon GREENLAND (1963) hat beschrieben, daß die Gelbildung und auch die Verbrückungsflockung sich negativ auf das Adsorptionsvermögen für Polymere auswirken.

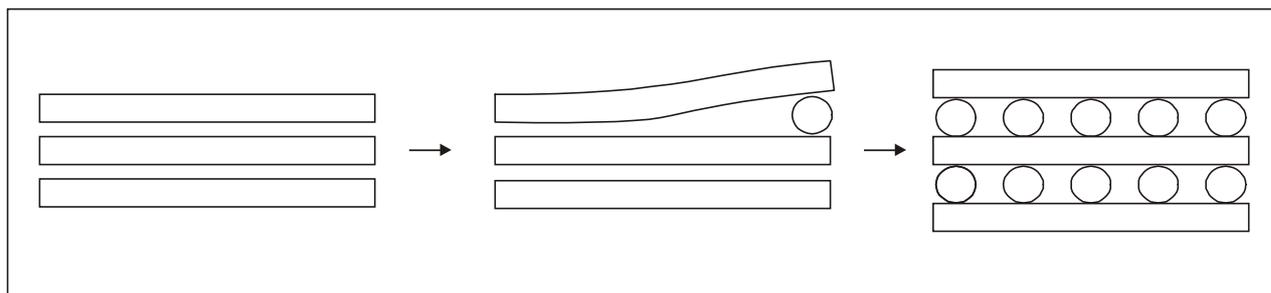
Abweichungen finden sich auch bei PEG 35000. Es fällt auf, daß die maximal adsorbierte Menge mit der Erhöhung der Molmasse von 20000 auf 35000 bei HDA-PEG und THA-PEG sinkt, während sie für TMA-PEG und S-PEG zunimmt (Abb. 3.7, Abb. 3.12). Der Anstieg bei TMA-PEG und S-PEG läßt sich durch die höhere Molmasse erklären. Es werden zwar nicht mehr Moleküle adsorbiert, aber die adsorbierte Menge in g/g nimmt jedoch aufgrund der Molmasse zu. Bei den Molekülen mit hydrophobem Anteil ist es möglich, daß die hydrophoben Kohlenstoffketten von den  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Gruppen der Polyethylenglycolkette umgeben und somit abgeschirmt werden (DAU 1996). Dieser Effekt ist natürlich größer, je länger die Polymerkette ist. DUBIN et al. (1992) diskutieren die gleichen Wechselwirkungen zwischen PEG und Tensiden.

Aus Abb. 3.7 und Abb. 3.12 wird deutlich, daß Natriummontmorillonit aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Oberfläche ein höheres Adsorptionsvermögen für die einzelnen PEGs besitzt als Calciummontmorillonit. Dies bestätigten auch GREENLAND (1963) für Polyvinylalkohol, PARFITT und GREENLAND (1970a) für PEG mit der Molmasse 300, LEVY und FRANCIS (1975) für Polyvinylpyrrolidon, DAU 1996 für kationisch modifiziertes PEG usw. Einzig ZHAO et al. (1989) bestimmten für Calciummontmorillonit eine höhere Adsorptionsmenge als für Natriummontmorillonit. Allerdings sind ihre Adsorptionsisothermen wenig aussagekräftig, da das Adsorptionsmaximum offensichtlich nicht erreicht wurde.

## 4 Röntgenographische Untersuchungen

### 4.1 Einführung

Montmorillonite können auf ganz unterschiedliche Art und Weise geladene oder auch ungeladene organische Moleküle zwischen den Silicatschichten einlagern. Neben der Solvatation im Zwischenschichtraum tritt auch noch die Verdrängung von Wassermolekülen, anorganischen oder organischen Zwischenschichtkationen auf. Außerdem werden organische Moleküle durch Komplexbildung mit den Zwischenschichtkationen gebunden.



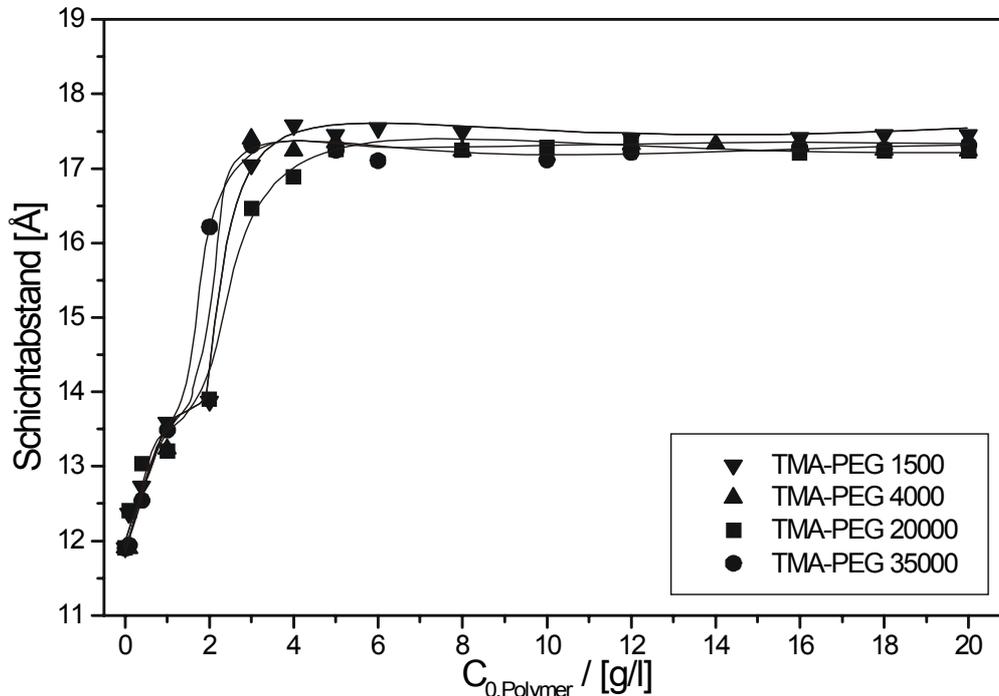
**Abb. 4.1** Einlagerung von organischen Molekülen in die Silicatschichten von Montmorillonit.

Bei der Einlagerung erfolgt zunächst eine elastische Verformung der Schichten im Randbereich (Abb. 4.1). Es bildet sich eine Reaktionsfront aus (bei großen Kristallen auch mehrere Reaktionsfronten), die immer tiefer in die Schichten eindringt. Am Endstadium der Einlagerung kann eine gleichmäßige Aufweitung der Schichten erreicht sein. Bei hochgeladenen, großen Molekülen findet eine Schichtaufweitung nur im Randbereich der Silicatschichten statt, da ein tieferes Eindringen durch eine Vielzahl von Kontakten der Gastmoleküle mit den Silicatschichten verhindert wird (LAGALY 1993). Das Ausmaß der Schichtaufweitung lässt sich röntgenographisch verfolgen. Zeigt der  $d(001)$ -Reflex einen scharfen Peak, sind die Schichten gleichmäßig voneinander entfernt. Eine Peakverbreiterung deutet dagegen auf eine ungleichmäßige Schichtaufweitung hin.

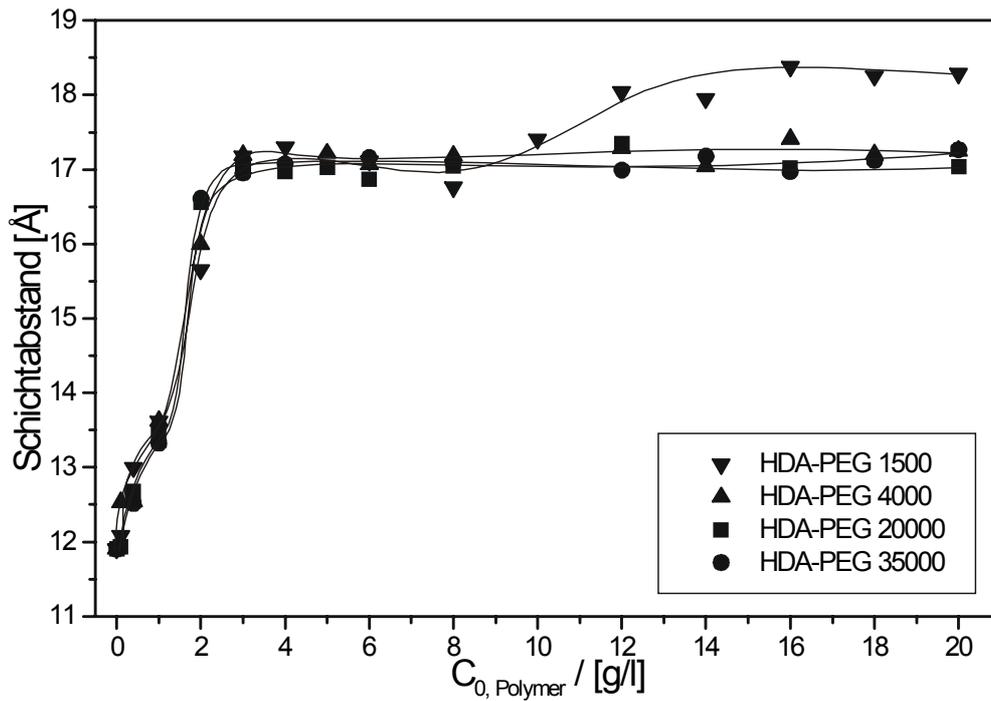
Viele Polymere sind in der Lage, in die Zwischenschichträume von Montmorilloniten einzudringen. Sehr ausführlich wurde die Intercalation von Polyethylenglycolen beschrieben (z.B. RUIZ-HITZKY und ARANDA 1990, OGATA et al. 1997, HARRIS et al. 1999, ARANDA und RUIZ-HITZKY 1999, KUPPA und MANIAS 2001, LIN et al. 2001). Bei den hier beschriebenen Verfahren werden die Montmorillonite dispergiert und die Polyethylenglycole aus einer wässrigen Lösung eingelagert. VAIA et al. (1995, 1997) haben direkt Polyethylenglycol aus einer Schmelze in Montmorillonit eingelagert. Die bei beiden Verfahren hergestellten Polymer-Tonmineral-Nanocomposite zeichnen sich durch eine hohe Ionenleitfähigkeit aus, wodurch sie für die Elektrotechnik von großem Interesse sind.

## 4.2 Ergebnisse

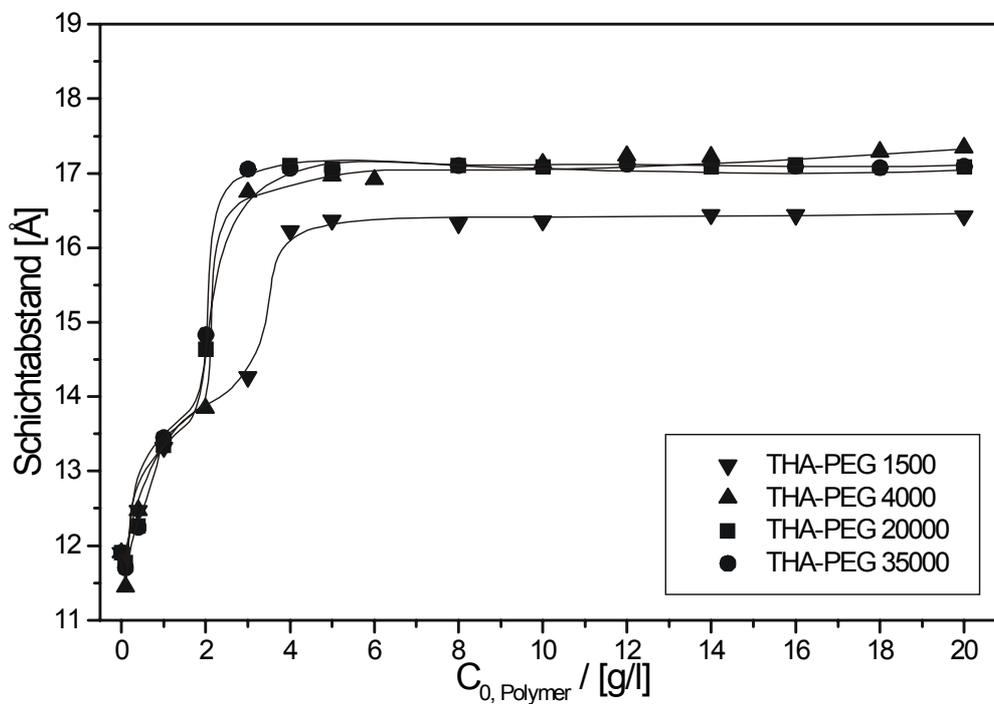
### 4.2.1 Schichtabstände: Natriummontmorillonit und PEG



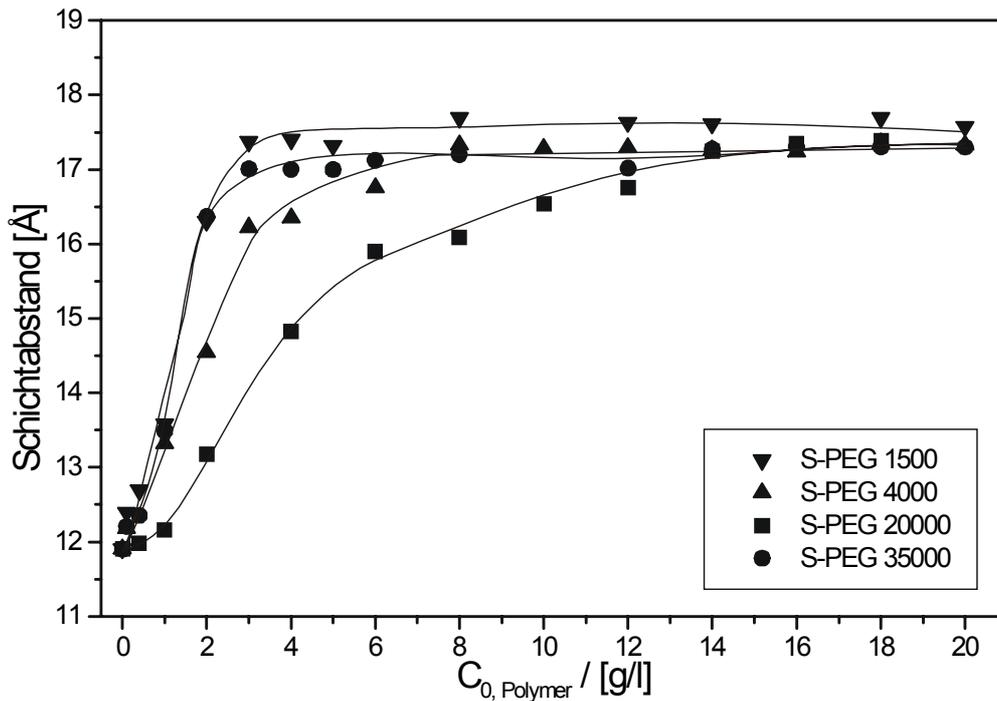
**Abb. 4.2** Schichtabstände bei der Adsorption von TMA-PEG an Natriummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



**Abb. 4.3** Schichtabstände bei der Adsorption von HDA-PEG an Natriummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



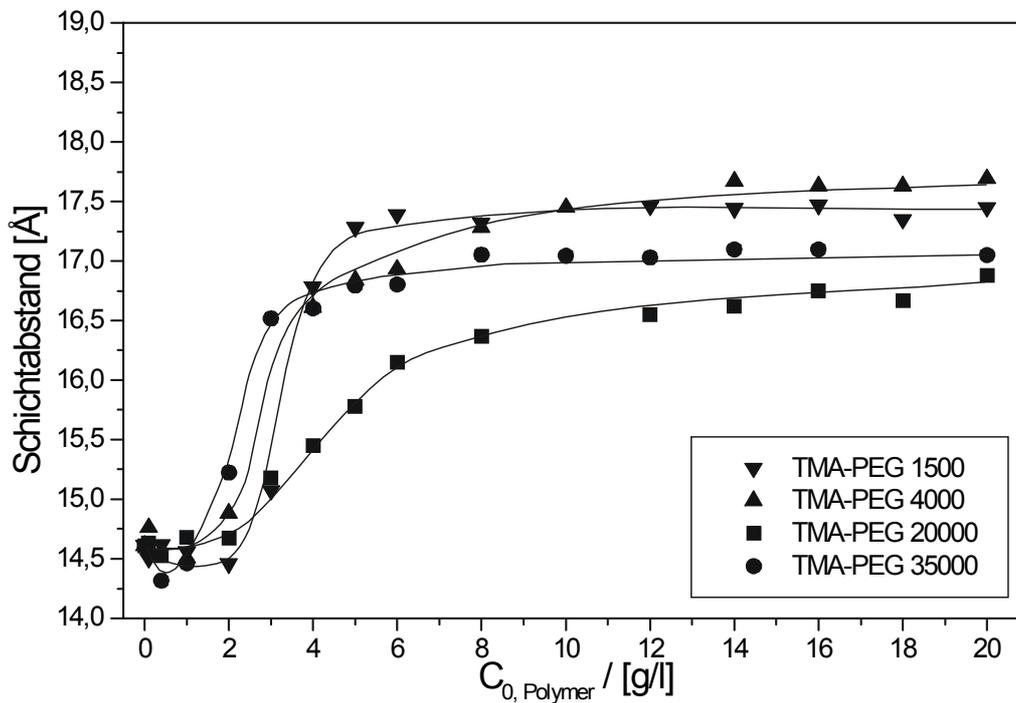
**Abb. 4.4** Schichtabstände bei der Adsorption von THA-PEG an Natriummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



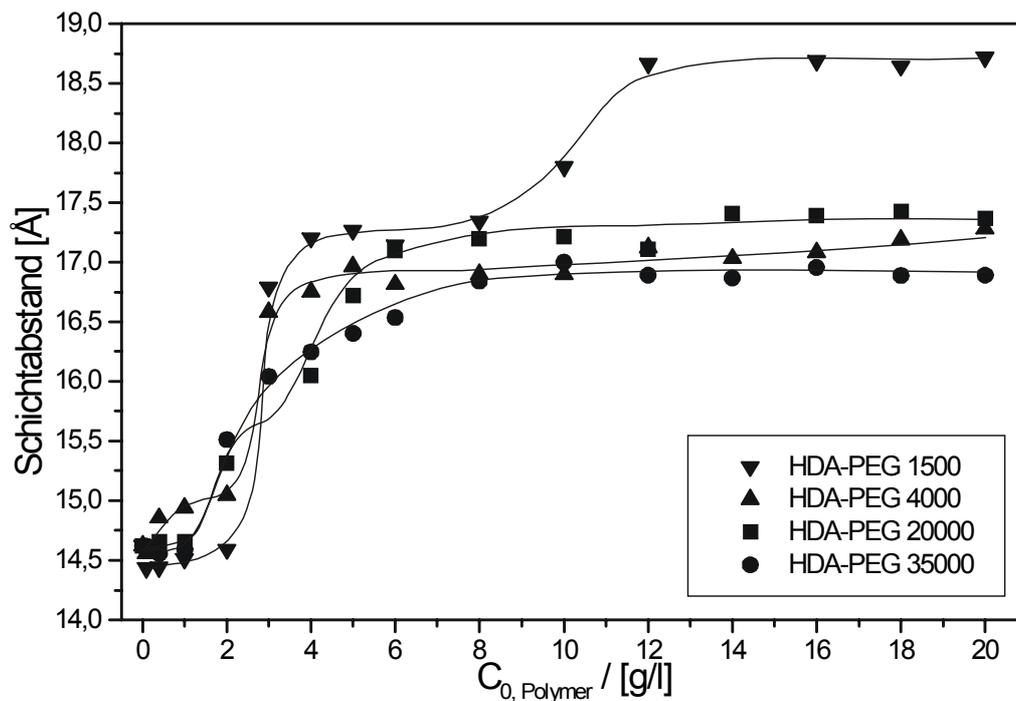
**Abb. 4.5** Schichtabstände bei der Adsorption von S-PEG an Natriummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)

Die Schichtabstände aller Natriummontmorillonite mit TMA-PEG, HDA-PEG und THA-PEG ändern sich in gleicher Weise. Bei sehr geringen Polymermengen (bis 1 g/l) steigt der Schichtabstand zunächst steil von 11.7 Å (für reinen lufttrockenen Montmorillonit) auf ca. 13.5 Å an. Zwischen einer Konzentration von 1 g/l und 1.5 g/l tritt eine Schulter auf. Ab 1.5 g/l und 2 g/l steigen die Kurven wieder steil an und erreichen ab ca. 3 – 4 g/l ein konstantes Plateau bei 17.1 – 17.5 Å bzw. 16.4 Å für THA-PEG 1500. Eine Ausnahme macht auch HDA-PEG 1500, indem ein weiterer Anstieg der Schichtabstände ab einer Polymerkonzentration von ca. 12 g/l auf 18.2 Å erfolgt. Die Proben mit S-PEG zeigen ebenfalls ein Plateau bei 17.3 – 17.4 Å, allerdings fehlt bei ihnen die Schulter bei 13.5 Å.

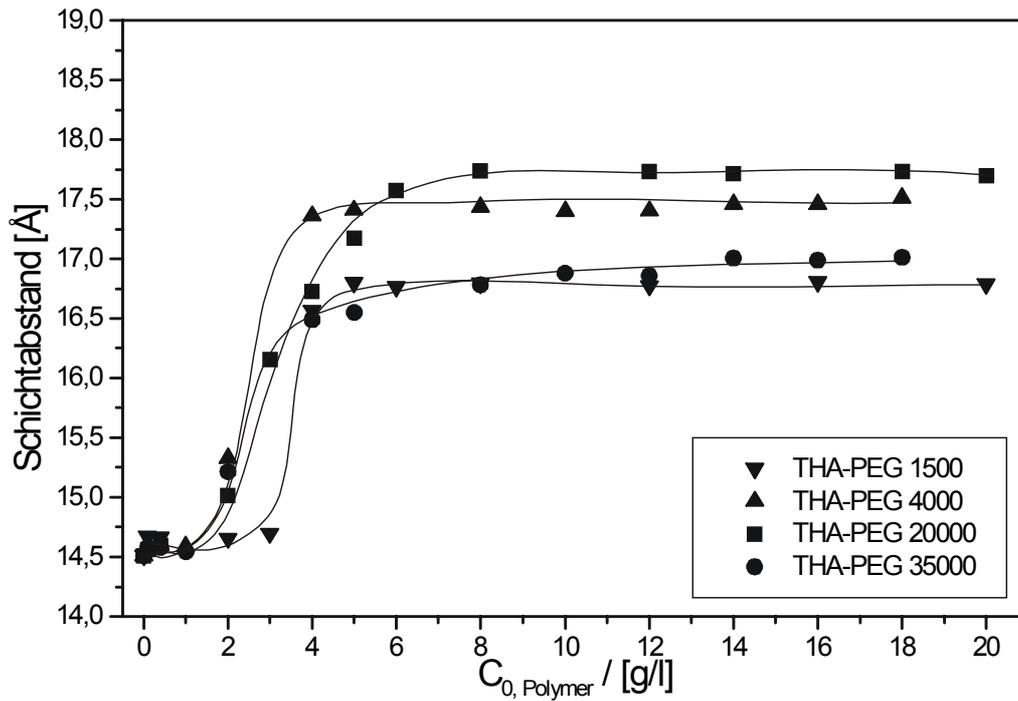
## 4.2.2 Schichtabstände: Calciummontmorillonit und PEG



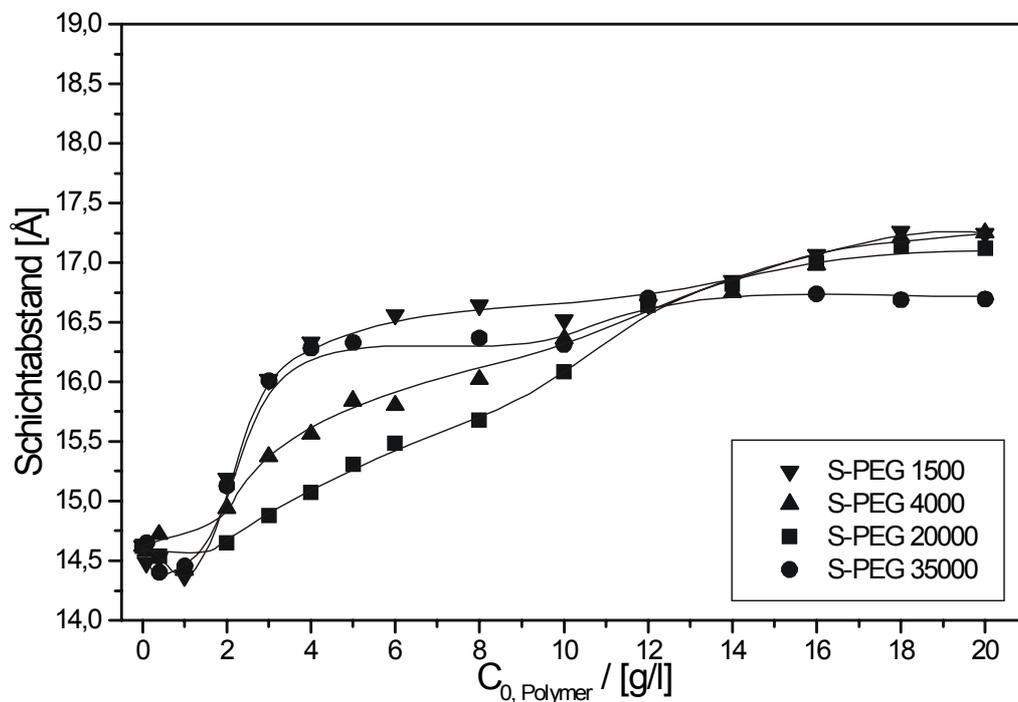
**Abb. 4.6** Schichtabstände bei der Adsorption von TMA-PEG an Calciummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



**Abb. 4.7** Schichtabstände bei der Adsorption von HDA-PEG an Calciummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



**Abb. 4.8** Schichtabstände bei der Adsorption von THA-PEG an Calciummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)



**Abb. 4.9** Schichtabstände bei der Adsorption von S-PEG an Calciummontmorillonit als Funktion der zugesetzten Polymermenge (luftgetrocknete Proben)

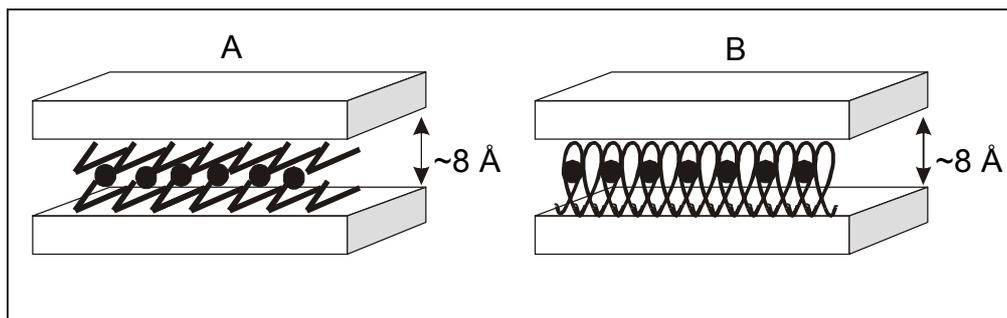
Bei der Adsorption von modifiziertem PEG an Calciummontmorillonit fehlt die erste Adsorptionsstufe (Abb. 4.6 – 4.9). Vielmehr bleibt der Schichtabstand zunächst bis zu einer Polymermenge von ca. 1.5 g/l konstant bei ca. 14.3 – 14.7 Å. Oberhalb einer Polymerkonzentration von 1.5 g/l steigt der Schichtabstand mehr oder weniger steil an bis ein Plateau erreicht wird, das für die einzelnen Polymere bei 16.7 – 17.6 Å (zweites Plateau für HDA-PEG 1500 bei 18.7 Å) liegt. Die Kurven der Proben, die TMA-PEG 20000, S-PEG 20000 und S-PEG 35000 enthalten, steigen eher kontinuierlich als sprunghaft an. Der maximale Schichtabstand hängt im Gegensatz zum Natriummontmorillonit stärker von der Molmasse bzw. der Ladung der Polymere ab. In Tabelle 4.1 sind die Plateauwerte der Schichtabstände für Natrium- bzw. Calciummontmorillonit zusammengefaßt.

**Tab. 4.1** Schichtabstände bei der Adsorption von modifiziertem PEG an Natrium- bzw. Calciummontmorillonit

Polymer	Natriummontmorillonit Plateauwert / Å	Calciummontmorillonit Plateauwert / Å
TMA-PEG 1500	17.5	17.4
TMA-PEG 4000	17.3	17.6
TMA-PEG 20000	17.3	16.7
TMA-PEG 35000	17.3	17.0
HDA-PEG 1500	17.2 / 18.2	17.2 / 18.7
HDA-PEG 4000	17.2	17.1
HDA-PEG 20000	17.1	17.3
HDA-PEG 35000	17.1	16.9
THA-PEG 1500	16.4	16.8
THA-PEG 4000	17.2	17.4
THA-PEG 20000	17.1	17.6
THA-PEG 35000	17.1	16.9
S-PEG 1500	17.5	17.2
S-PEG 4000	17.3	17.1
S-PEG 20000	17.3	17.0
S-PEG 35000	17.3	16.8

### 4.3 Diskussion

Das erste Plateau bei 13.5 Å für Natriummontmorillonit und TMA-PEG, HDA-PEG und THA-PEG bedeutet eine Zunahme des Schichtabstandes von ca. 3.8 Å bezogen auf den reinen, bei 200° C getrockneten Natriummontmorillonit (9.7 Å). Ein Schichtabstand von 4 Å entspricht einer flach zwischen den Silicatschichten liegenden PEG-Kette, die eine Zickzack-Form aufweist. WU und LERNER (1993) ermittelten einen Schichtabstand von 13.6 Å bei der Einlagerung von 0.15 g PEG in 1 g Natriummontmorillonit, welchen sie mit der Ausbildung einer Polymermonoschicht zwischen den Silicatschichten begründen. Die Zickzack-Form der Polymerkette kann einerseits durch eine all-trans-Konformation und andererseits durch eine trans-gauche-trans-Konformation (Mäanderform) verwirklicht sein. Welche der Konformation auftritt, kann allerdings durch die vorliegenden Messungen nicht bestimmt werden.



**Abb. 4.10** Mögliche Polymerkonformationen: A) Zickzack-Doppelschicht, B) helikale Struktur

Der weitere Anstieg des Schichtabstandes auf 17.1 – 17.5 Å entspricht einer Gesamtaufweitung der Silicatschichten auf 7.4 – 7.8 Å (Tab. 4.1). Für eine Schichtaufweitung auf ca. 8 Å lassen sich zwei unterschiedliche Strukturen diskutieren. In reinem Polyethylenglycol nehmen die Polymermoleküle eine helikale Struktur ein, wobei sieben Ethylenglycoleinheiten zwei Windungen der Helix bilden ( $7_2$ -Helix, TADOKORO et al. 1964). Nach TAKAHASHI und TADOKORO (1973) beträgt die Grundfläche einer solchen Helix 6.8 – 7.5 Å, was recht gut mit den gemessenen Schichtabstandsänderungen übereinstimmt. Eine helikale Struktur für in Montmorillonit eingelagerte Polyethylenglycole (Abb.4.10 B) wird von vielen Autoren beschrieben. RUIZHITZKY und ARANDA (1990) bestimmten den Schichtabstand von Lithiummontmorillonit, in dem sie zuvor PEG 100000 eingelagert hatten, zu 17.2 Å, was einer Schichtaufweitung von 7.7 Å entspricht. Aufgrund von IR-Messungen nehmen sie an, daß

das Polymer zwischen den Silicatschichten in einer helikalen Struktur vorliegt und die Zwischenschichtkationen sich in der Mitte der Helix befinden. Auch ARANDA et al. (1992), ARANDA und RUIZ-HITZKY (1992), RUIZ-HITZKY (1993) und RUIZ-HITZKY et al. (1995) geben für verschiedene Montmorillonit-PEG-Nanocomposite aufgrund von IR-,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{23}\text{Na}$  NMR-Messungen für das eingelagerte PEG eine helikale Struktur an.

Im Gegensatz zur helikalen Struktur der eingelagerten PEGs wäre auch eine bimolekulare Polymerschicht jeweils in Zickzack-Konformation zwischen den Silicatschichten denkbar, so daß sich eine Polymerdoppelschicht ausbilden würde (Abb. 4.10 A). Auch durch diese Struktur würde eine Schichtaufweitung von nahezu 8 Å resultieren. Diese Doppelschichtanordnung wird von WU und LERNER (1993) favorisiert. Sie argumentieren dahingehend, daß sich zunächst bei kleinen Polymermengen aus sterischen Gründen eine Polymermonoschicht ausbildet, wodurch eine Schichtaufweitung auf 13.6 Å resultiert. Eine helikale Struktur ist in diesem Fall ausgeschlossen. Die weitere Schichtaufweitung auf 17.7 Å bei höheren Polymerkonzentrationen beinhaltet schon die Polymermonoschicht der „13.6 Å – Phase“, wodurch eine weitere Schichtaufweitung nur durch die Einlagerung einer weiteren Monoschicht zustande kommen kann. BILLINGHAM et al. (1997) sind aufgrund von IR- und röntgenographischen Messungen der Auffassung, daß PEG in Form von Monoschichten und Doppelschichten in Montmorillonit eingelagert wird. KUPPA und MANIAS (2001) leiten aus der Elektronendichteverteilung über Computersimulationen eine „nicht-kristalline“ Polymerdoppelschicht ab. Auch ARANDA und RUIZ-HITZKY (1999) haben durch IR-Messungen an Ammoniummontmorillonit das Auftreten einer Polymerdoppelschicht beobachtet. Nach diesen beiden Autoren soll sich eine planare Zickzack-Kette bilden, wenn die Zwischenschichtkationen Wasserstoffbrückenbindungen mit dem PEG bilden können (z.B.  $\text{NH}_4^+$ ). Dasselbe gilt für Ionen mit hoher Hydratationsenergie wie z.B.  $\text{Ca}^{2+}$  (ARANDA und RUIZ-HITZKY 1992, BREEN et al. 1999).

Es scheint erstaunlich, daß bei den meisten Proben der maximale Schichtabstand schon bei Polymerkonzentrationen von 3 – 4 g/l erreicht ist. DAU (1996) hat durch einfache geometrische Überlegungen gezeigt, daß durch eine unimolekulare Polymerschicht maximal 0.16 g/g und durch eine bimolekulare Schicht 0.32 g/g PEG adsorbiert werden. Die Stufe bei 13.5 Å bei einer Polymerkonzentration von ca. 1.5 g/l entspricht einer adsorbierten Menge von 0.15 g/g und stimmt sehr gut mit dem theoretischen Wert überein. Auch das schnelle Erreichen der Doppelschichtkapazität

bei Polymerkonzentrationen von 3 – 4 g/l (0.3 - 0.4 g/g adsorbierte Menge) deckt sich mit der theoretischen Überlegung (0.32 g/g) und mit den Experimenten von WU und LERNER (1993), die für die Monoschichtkapazität 0.15 g/g und für die Doppelschichtkapazität 0.3 g/g angeben. Scharfe Röntgenpeaks bei Polymerkonzentrationen um 0.15 g/g und ab 0.3 g/g belegen diese Ergebnisse. Bei Schichtabständen zwischen 13.5 Å und dem Plateauwert für die Doppelschichtkapazität gestaltet sich die Auswertung der Röntgendiffraktogramme als schwierig, da sich einzelne Peaks für die Schichtabstände überlagern. Wird die Monoschichtkapazität nur wenig überschritten, existieren offensichtlich zwischen den Silicatschichten schon Bereiche, die eine Doppelschicht enthalten.

Bei allen untersuchten Polymeren steigen die adsorbierten Mengen deutlich über die Doppelschichtkapazität an (Tab. 3.1 und 3.2). Allerdings ändert sich der Schichtabstand ab 0.4 g/g adsorbierter Polymermenge kaum noch. Das ist nur dadurch zu erklären, daß überschüssiges Polymer beim Trocknungsprozeß mit dem Wasser aus den Zwischenschichträumen herausgezogen wird und sich dann zwischen den Schichtpaketen befindet. Dies belegen auch die Röntgendiffraktogramme, bei denen nach Überschreiten der Doppelschichtkapazität die Reflexe des reinen Polymers sichtbar werden (4.5, 3.7 und 3.2 Å). Untersuchungen von VAIA et al. (1995) zeigen ebenfalls, daß sich nicht eingelagertes Polymer durch das Auftreten von Röntgenreflexen des reinen Polymers bemerkbar macht. Der Zustand in den getrockneten Proben ist also nicht mit dem in Dispersion vergleichbar. Es scheint, als ob in den Dispersionen die Polymerkonformation anders ist (z.B. Schlaufen aus Polymersegmenten, die weit in die Dispersion hineinragen) als im getrocknetem Zustand.

Die niedrigen Schichtabstände von 16.4 Å für THA-PEG 1500 und Natriummontmorillonit bzw. 16.8 Å für Calciummontmorillonit ergeben sich dadurch, daß sich keine komplette Polymerdoppelschicht zwischen den Schichten aufbauen kann. Dispersionen, die THA-PEG enthalten, bilden schon bei geringen Polymergehalten und Feststoffgehalten von 0.5% sofort sehr steife Gele (Kap. 5.2.1.4 und Kap. 5.2.2.4). Dadurch werden bestimmte Stellen auf der Partikeloberfläche, vor allem die Schichtzwischenräume, für die Polymere nicht mehr zugänglich. Auch die Röntgendiffraktogramme zeigen sehr stark verbreiterte 001-Reflexe, da sich die Peaks für die Monoschichtbelegung und für die Doppelschichtbelegung überlagern. Auch die etwas geringere Schichtaufweitung für Calciummontmorillonit in Gegenwart von modi-

fiziertem PEG 35000 ist auf die geringere Zugänglichkeit der Schichtzwischenräume durch sterische Effekte zu erklären. Die weitere Erhöhung der Schichtabstände bei HDA-PEG 1500 mit Natriummontmorillonit auf 18.2 Å bzw. für Calciummontmorillonit auf 18.7 Å ist auf Wechselwirkungen der unpolaren C<sub>16</sub>-Ketten zurückzuführen. Es ist denkbar, daß diese unpolaren Ketten die bimolekulare Anordnung der Polymere zwischen den Schichten stören. Es ist bekannt, daß langkettige Alkylammoniumionen zwischen Schichtsilicaten von einer bimolekularen Anordnung in eine pseudotrimolekulare Anordnung übergehen können, wobei sich der Schichtabstand auf ca. 21 - 22 Å vergrößert (LAGALY und WEISS 1971). Abweichungen bei den Schichtabständen ergeben sich aber auch möglicherweise durch adsorbierte Wassermoleküle. PARFITT und GREENLAND (1970c) untersuchten die Änderung des Schichtabstandes einer Calciummontmorillonit / PEG 20000 - Einlagerungsverbindung in bezug auf die Luftfeuchtigkeit. Sie berichteten, daß der Schichtabstand von 17.1 Å in den trockenen Proben auf 18 Å bei 25% Luftfeuchtigkeit und auf 21.8 Å bei nahezu 100% Luftfeuchtigkeit ansteigt.

## 5 Rheologische Untersuchungen

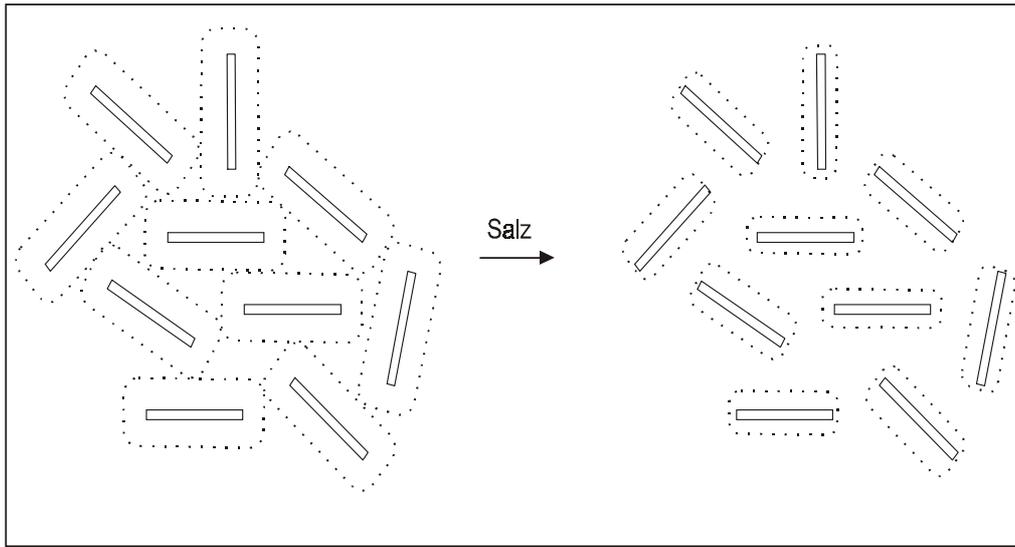
### 5.1 Einführung

Montmorillonitdispersionen zeigen oft ein komplexes Fließverhalten. Dispersionen mit geringen Feststoffgehalten fließen newtonisch (KASPERSKI et al. 1986), während bei höheren Feststoffgehalten viskoelastisches, zähfließendes und gelartiges Fließverhalten auftritt (SOHM und TADROS 1989). Die Erhöhung der Viskosität und die damit verbundene Einschränkung der Bewegungsfreiheit der Montmorillonitplättchen wird durch die zunehmende elektrostatische Abstoßung (repulsive Wechselwirkung) der diffusen Ionenschichten, welche die Montmorillonitplättchen umgeben, bestimmt (CALLAGHAN und OTTEWILL 1974, RAND et al. 1980). In der Literatur wird dieses Phänomen als sekundärer elektroviskoser Effekt beschrieben (CHEN et al. 1990, GÜVEN 1992, PERMIEN und LAGALY 1994a). Der Übergang von newtonschem zu viskoelastischem Fließen findet oft schon bei Feststoffgehalten um 3 % statt. Dieser Übergang vom Sol zum Gel findet nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich statt.

Die Art der Zwischenschichtkationen hat einen großen Einfluß auf das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen. Durch die bei weitem stärker ausgeprägte Delamination von Natriummontmorillonit ist die Teilchenzahl und die wirksame Oberfläche deutlich höher als beim Natriummontmorillonit. So ist z.B. die Viskosität von Natriummontmorillonitdispersionen insbesondere bei höheren Feststoffgehalten deutlich größer als von Calciummontmorillonitdispersionen (VAN OLPHEN 1992). Werden allerdings ca. 30 % der Calciumionen gegen Natrium- oder Lithiumionen ausgetauscht, delaminieren auch Calciummontmorillonite weitestgehend (SCHRAMM und KWAK 1982).

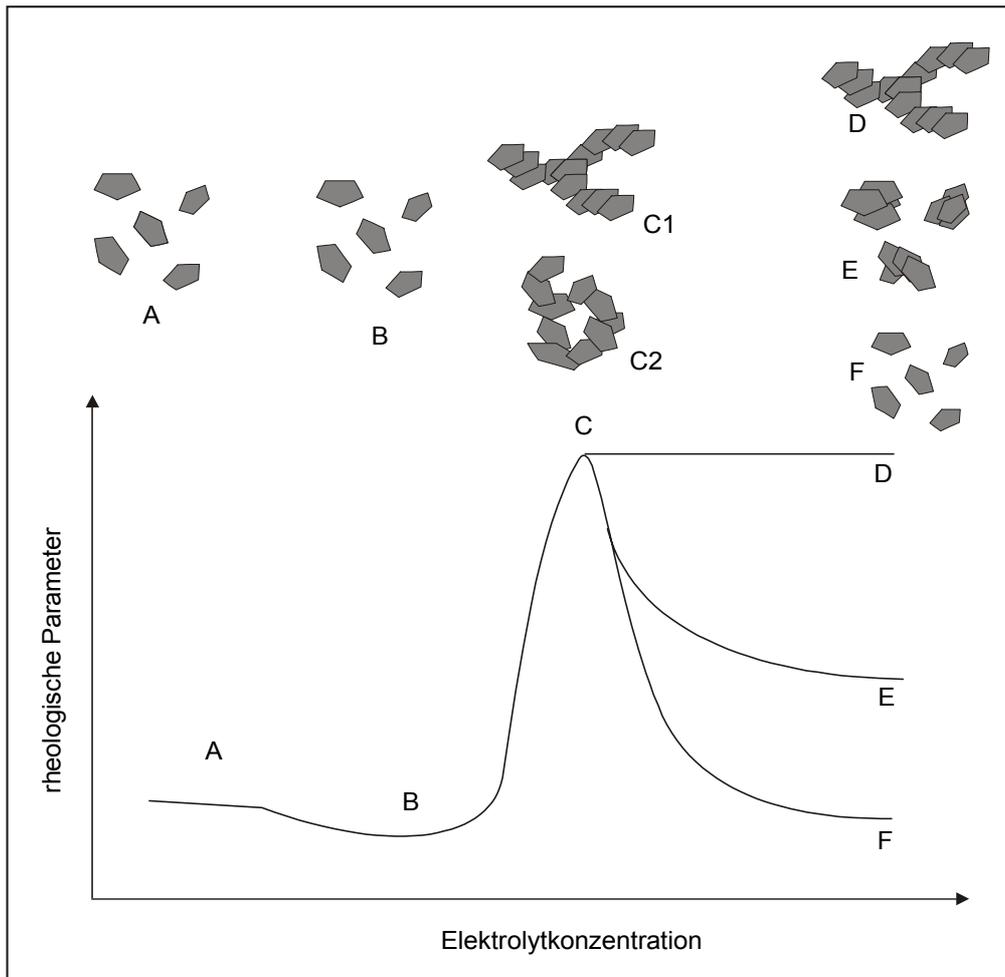
Neben der Temperatur beeinflussen auch der Elektrolytgehalt und der pH-Wert das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen (BRANDENBURG und LAGALY 1988, LAGALY 1989). Während die Ladung der Flächen der Montmorillonitplättchen vom pH-Wert unabhängig ist, sind die Ränder pH-Wert abhängig geladen (LAGALY 1986a). Bei niedrigen pH-Werten sind die Kanten infolge der Protonierung der Aluminolgruppen positiv geladen. Der isoelektrische Punkt, wo die Ränder ungeladen

erscheinen, liegt für Montmorillonit bei pH 5 - 6. Bei höheren pH-Werten werden die Kanten deprotoniert und die resultierende Kantenladung ist negativ. Für Tonminerale ist die Bildung von Kartenhausstrukturen aufgrund von Kanten (+) und Flächen (-) Wechselwirkungen schon lange bekannt (HOFMANN 1952, HOFMANN et al. 1957, PERMIEN und LAGALY 1994b). Durch den Aufbau von Kartenhausstrukturen ergeben sich hohe Viskositäten und Fließgrenzen.



**Abb. 5.1** Verflüssigung einer Montmorillonitdispersion durch Elektrolytzugabe und der damit verbundenen Abnahme des sekundären elektroviskosen Effekts

Bei Elektrolytzugabe ändern sich die rheologischen Eigenschaften von Montmorillonitdispersionen in charakteristischer Weise: Zunächst, wenn kein oder nur wenig ( $<0.001$  mmol/l) Salz zugegen ist liegen die Montmorillonitplättchen mehr oder weniger delaminiert vor (Abb. 5.2 A). Die Viskosität ist durch den sekundären elektroviskosen Effekt erhöht. Bei Steigerung der Salzkonzentration nimmt die Reichweite der elektrostatischen Abstoßung und damit der sekundäre elektroviskose Effekt ab (Abb. 5.1 und 5.2 B). Die geometrische Behinderung der Teilchen untereinander verringert sich, und die Viskosität der Dispersion wird geringer (PERMIEN und LAGALY 1994c, ABEND und LAGALY 2000). Wird die Elektrolytkonzentration weiter erhöht, führt dies zur Destabilisierung der Dispersion. Ab der kritischen Koagulationskonzentration ( $c_k$ ) nehmen die Viskosität und die Fließgrenze drastisch zu (Abb. 5.2 C). Koagulierte Dispersionen zeigen auch häufig viskoelastisches Verhalten. Neben dem Auftreten von Kartenhausstrukturen (Abb. 5.2 C) sind auch raumerfüllende Bänderstrukturen (Abb. 5.2 C1) bekannt. VALI und BACHMANN (1988) lieferten durch elektronenmikroskopische Aufnahmen den besten Beweis für die Bildung von Bänderstrukturen.



**Abb. 5.2** Änderung der rheologischen Eigenschaften einer Montmorillonitdispersion bei steigender Elektrolytkonzentration

Natriumionen bilden die schwächsten Aggregatstrukturen über Fläche/Fläche Wechselwirkungen aus. Es formieren sich raumerfüllende Bänderstrukturen. Calciumionen können aufgrund ihrer zweifach positiven Ladung die Tonmineralplättchen miteinander verbrücken, wobei sich ebenfalls Bänderstrukturen ausbilden (FITZSIMMONS et al. 1970). Es genügen jedoch schon weit weniger Calciumionen als von der DLVO-Theorie gefordert, um eine Aggregation hervorzurufen. KJELLANDER et al. (1988) und VAN OSS et al. (1990) machen hierfür Ionen-Ionen-Korrelationskräfte bzw. „nicht-DLVO-Kräfte“ verantwortlich, welche zu viel größeren Anziehungskräften führen können, als sich klassisch erwarten ließe. Weiterer Elektrolytzusatz hat häufig keine weiteren Auswirkungen auf die entstandenen Aggregatstrukturen (Abb. 5.2 D). Mitunter nehmen die rheologischen Parameter nach Überschreiten des Maximums auch wieder ab, bis ein bestimmtes Plateau erreicht wird. Diese Abnahme ist auf die Verkürzung der Bänderstrukturen und der stärkeren Schichtung der Tonmineralplättchen zurückzuführen (Abb. 5.2 E). Im Extremfall entstehen große separate Flocken.

Tenside und Polyelektrolyte in hohen Konzentrationen können die Silicatschichten umladen, die Dispersion restabilisieren und ein Absinken der rheologischen Parameter (Abb. 5.2 F) auf die Ursprungswerte hervorrufen (PERMIEN und LAGALY 1995, PENNER 1998).

Polymere haben oft schon in geringen Konzentrationen einen großen Einfluß auf die Stabilität und das Fließverhalten von Montmorillonitdispersionen. Schon geringe Mengen Carboxymethylcellulose genügen, um eine Montmorillonitdispersion zu stabilisieren (VAN OLPHEN 1977). Im Gegensatz dazu destabilisieren Polyelektrolyte oft schon in geringen Mengen (DURAND-PIANA et al. 1987) oder sehr langkettige Polymere (FULLER et al. 1995). Voraussetzung für eine sterische Stabilisierung ist die elektrostatische oder kovalente Bindung der Polymermoleküle auf der Partikeloberfläche (LAGALY 1997). Die Teilchen werden von einer Polymerhülle umgeben und können sich nur soweit nähern, bis die Polymerhüllen sich zu überlappen beginnen. Außerdem müssen die Polymere lang genug und ausreichend dicht auf der Oberfläche gepackt sein, und das Lösungsmittel muß in bezug auf das Polymer gut sein.

Sterisch stabilisierte Dispersionen sind relativ unempfindlich gegen Salzzugabe. Durch Vermindern der Lösemittelgüte (Salzzugabe, Temperaturerhöhung) können sterisch stabilisierte Dispersionen koaguliert werden (NAPPER 1993).

Koagulation kann durch Verbrückung der Teilchen hervorgerufen werden. Dies kann durch Polymere mit hohen Molmassen geschehen, wenn die Polymere nicht in der Lage sind, sich flach auf die Partikeloberfläche zu legen. Bei unvollständiger Umhüllung der Partikel tritt ebenfalls Koagulation ein. Hochgeladene Polyelektrolyte sorgen andererseits für einen Zusammenbruch der elektrostatischen Stabilisierung. Gelöste, nichtadsorbierte Polymere können die Stabilität kolloidaler Dispersionen entscheidend beeinflussen (NAPPER 1983, VAN LENT et al. 1990). Der Abstand zwischen zwei kolloidalen Teilchen kann kleiner als der Durchmesser eines Polymerknäuels werden, wodurch dieses aus dem Zwischenraum heraus gedrängt wird. Der dadurch entstehende polymerfreie Raum zwischen den Schichten entspricht einer Phasentrennung und hat die Koagulation zur Folge. Dieser Effekt wird auch als Verarmungsflockung („depletion flocculation“) bezeichnet. Sehr hohe Polymerkonzentrationen können aber auch zu einer Restabilisierung durch Verarmungseffekte führen.

## 5.2 Ergebnisse

Zunächst sollen die rheologischen Eigenschaften von Montmorillonitdispersionen unterschiedlicher Konzentrationen unter dem Einfluß von Natriumchlorid und den modifizierten Polyethylenglycolen charakterisiert werden. Aufgrund der gemessenen rheologischen Parameter sollen dann Zustandsdiagramme für die einzelnen Montmorillonit / Polymer-Systeme erstellt werden und der Einfluß von Natriumchlorid auf Montmorillonit / Polymer-Gemische ermittelt werden.

### 5.2.1 Fließeigenschaften der Natriummontmorillonitdispersionen

#### 5.2.1.1 Natriummontmorillonitdispersionen und Natriumchlorid

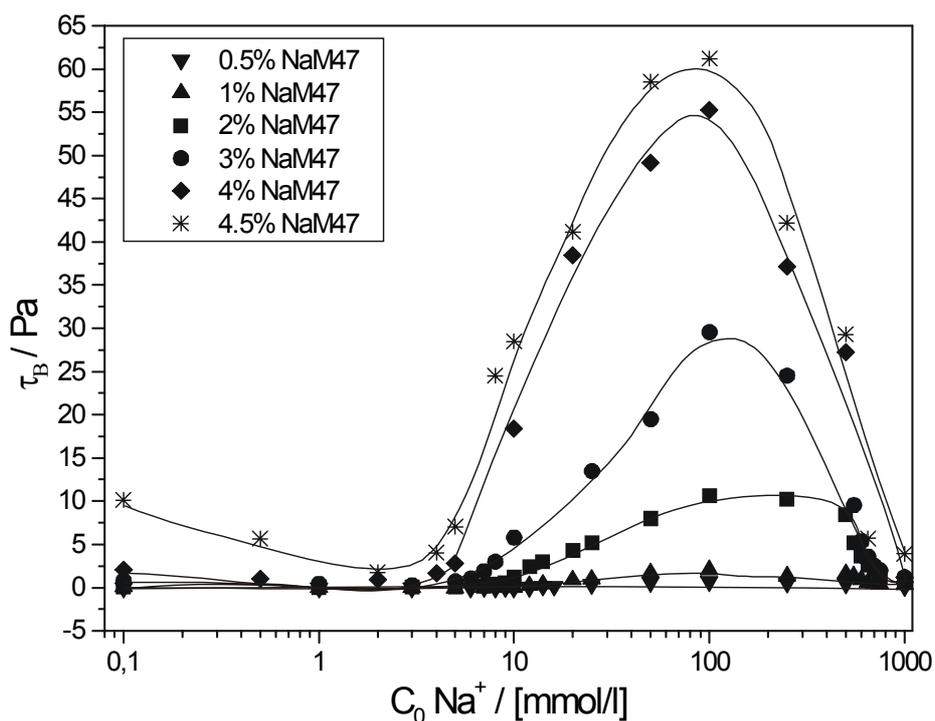


Abb. 5.3 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und Natriumchlorid

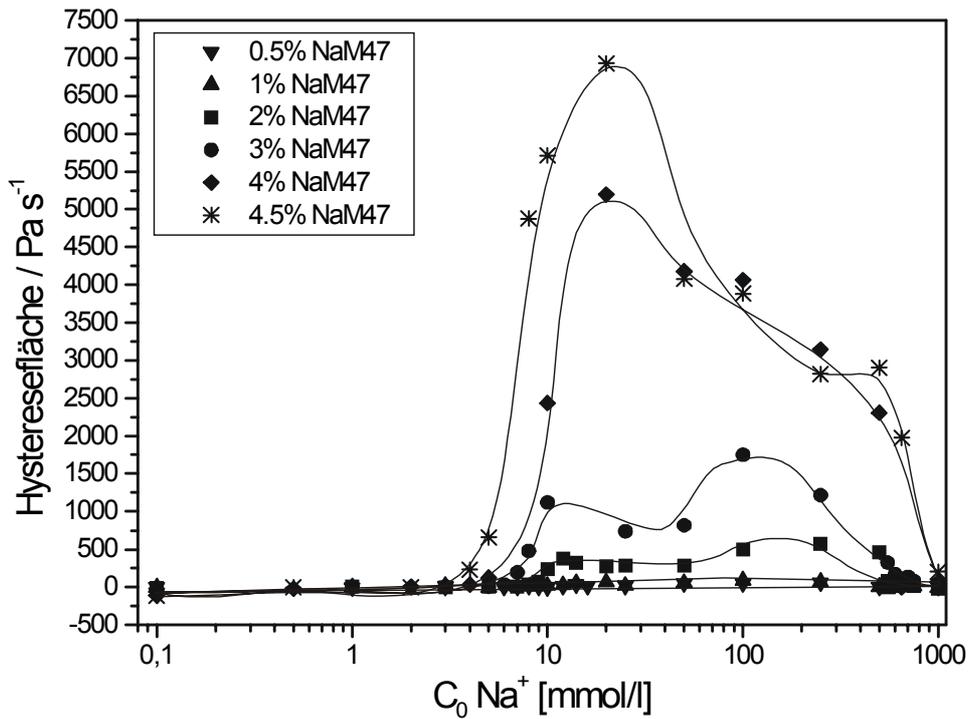


Abb. 5.4 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und Natriumchlorid

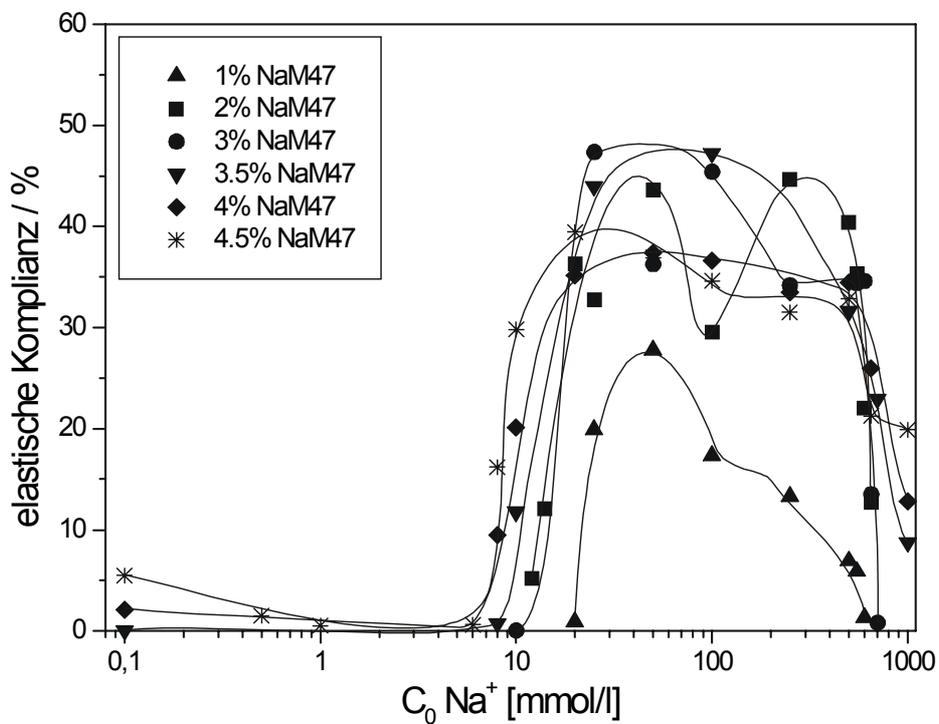


Abb. 5.5 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und Natriumchlorid

Die Fließgrenze  $\tau_B$  ändert sich für alle Feststoffgehalte in charakteristischer Weise: Bei geringen Natriumchloridionenkonzentrationen bis zu ca. 2 mmol/l sinkt die Fließgrenze ab und steigt bei Erreichen des  $c_k$ -Wertes wieder steil an. Bei ca. 100 mmol/l ist das Maximum erreicht und die Kurve sinkt bis 1000 mmol/l wieder stark ab (Abb. 5.3). Die Kurven für die Hystereseflächen zeigen dagegen zwei Maxima (Abb. 5.4). Die größten Werte für  $\tau_B$  und die Hysteresefläche werden mit ca. 60 Pa und 7000 Pa/s für den höchsten Feststoffgehalt von 4.5 % ermittelt.

Proben, die mehr als 3.5 % Feststoff enthalten, zeigen bis ca. 1 mmol/l elastisches Verhalten. Zwischen 1 und ca. 10 mmol/l verschwindet das elastische Verhalten. Ab Konzentrationen von 6 bis 20 mmol/l tritt wieder elastisches Verhalten auf, und die Kurven verlaufen ähnlich wie die der Hystereseflächen. Die höchsten Werte werden allerdings für Feststoffgehalte von 3 und 3.5 % erhalten und liegen bei 47 % elastischer Komplianz.

### 5.2.1.2 Natriummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG

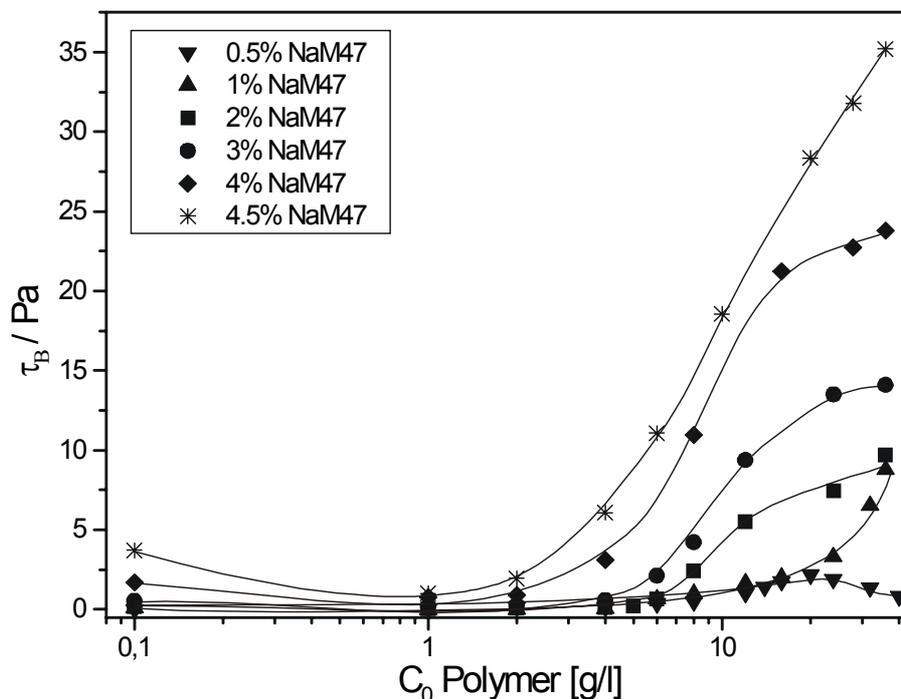


Abb. 5.6 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 1500

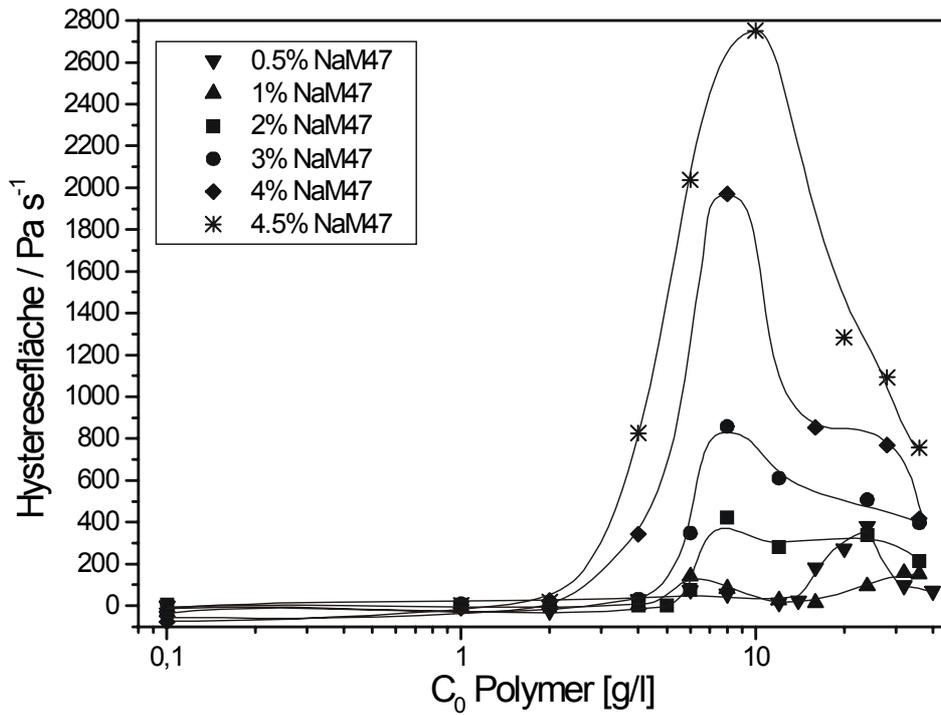


Abb. 5.7 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 1500

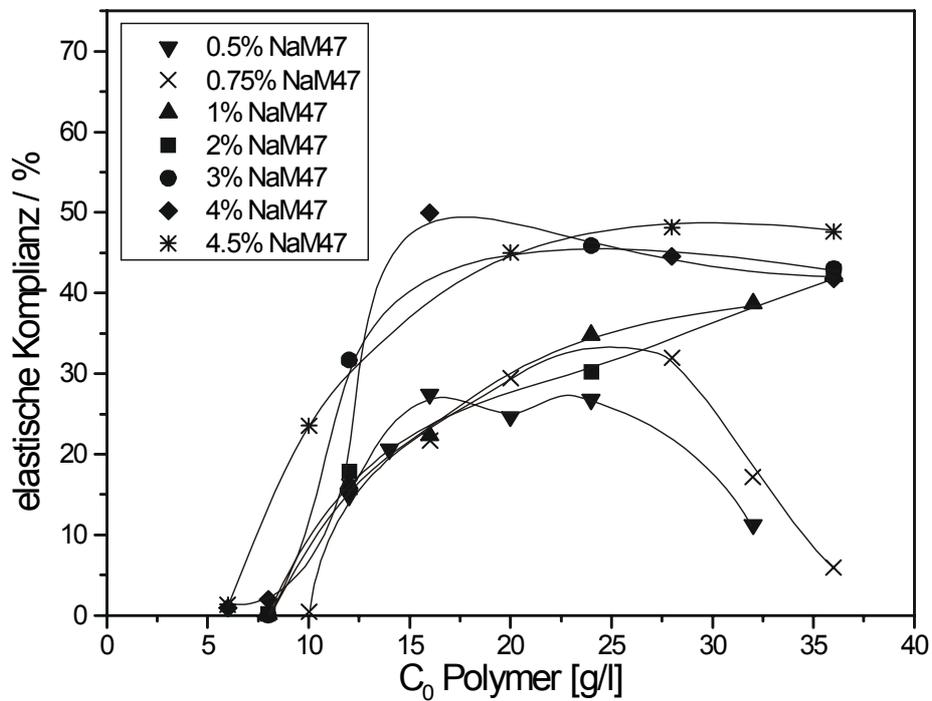


Abb. 5.8 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 1500

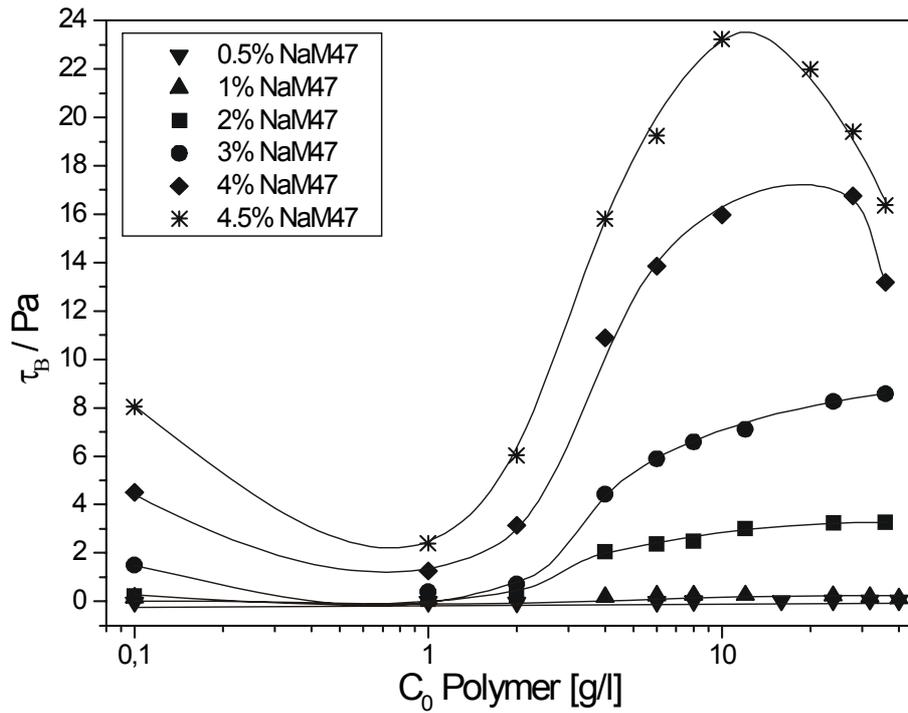


Abb. 5.9 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 4000

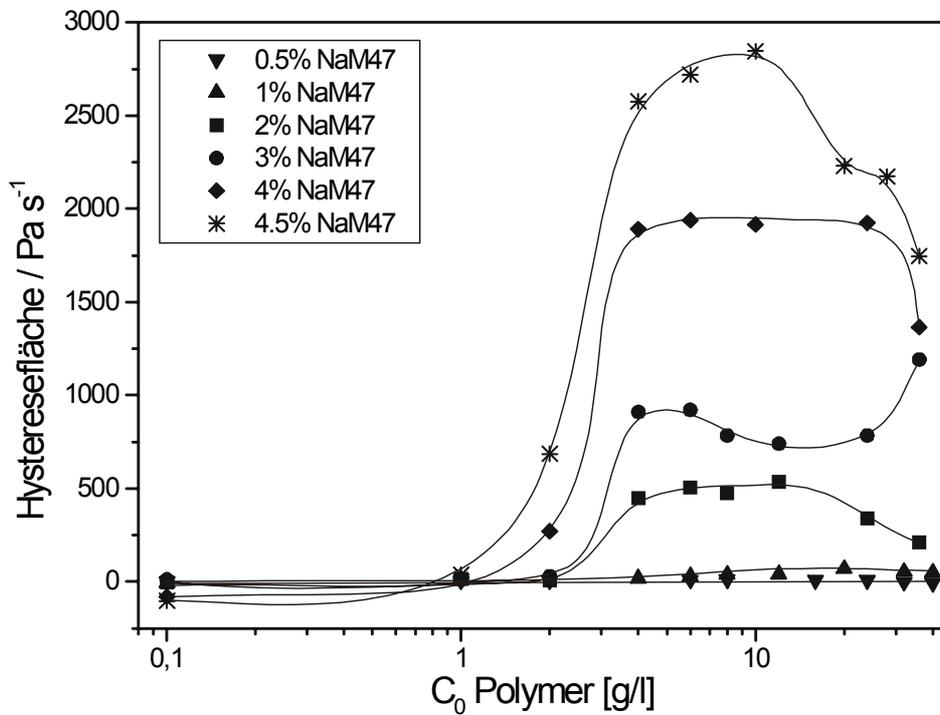


Abb. 5.10 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 4000

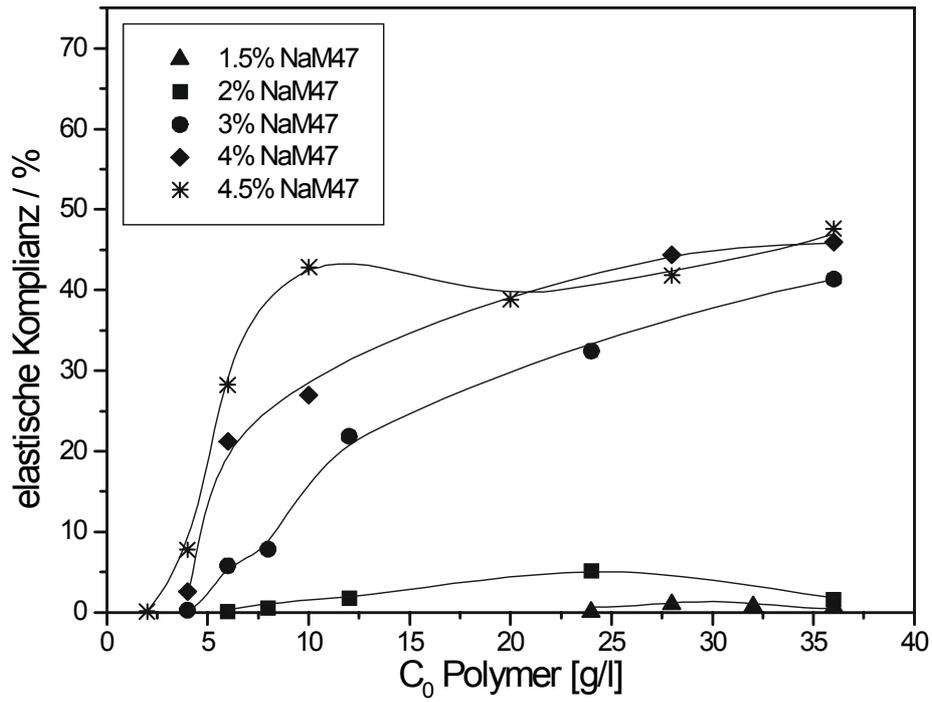


Abb. 5.11 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 4000

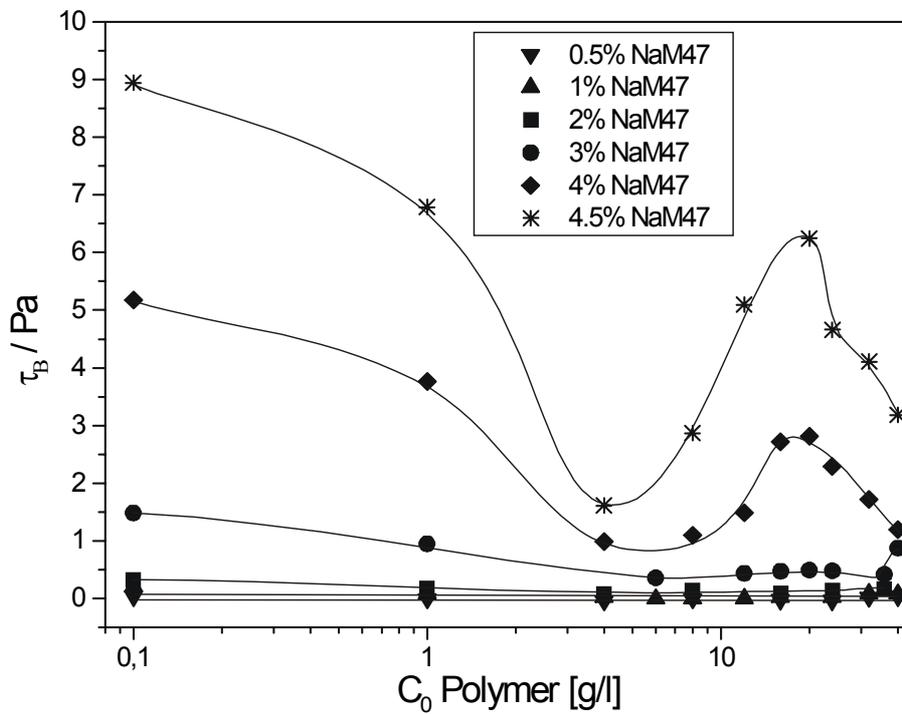


Abb. 5.12 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 20000

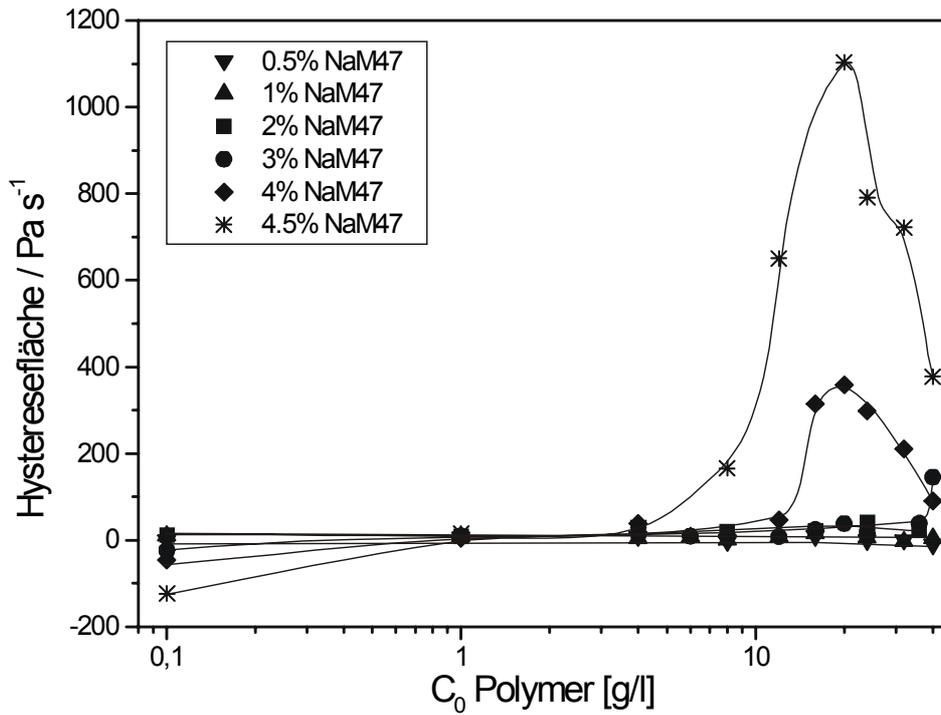


Abb. 5.13 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 20000

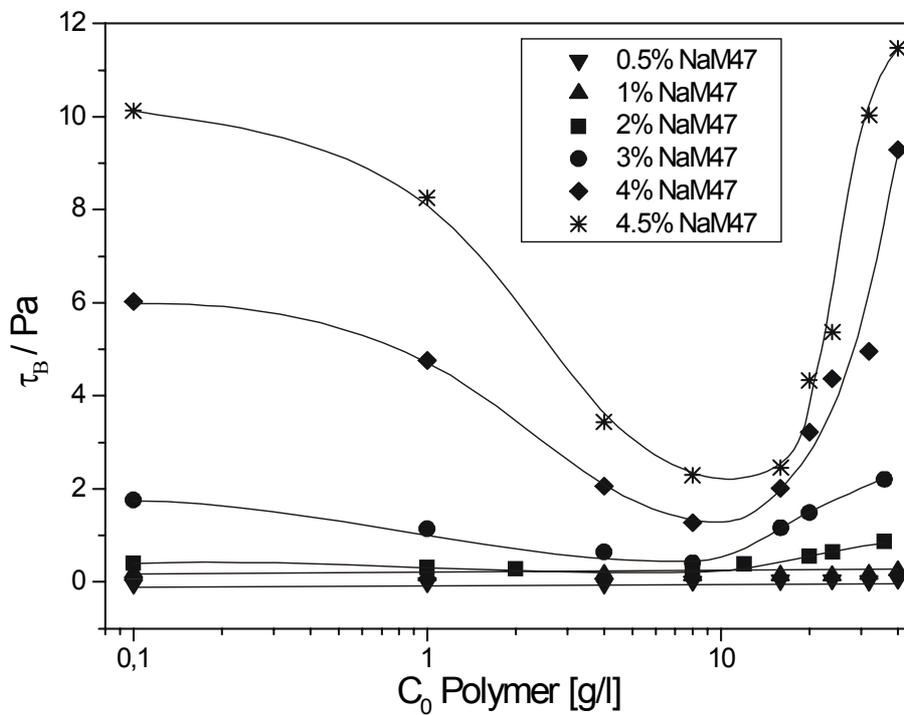
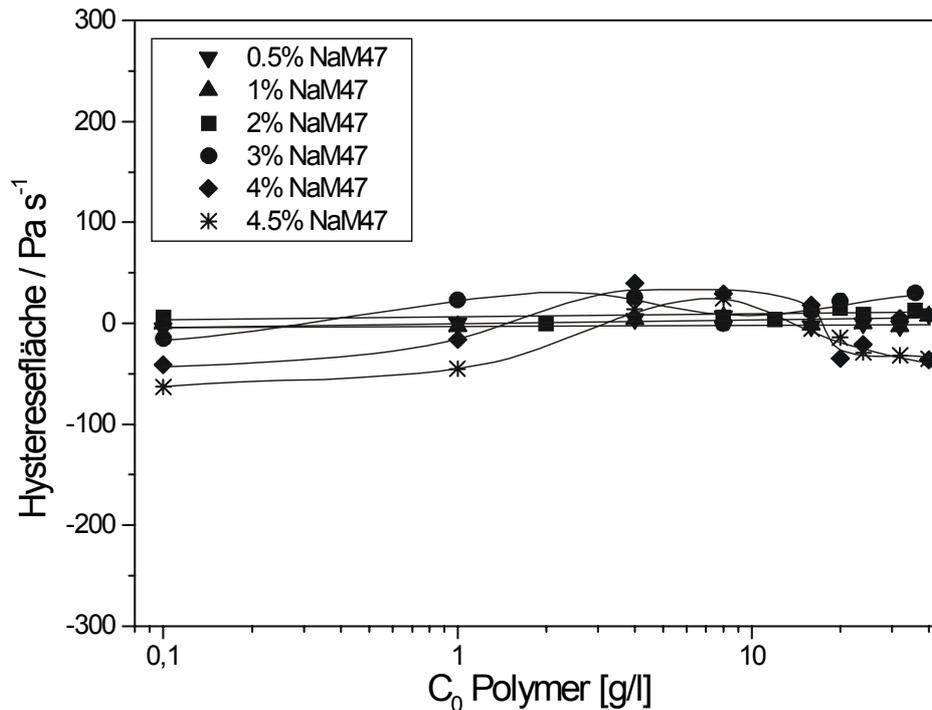


Abb. 5.14 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 35000



**Abb. 5.15** Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und TMA-PEG 35000

Die Fließgrenzen der Dispersionen mit TMA-PEG 1500 und 4000 zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Zuerst fällt die Fließgrenze bis ca. 1 g/l Polymergehalt ab und steigt dann bis zu Polymergehalten von 40 g/l an (Abb. 5.6 und 5.9). Einzig die Kurven für 0.5 % Feststoffgehalt und TMA-PEG 1500 und für 4 und 4.5% mit TMA-PEG 4000 laufen durch ein Maximum, welches bei ca. 20 g/l liegt. Die Hystereseflächen haben für beide Polymere ein Maximum bei mittleren Polymerkonzentrationen (Abb. 5.7 und 5.10). Elastisches Verhalten tritt für TMA-PEG 1500 ab Feststoffgehalten von 0.5% und für TMA-PEG 4000 ab 1.5% auf (Abb. 5.8 und 5.11). Während die maximalen Fließgrenzen für gleiche Montmorillonitkonzentrationen bei TMA-PEG 1500 höher liegen als bei TMA-PEG 4000, zeigen sowohl die maximalen Hystereseflächen sowie die elastischen Komplianzen ähnliche Werte. Die Minima von  $\tau_B$  sind für TMA-PEG 20000 und 35000 im Gegensatz zu den kurzkettigen TMA-PEGs zu mittleren Polymerkonzentrationen (ca. 6 – 10 g/l) verschoben (Abb. 5.12 und 5.14). Während bei TMA-PEG 35000 keine nennenswerten Hystereseflächen vorkommen, zeigen TMA-PEG 20000haltige Dispersionen nur ab 3 % Feststoffgehalt und mittleren bzw. hohen Polymerkonzentrationen deutliche Hystereseflächen (Abb. 5.13 und 5.15). Elastisches Verhalten tritt für beide Polymere nur ab Feststoffgehalten von 4 % und Polymergehalten bis zu 1 g/l für TMA-PEG 20000 bzw. 2 g/l für TMA-PEG 35000 auf.

5.2.1.3 Natriummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG

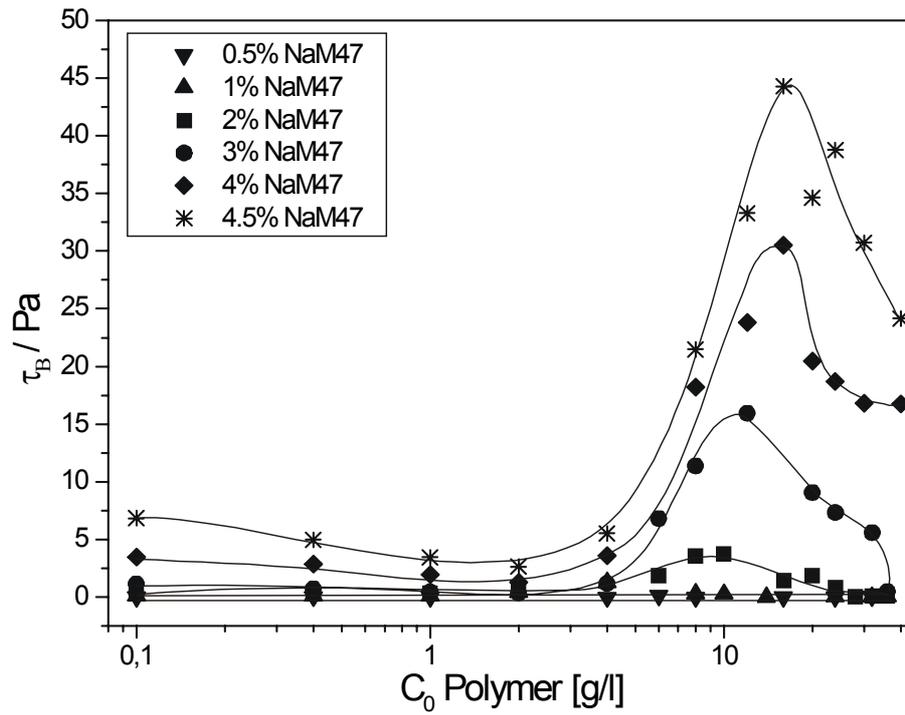


Abb. 5.16 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 1500

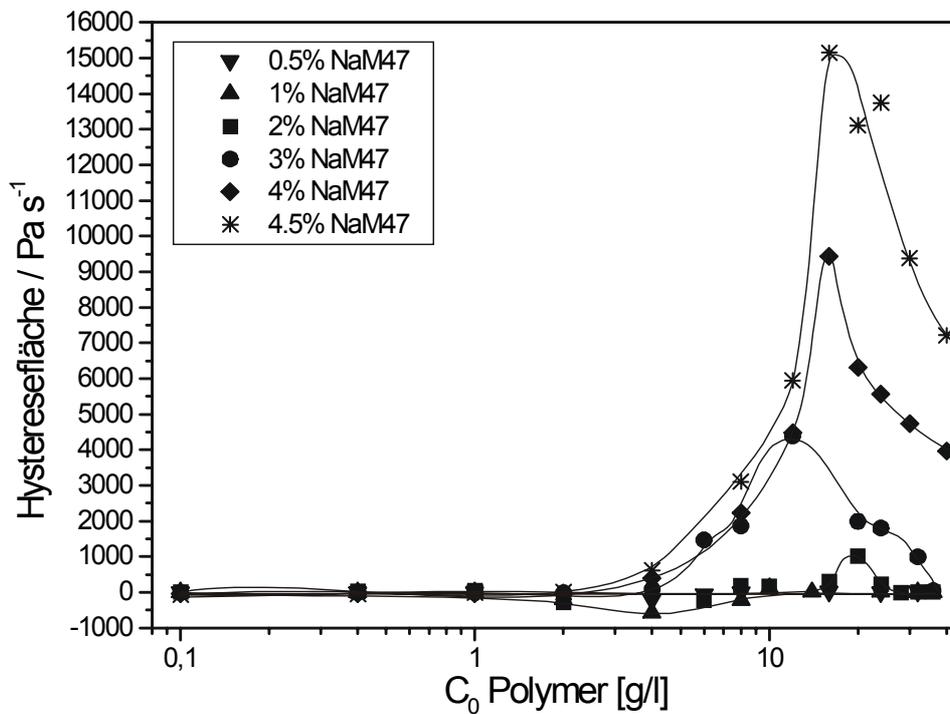


Abb. 5.17 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 1500

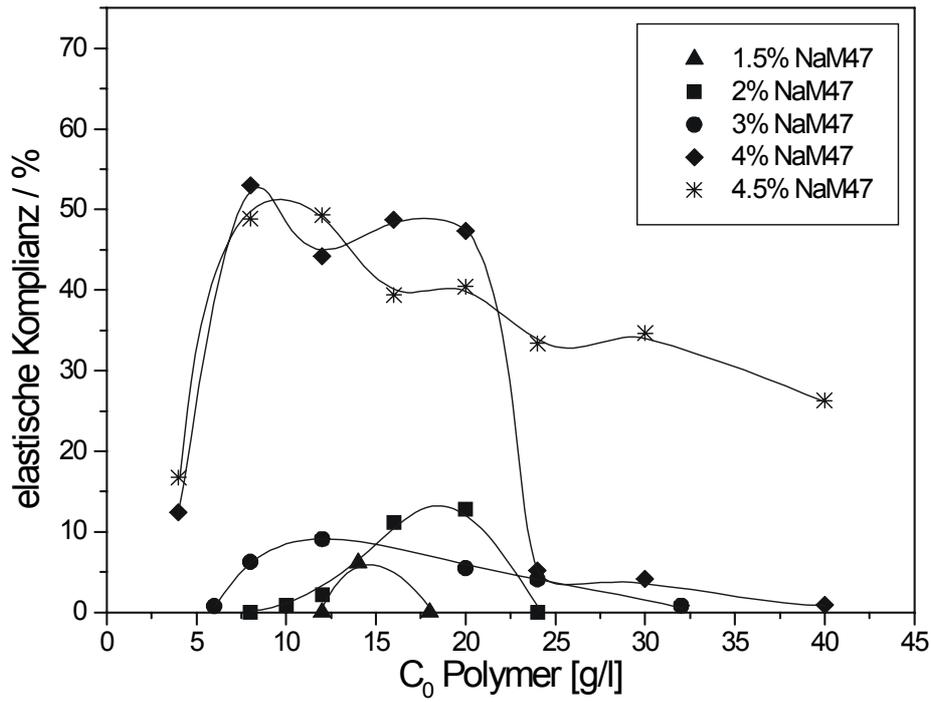


Abb. 5.18 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 1500

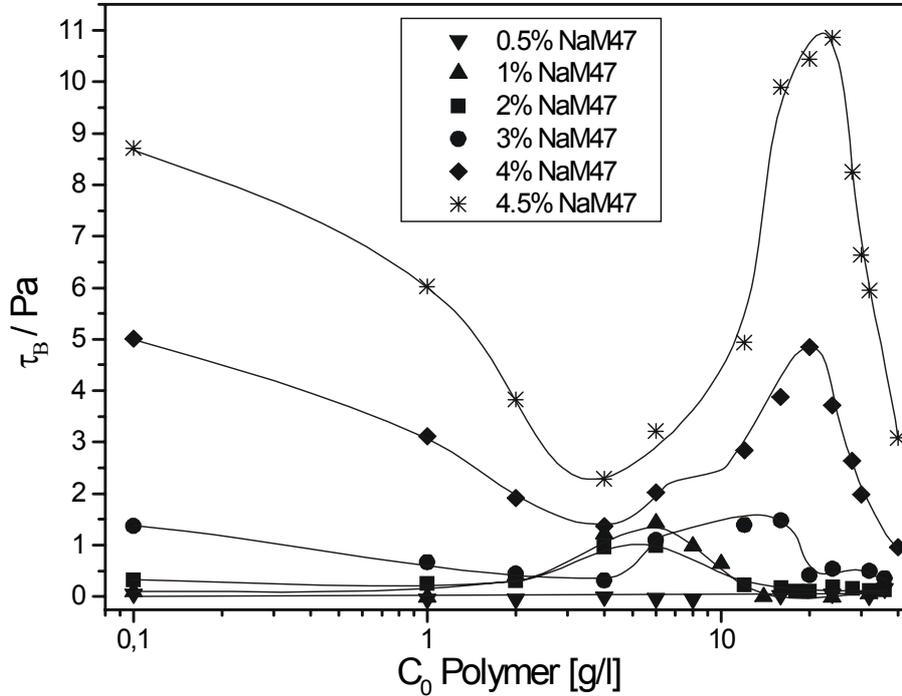


Abb. 5.19 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 4000

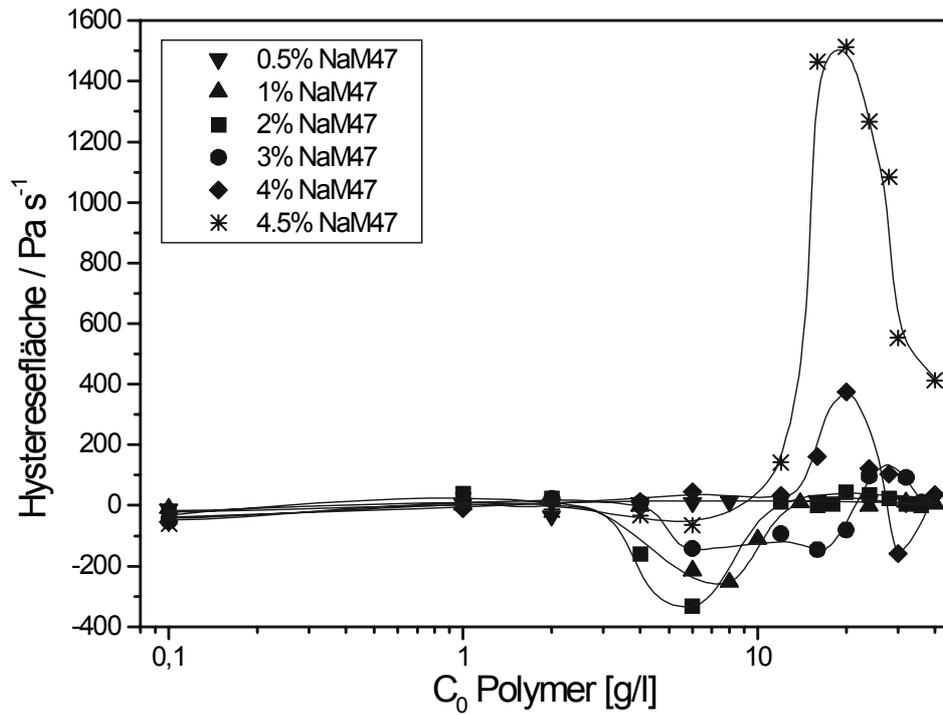


Abb. 5.20 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 4000

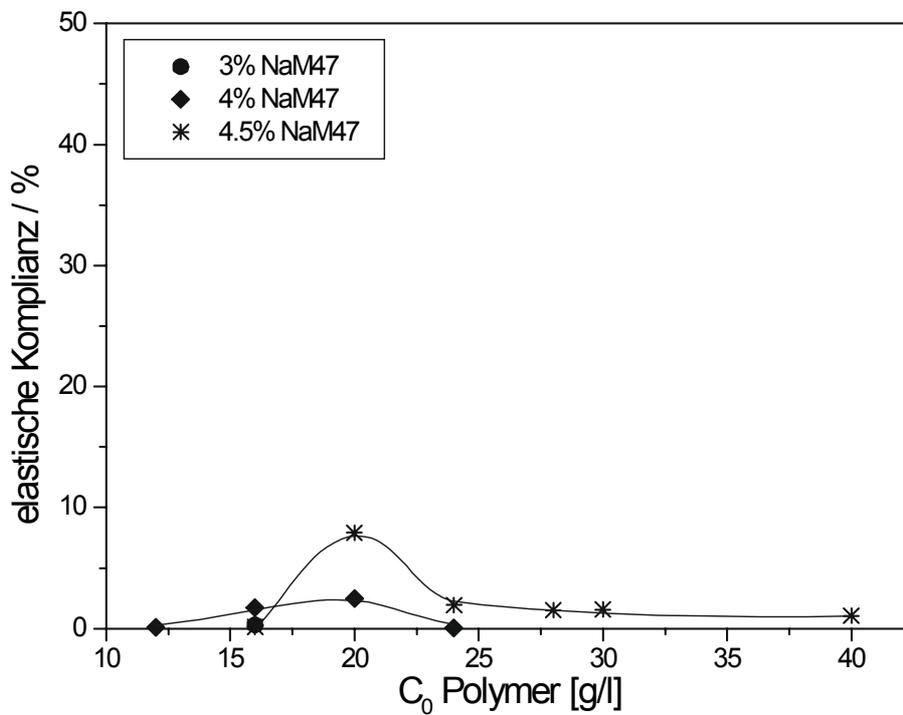


Abb. 5.21 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 4000

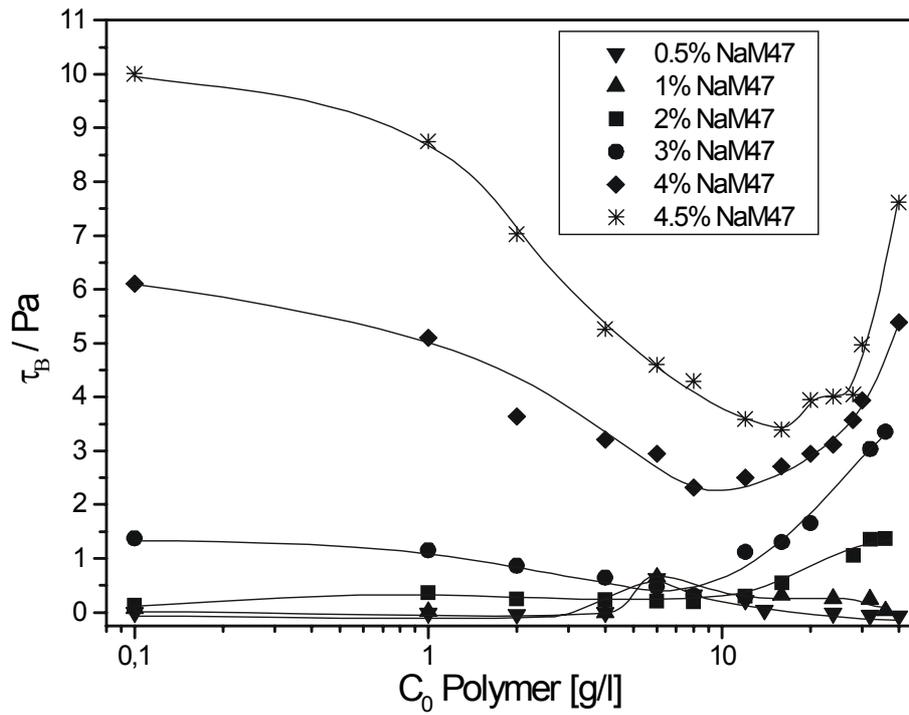


Abb. 5.22 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 20000

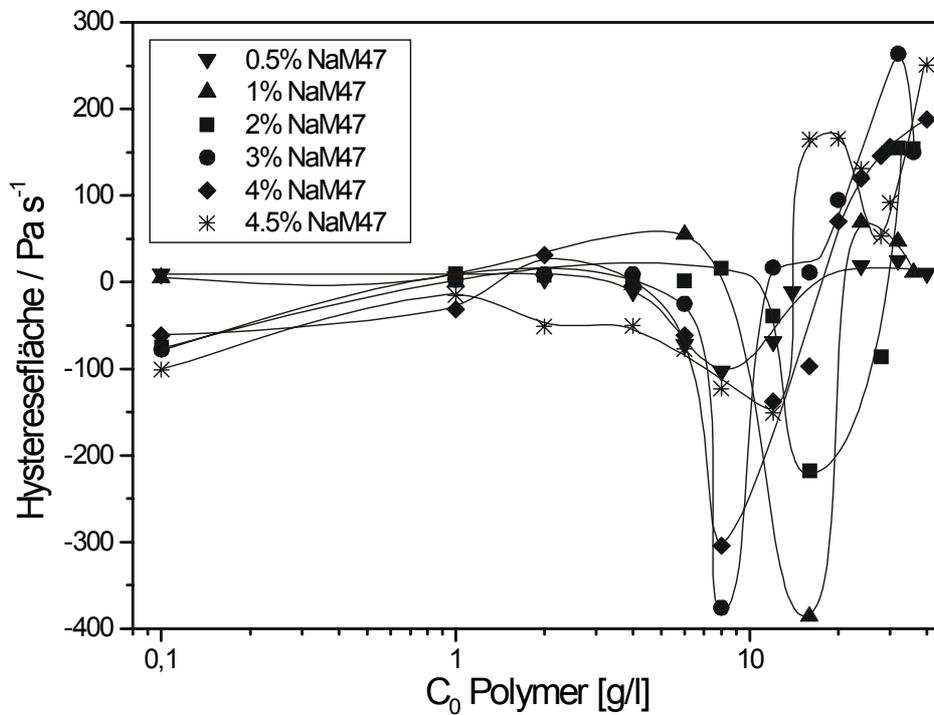


Abb. 5.23 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 20000

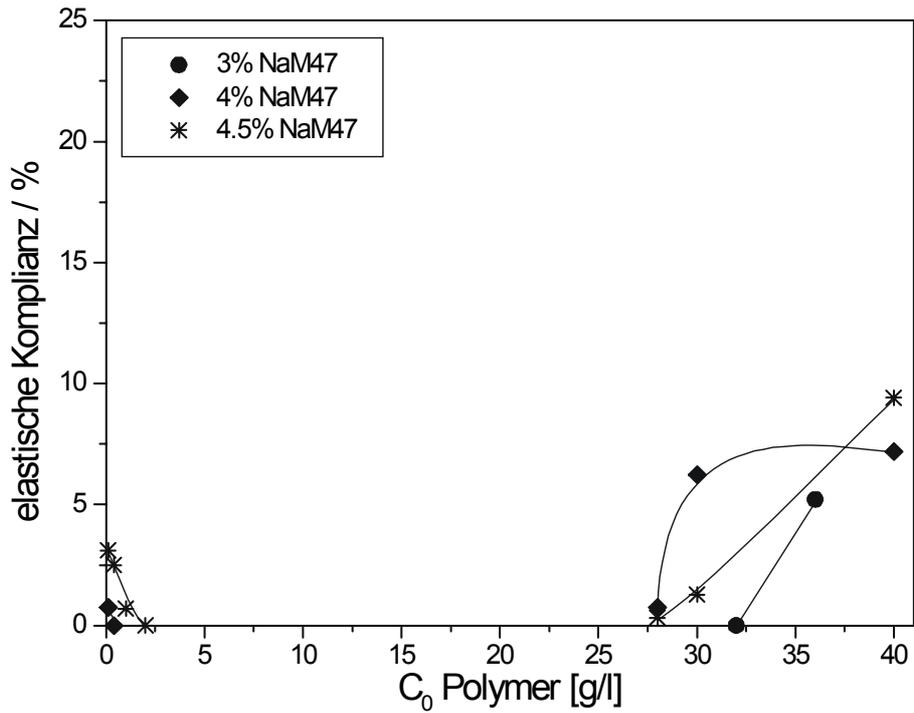


Abb. 5.24 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 20000

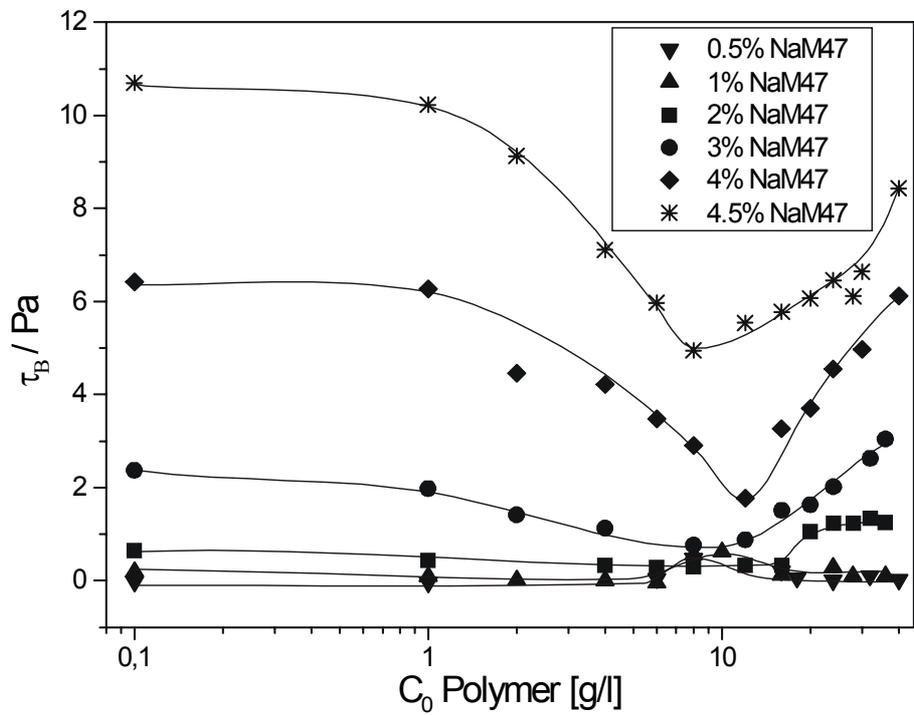


Abb. 5.25 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 35000

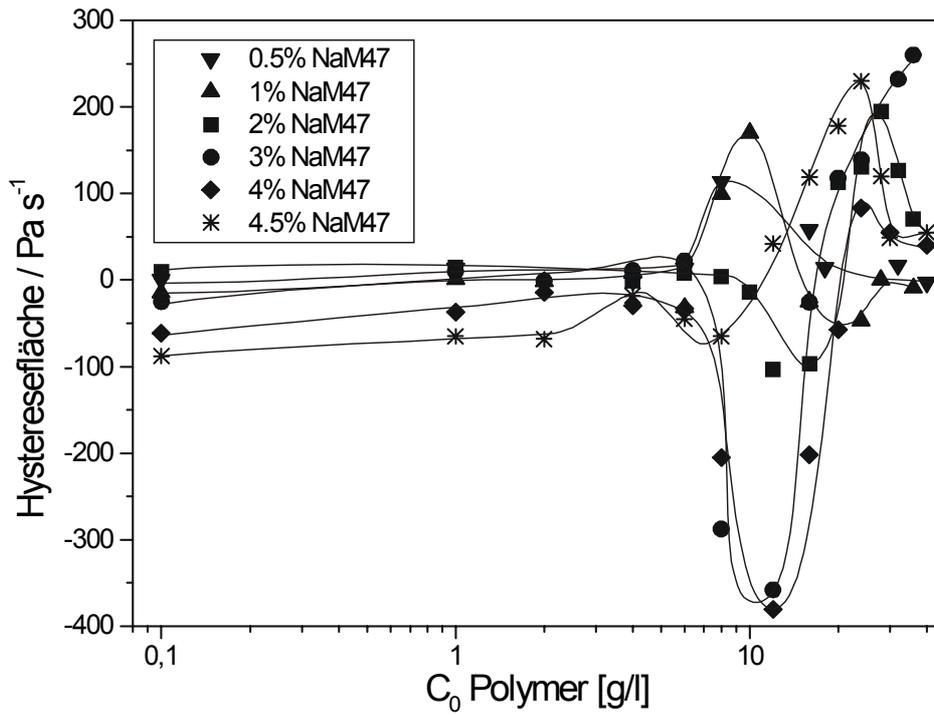


Abb. 5.26 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 35000

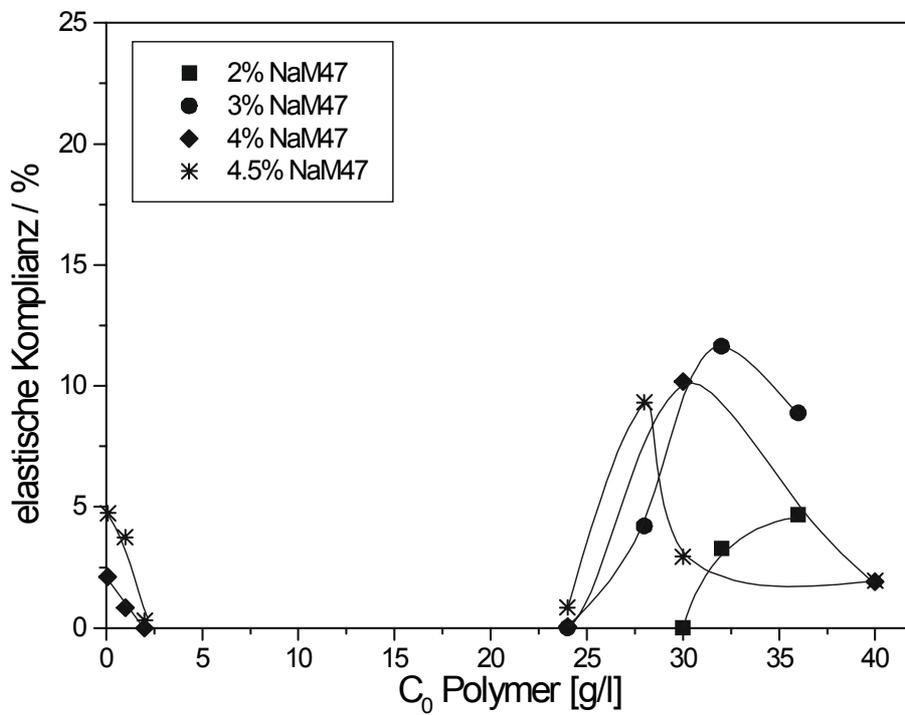


Abb. 5.27 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und HDA-PEG 35000

Die Fließgrenze geht sowohl für HDA-PEG 1500 als auch für HDA-PEG 4000 durch ein Maximum, welches für HDA-PEG 1500 bei ca. 10 g/l und für HDA-PEG 4000 zwischen 6 und 20 g/l liegt (Abb. 5.16 und 5.19). Das gleiche gilt für die Hysterese-flächen (Abb. 5.17 und 5.20). Insgesamt sind die maximalen Fließgrenzen und Hysterese-flächen für HDA-PEG 1500 (bei 4.5 % Feststoffgehalt 44 Pa bzw. 15100 Pa/s) deutlich größer als für HDA-PEG 4000 (bei 4.5 % 10.8 Pa bzw. 1500 Pa/s). Eine Besonderheit ist, daß für beide HDA-PEGs die Fließgrenzen und auch die Hysterese-flächen bei Feststoffgehalten von 0.5 – 3% und mittleren bzw. hohen Polymerkonzentrationen verschwinden. Elastisches Verhalten wird für Dispersionen mit HDA-PEG 1500 für mittlere Polymerkonzentrationen von ca. 5 – 25 g/l beobachtet (Abb. 5.18). HDA-PEG 4000haltige Proben zeigen nur ein geringe elastische Komplianz ab Montmorillonitkonzentrationen von 3 % (Abb. 5.21).

Dispersionen, die HDA-PEG 20000 bzw. 35000 enthalten, weisen nahezu identische rheologische Eigenschaften auf. Die Kurven für  $\tau_B$  verlaufen ähnlich wie für TMA-PEG 35000, nur werden für Feststoffgehalte bis zu 2 % Maxima zwischen 6 und 10 g/l festgestellt (Abb. 5.22 und 5.25). Die Hysterese-fläche wechselt von negativ (antithixotrop) bei mittleren Polymergehalten zu positiv (thixotrop) bei höheren Polymerkonzentrationen (Abb. 5.23 und 5.26). Geringes elastisches Verhalten tritt nur für hohe Feststoffgehalte und ganz niedrige bzw. hohe Polymerkonzentrationen ab ca. 25 g/l auf (Abb. 5.24 und 5.27).

5.2.1.4 Natriummontmorillonitdispersionen und THA-PEG

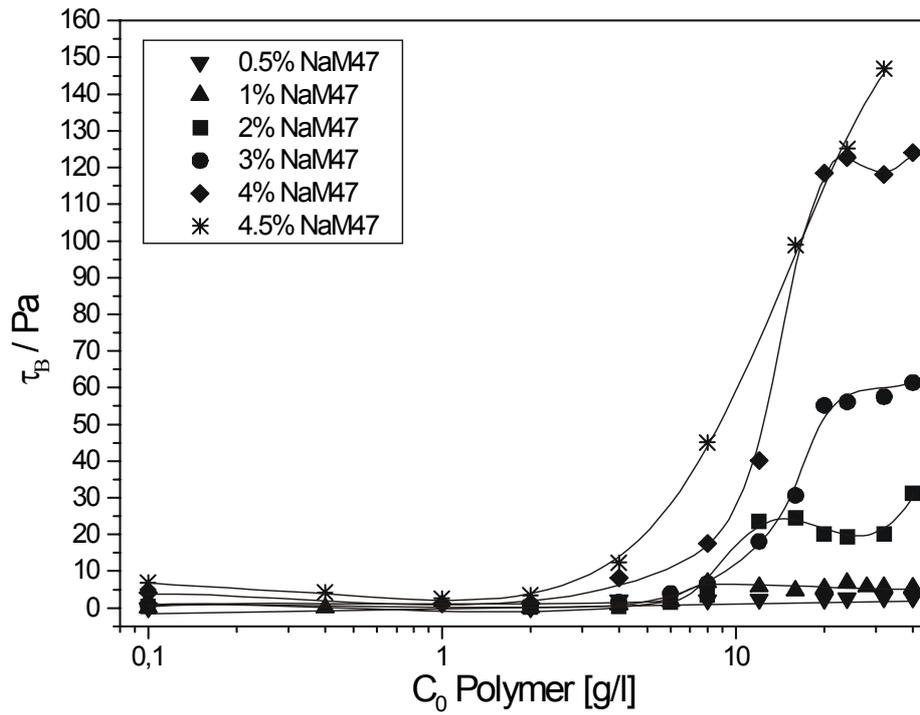


Abb. 5.28 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und THA-PEG 1500

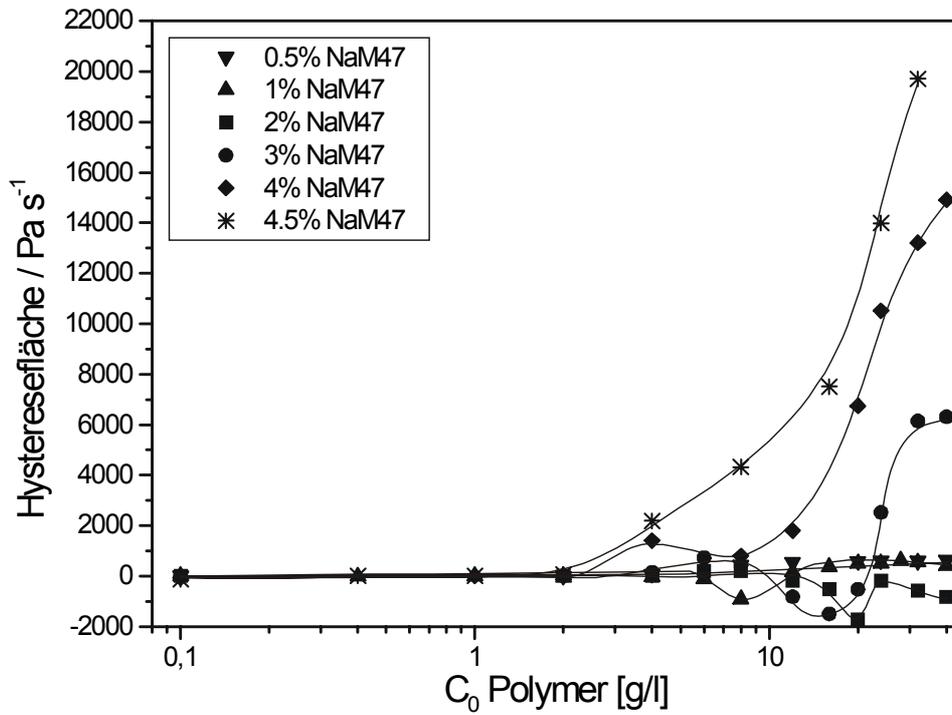


Abb. 5.29 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und THA-PEG 1500

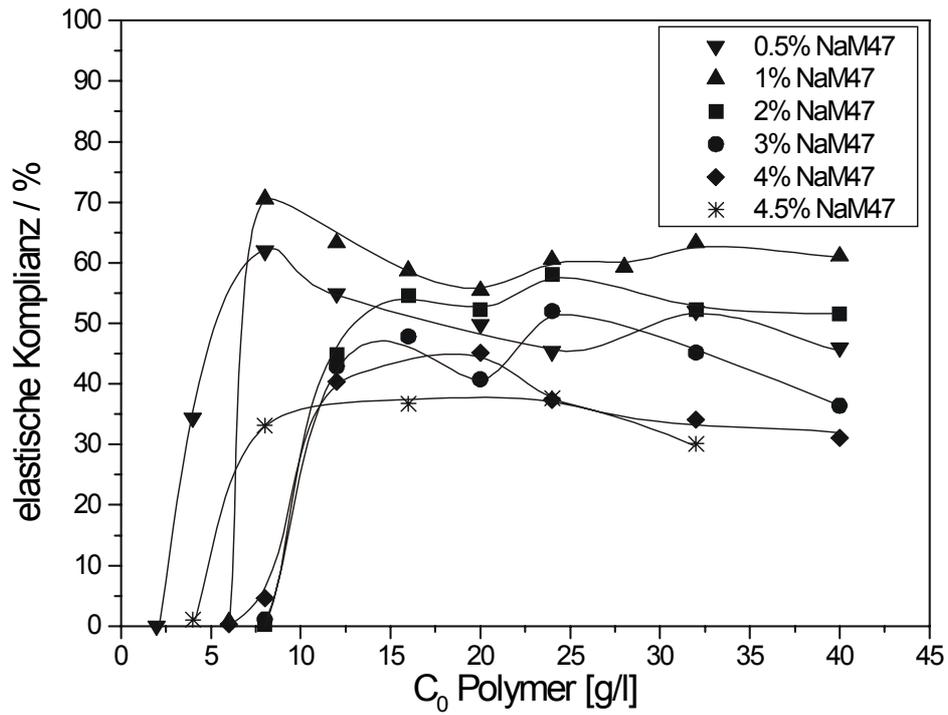


Abb. 5.30 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und THA-PEG 1500

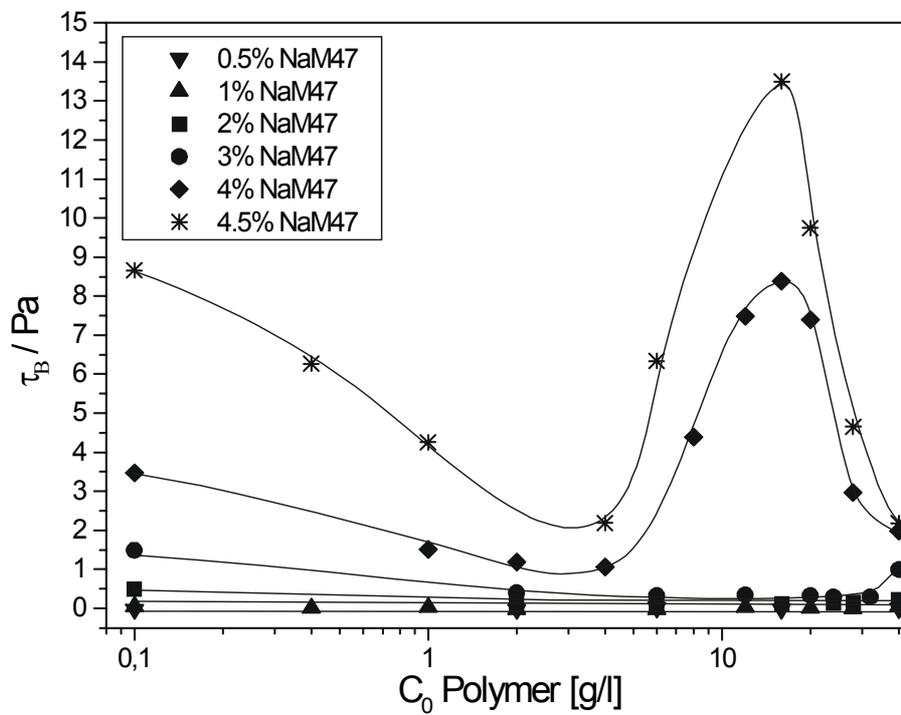


Abb. 5.31 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und THA-PEG 4000

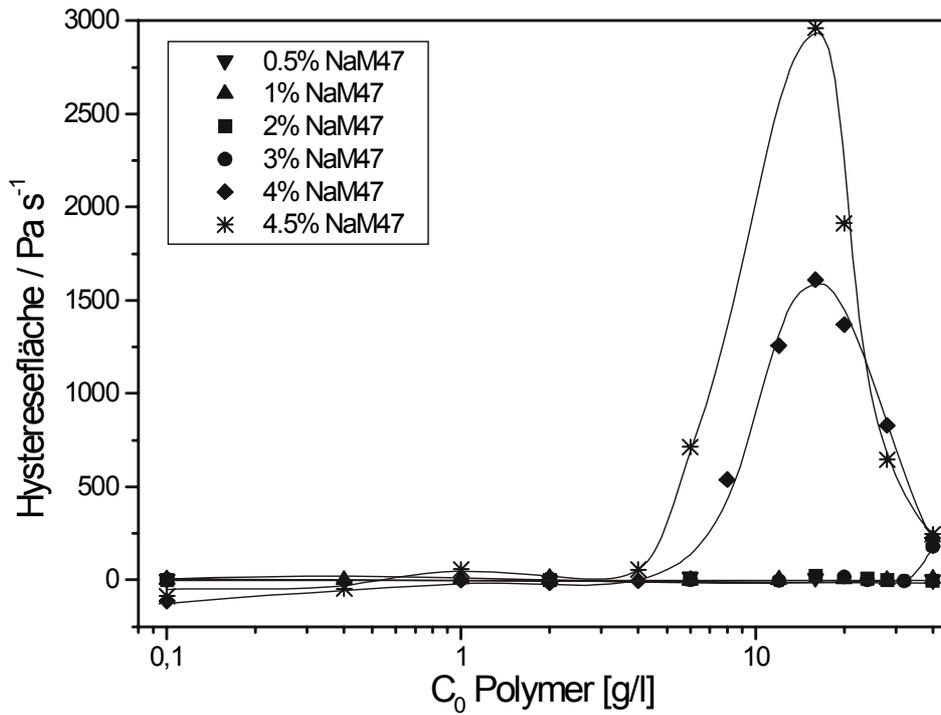


Abb. 5.32 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und THA-PEG 4000

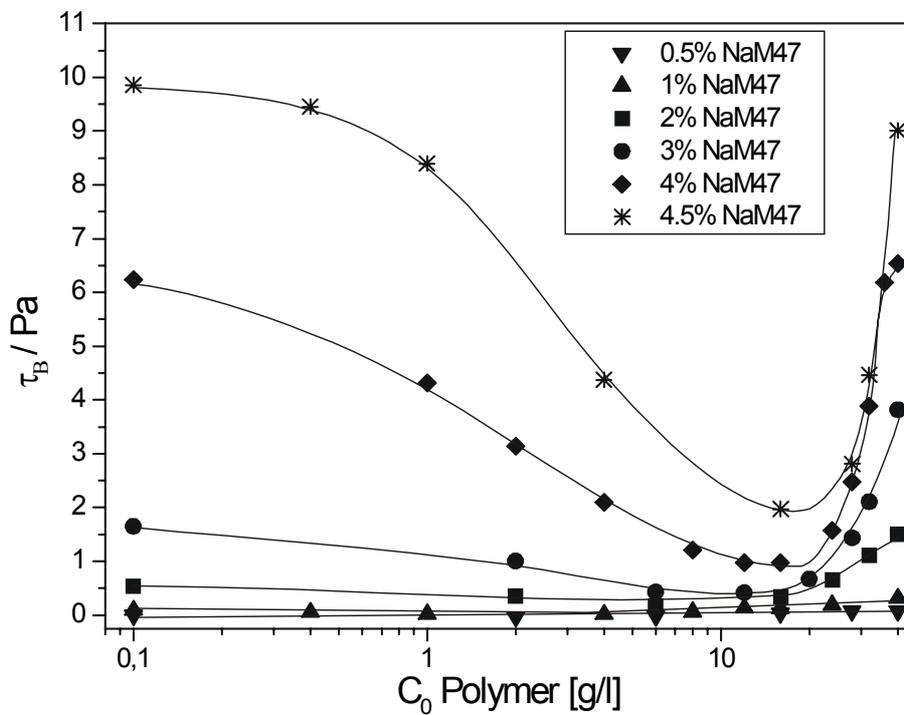


Abb. 5.33 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und THA-PEG 20000

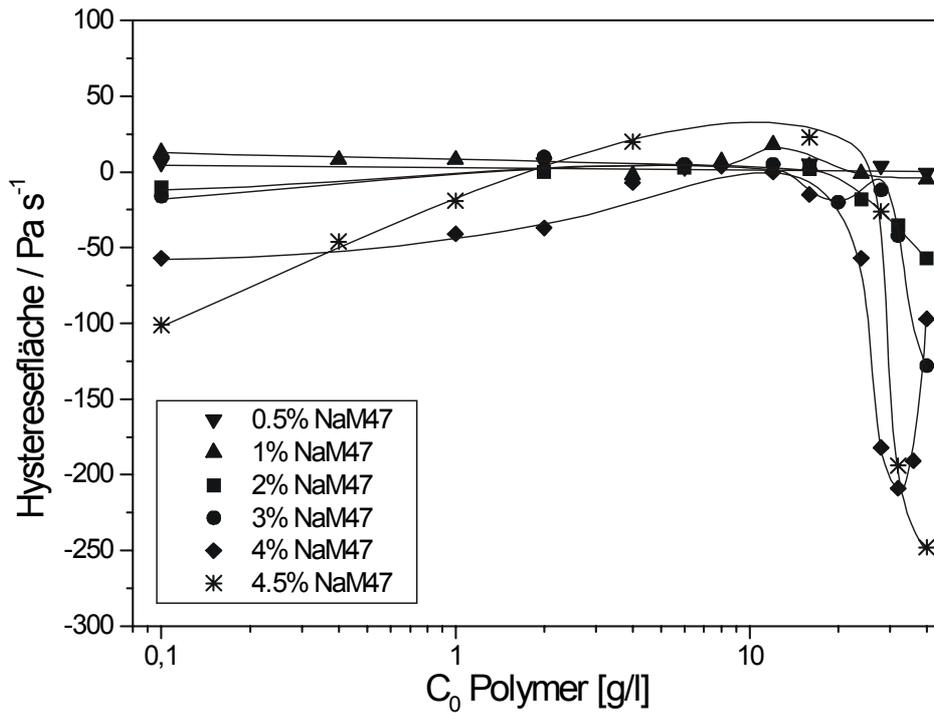


Abb. 5.34 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und THA-PEG 20000

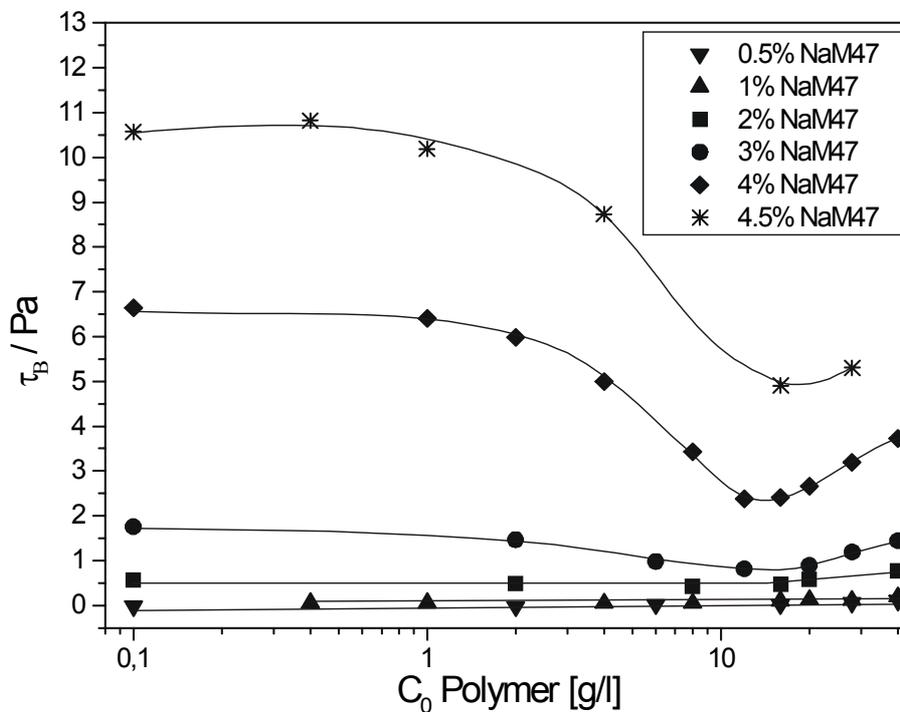
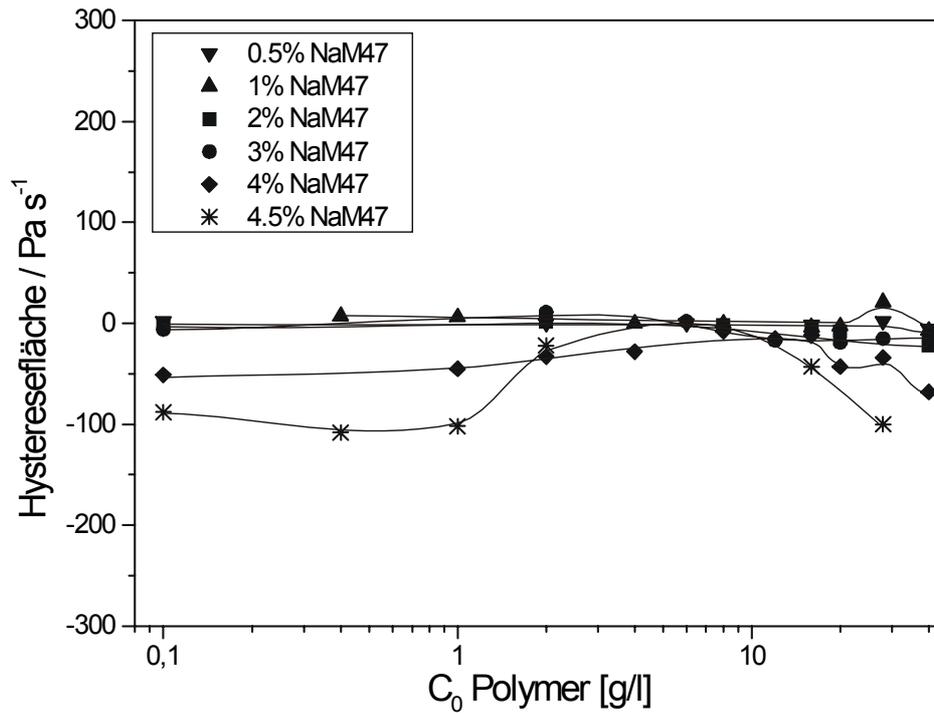


Abb. 5.35 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und THA-PEG 35000



**Abb. 5.36** Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und THA-PEG 35000

THA-PEG 1500 und Natriummontmorillonit formieren auch schon bei geringen Feststoffgehalten sehr steife Gele. Diese Eigenschaft spiegelt sich durch hohe Fließgrenzen (bei 4.5% bis zu 147 Pa), große Hystereseflächen (bis zu 19700 Pa/s bei 4.5%) und stark elastisches Verhalten (bis 70.5 % bei 1 % Feststoffgehalt) wider (Abb. 5.28 bis 5.30). THA-PEG 4000 zeigt nur bei 4 und 4.5 % deutliche Fließgrenzen und Hystereseflächen (Abb. 5.31 und 5.32). Elastisches Verhalten tritt überhaupt nicht auf.

Während bei THA-PEG 35000haltigen Dispersionen keine deutlichen Hystereseflächen erkennbar sind, zeigen THA-PEG 20000haltige Dispersionen immerhin negative Hystereseflächen bei Montmorillonitgehalten ab 2 % und Polymerkonzentrationen ab ca. 20 g/l (Abb. 5.34 und 5.36).

Elastisches Verhalten ist bei Dispersionen beider Polymere nur bei extrem niedrigen Polymergehalten bis zu 1 g/l und Feststoffgehalten ab 4 % nachweisbar.

5.2.1.5 Natriummontmorillonitdispersionen und S-PEG

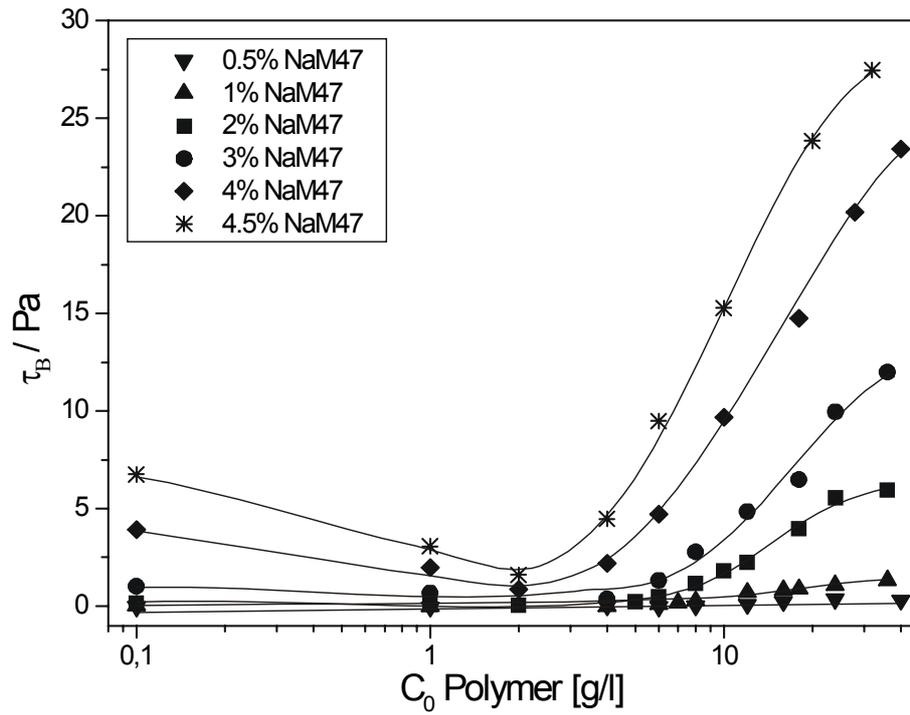


Abb. 5.37 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und S-PEG 1500

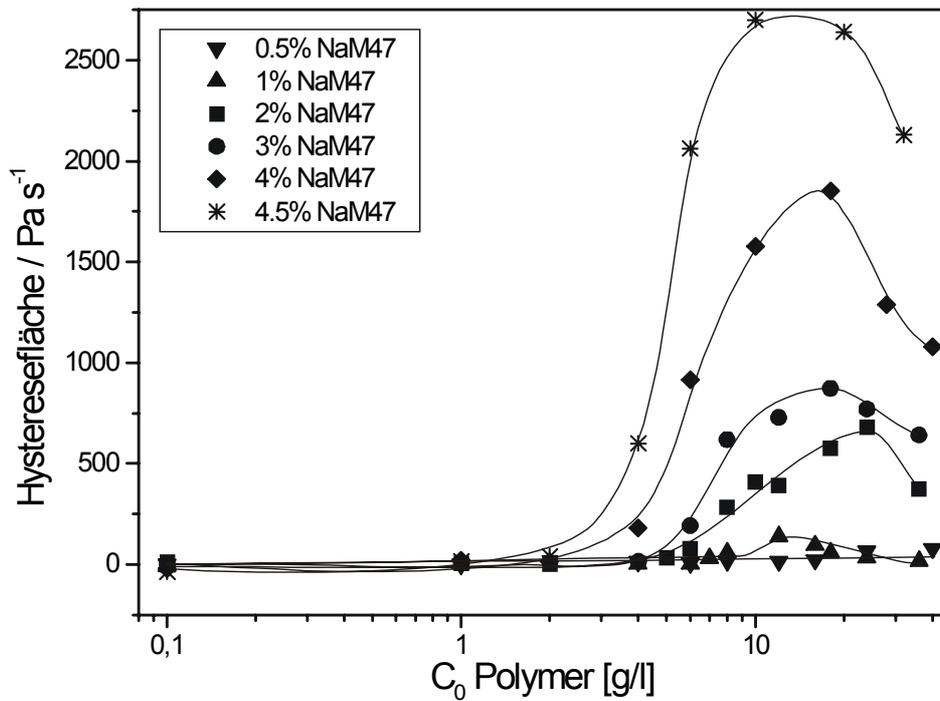


Abb. 5.38 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und S-PEG 1500

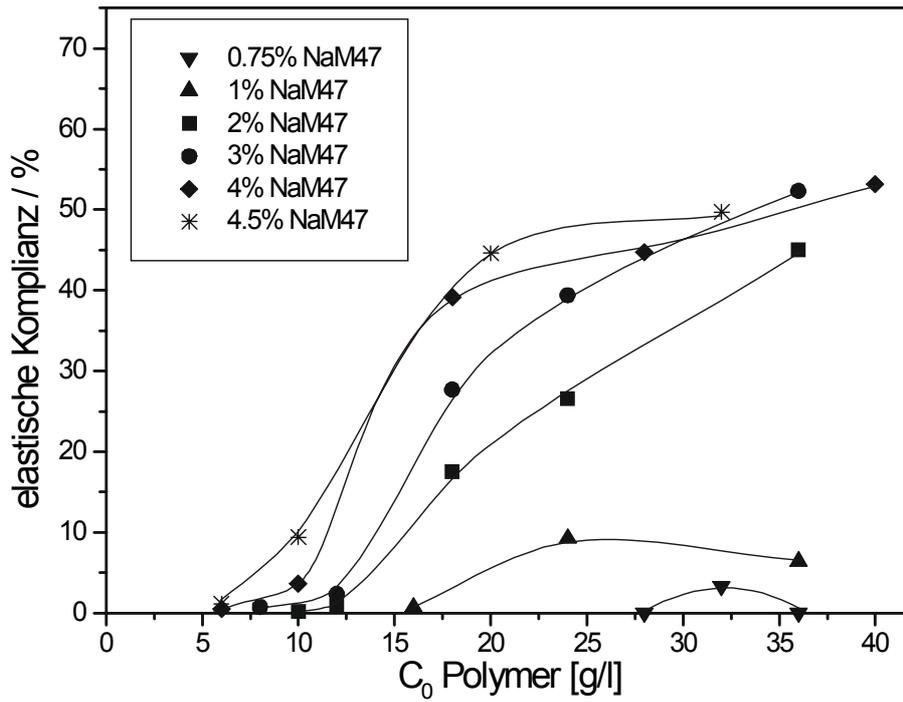


Abb. 5.39 Elastische Komplianz: Natriummontmorillonit und S-PEG 1500

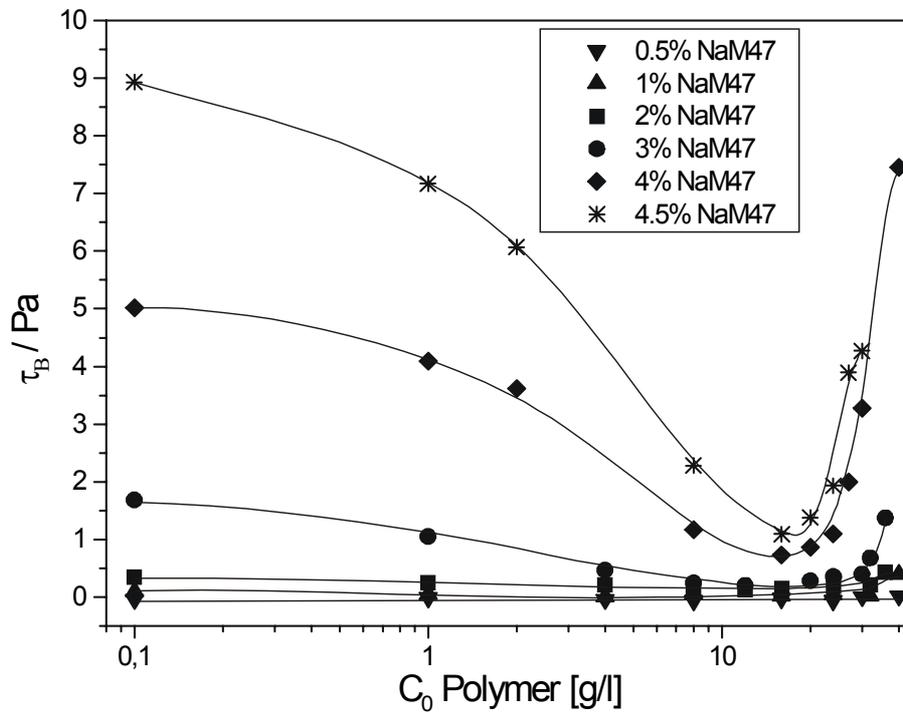


Abb. 5.40 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und S-PEG 4000

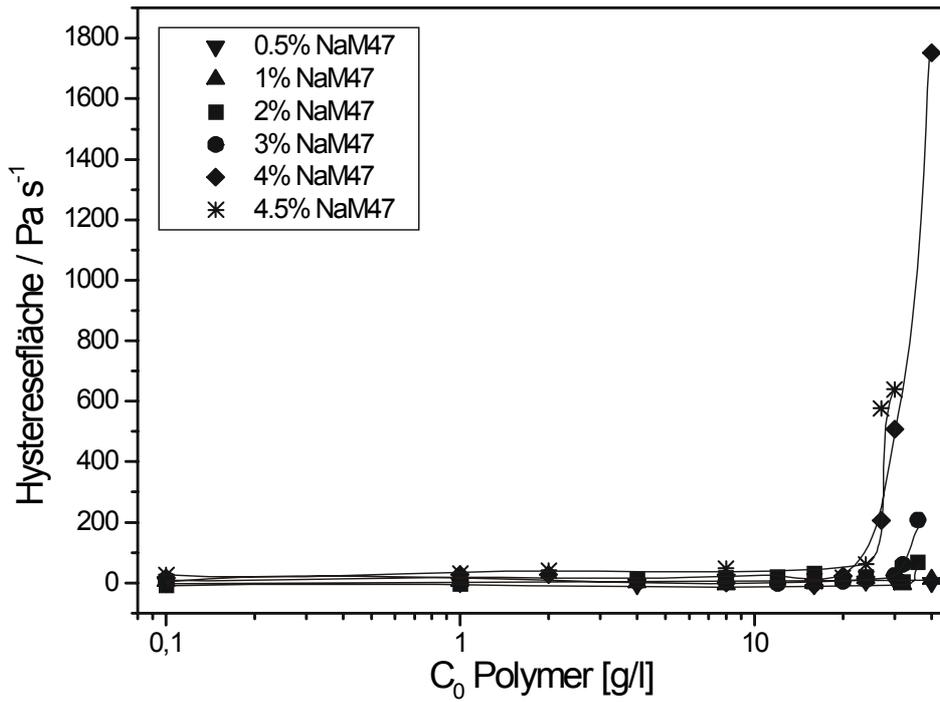


Abb. 5.41 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und S-PEG 4000

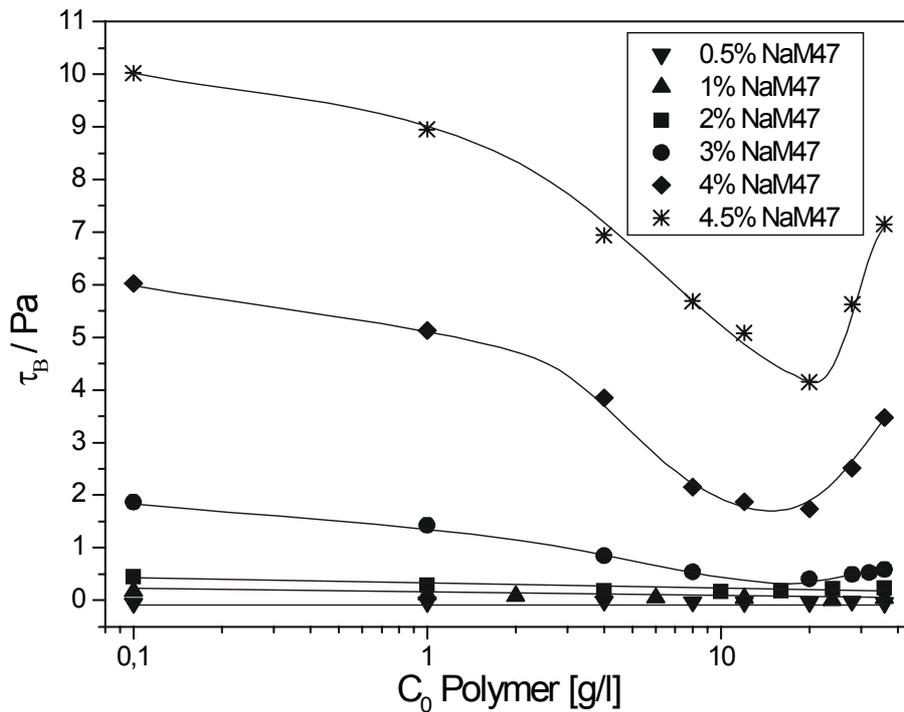


Abb. 5.42 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und S-PEG 20000

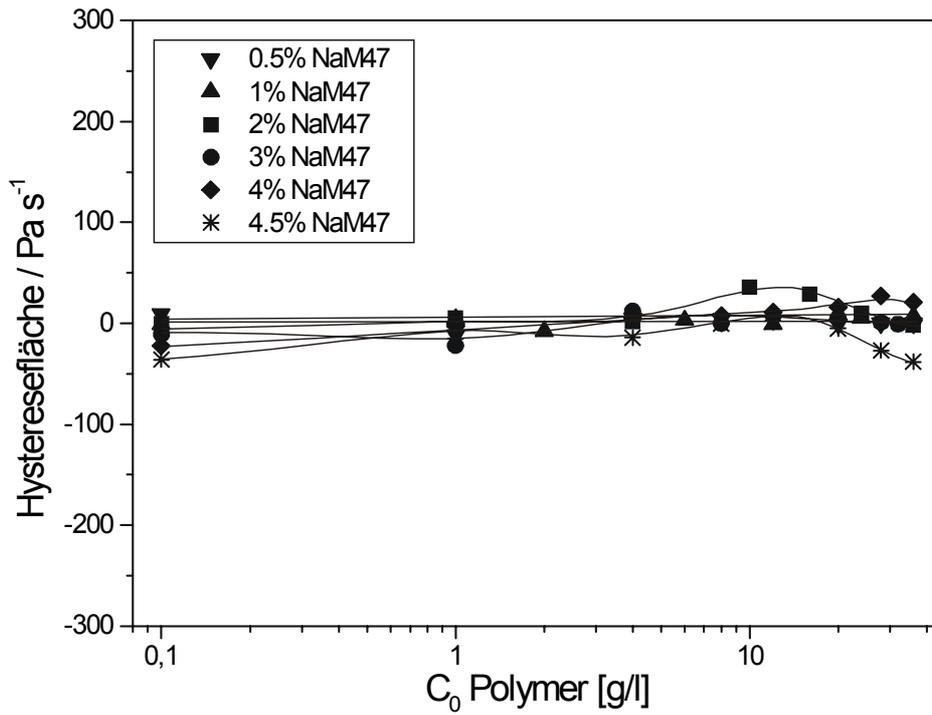


Abb. 5.43 Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und S-PEG 20000

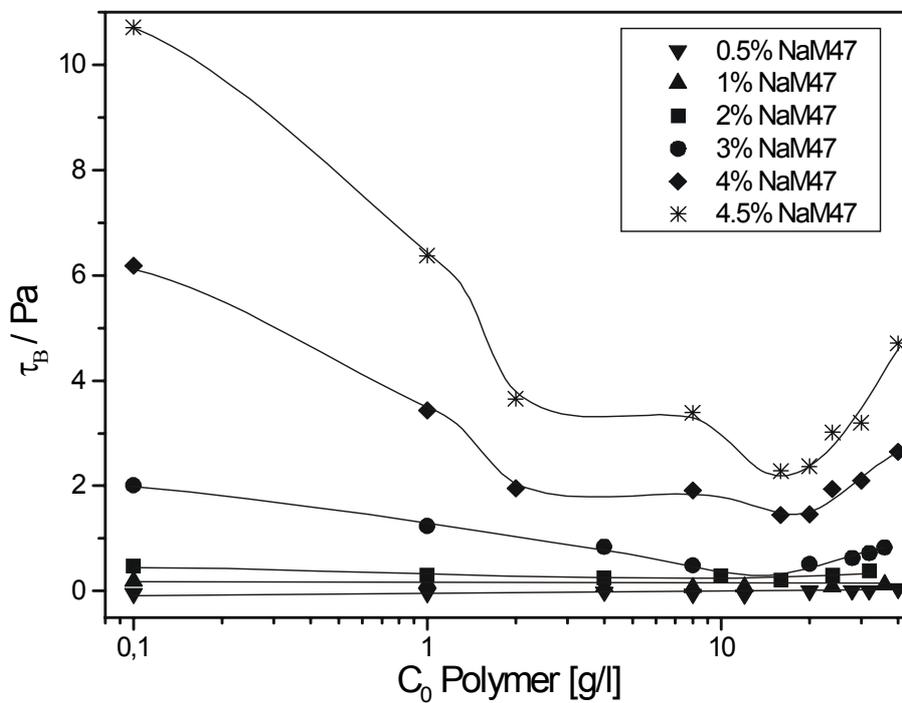
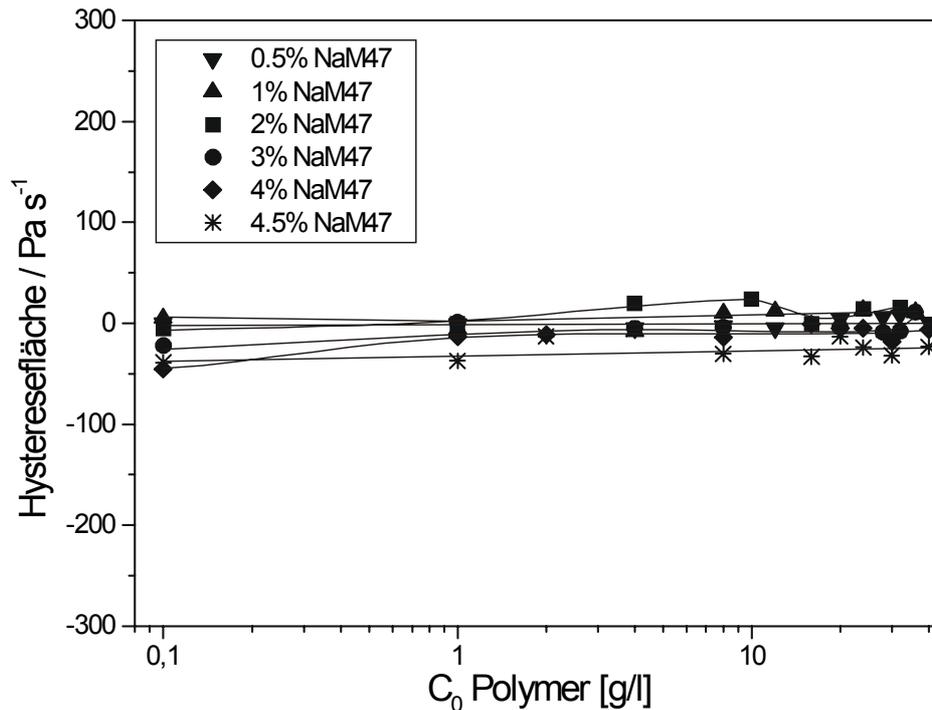


Abb. 5.44 Fließgrenze: Natriummontmorillonit und S-PEG 35000

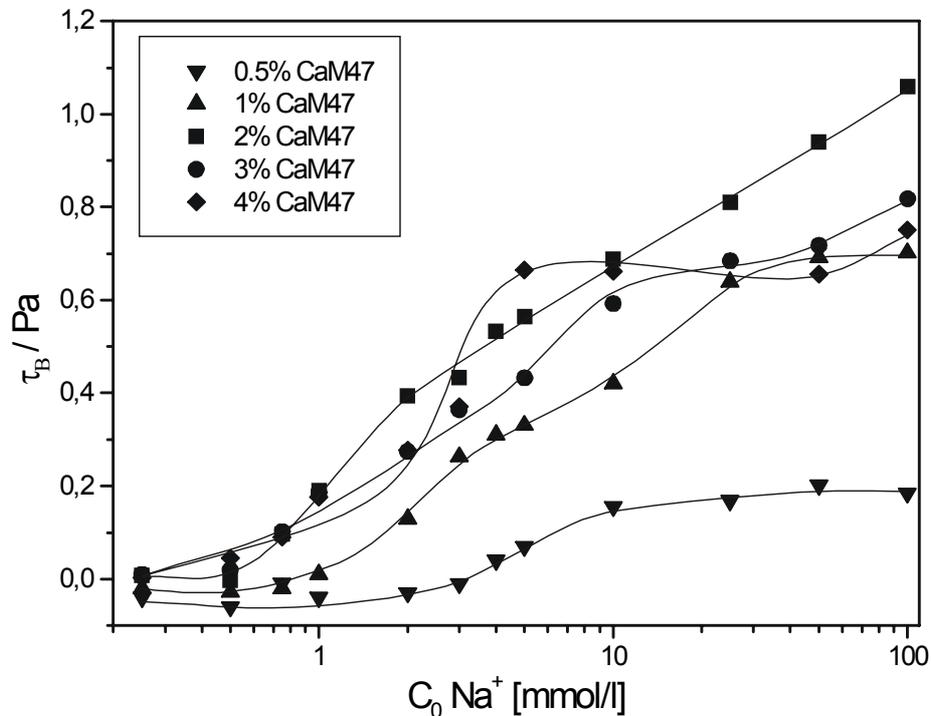


**Abb. 5.45** Hysteresefläche: Natriummontmorillonit und S-PEG 35000

Dispersionen, die S-PEG 1500 enthalten, haben eigenartiger Weise in ihren Fließeigenschaften sehr viel mit TMA-PEG 1500haltigen Dispersionen gemeinsam: Die Fließgrenze steigt ab 2 g/l steil an und die Hystereseflächen durchlaufen ein Maximum bei Konzentrationen zwischen 10 und 20 g/l. Es werden Fließgrenzen bis zu 27.5 Pa und Hystereseflächen bis 2700 Pa/s erreicht (Abb. 5.37 und 5.38). Die elastische Komplianz nimmt mit steigendem Feststoffgehalt zu und erreicht als Maximalwert ca. 53 % (Abb. 5.39). Eine prägnante Hysteresefläche und ein Anstieg für  $\tau_B$  erscheinen bei S-PEG 4000 erst bei Feststoffgehalten ab 4 % und Polymergehalten über 20 g/l (Abb. 5.40 und 5.41). Die Fließeigenschaften der langkettigen S-PEGs sind fast identisch (Abb. 5.42 – 5.45). Erwähnenswerte Hystereseflächen treten nicht auf und elastisches Verhalten ist wieder nur auf Dispersionen mit mindestens 4 % Feststoffgehalt und höchstens 2 g/l Polymergehalt beschränkt.

## 5.2.2 Fließeigenschaften der Calciummontmorillonitdispersionen

### 5.2.2.1 Calciummontmorillonitdispersionen und Natriumchlorid



**Abb. 5.46** Fließgrenze: Calciummontmorillonit und Natriumchlorid

Die Fließgrenzen der untersuchten Calciummontmorillonitdispersionen, denen Natriumchlorid zugesetzt wurde, steigen mit zunehmender Natriumionenkonzentration permanent an (Abb. 5.46). Die maximale Fließgrenze wird bei 100 mmol/l und 2 % Feststoffgehalt erreicht. Die entstehenden Hystereseflächen sind sehr klein und steigen ab ca. 10 mmol/l kontinuierlich an (Abb. 5.47). Im Gegensatz zum Natriummontmorillonit zeigen die Calciummontmorillonitdispersionen bei geringen Natriumionenkonzentrationen von unter 1 mmol/l keine elastischen Eigenschaften. Dies gilt auch für die Dispersionen mit Polymergehalten bis zu 2 g/l.

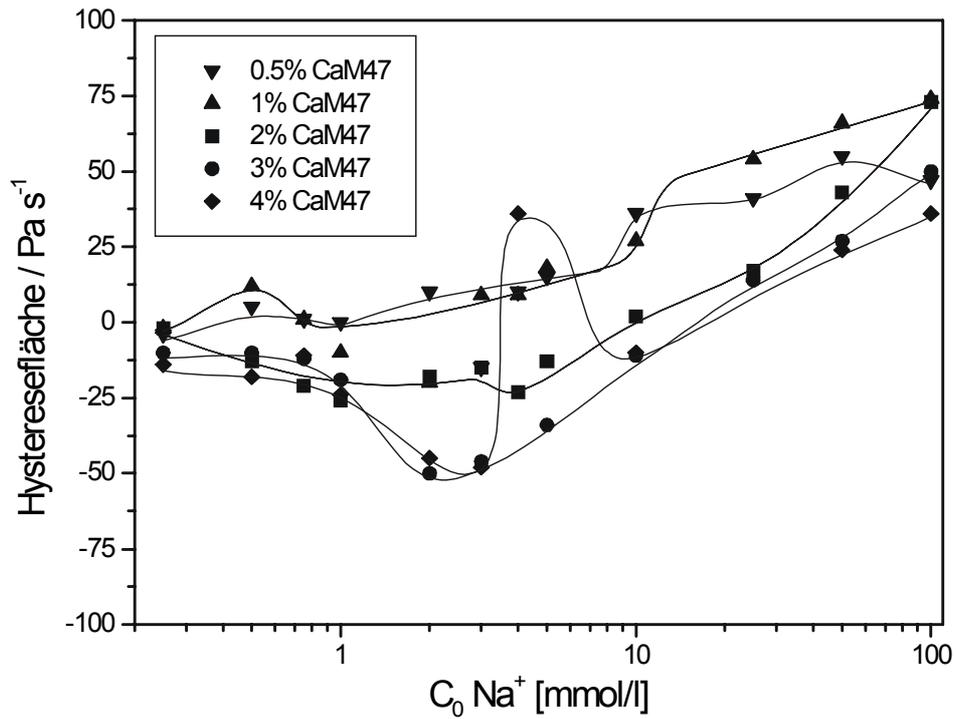


Abb. 5.47 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und Natriumchlorid

### 5.2.2.2 Calciummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG

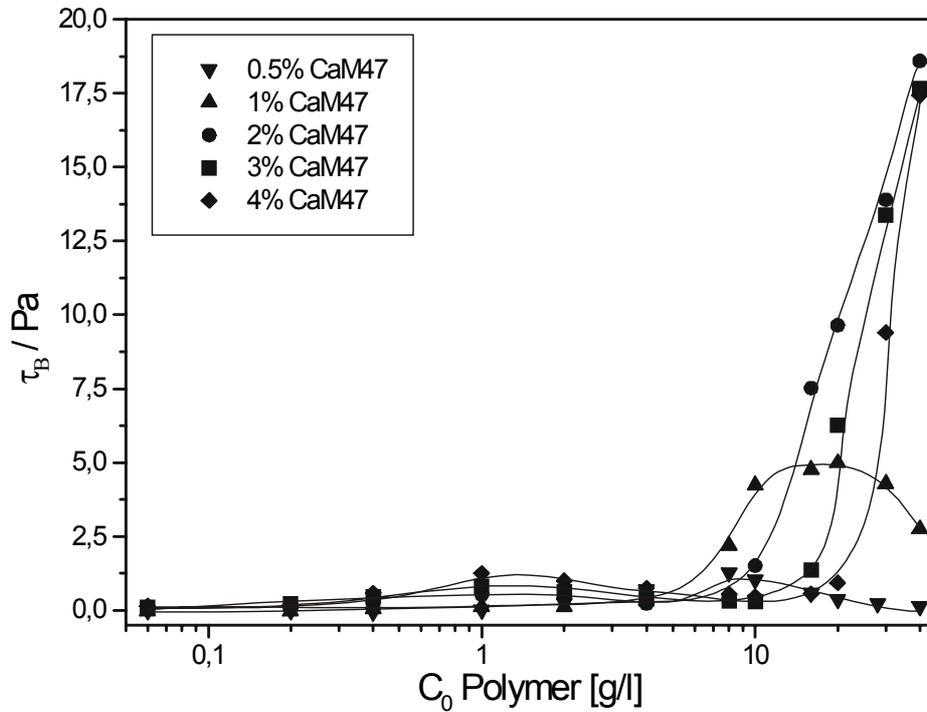


Abb. 5.48 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 1500

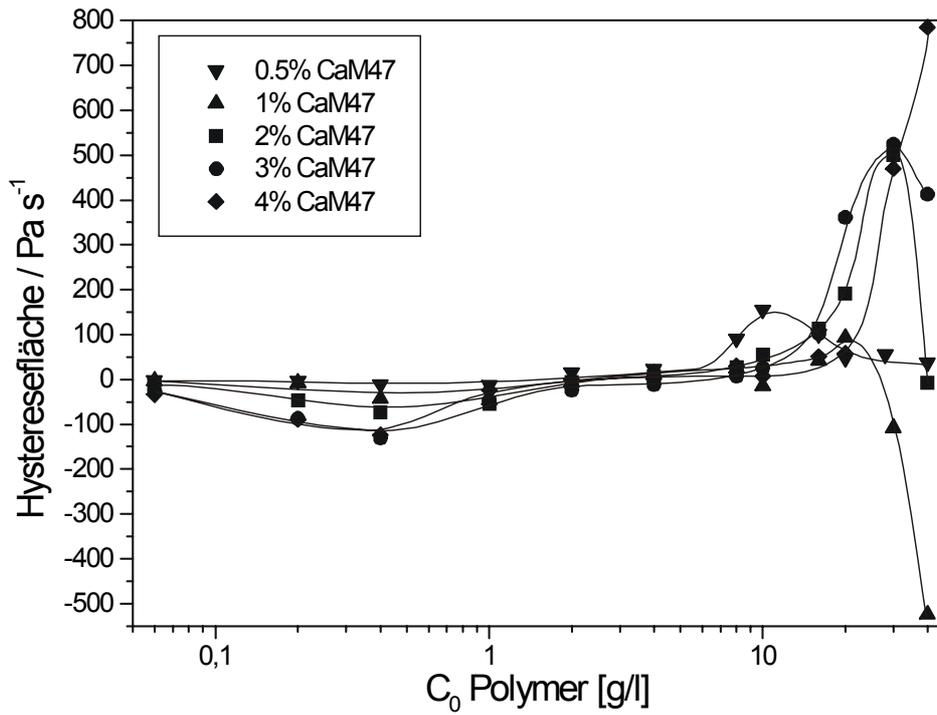


Abb. 5.49 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 1500

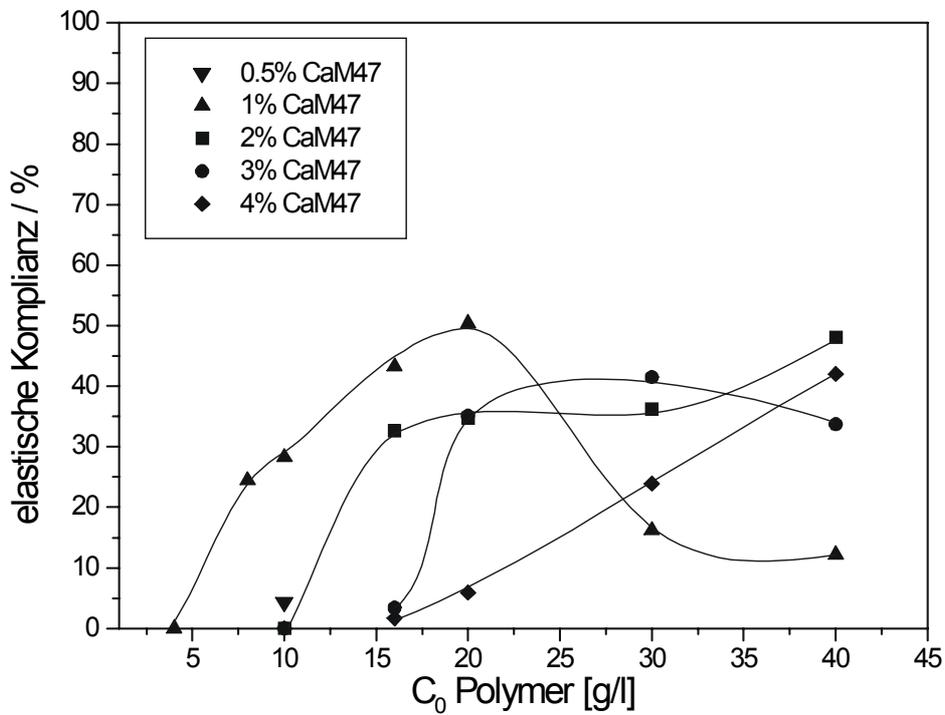


Abb. 5.50 elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 1500

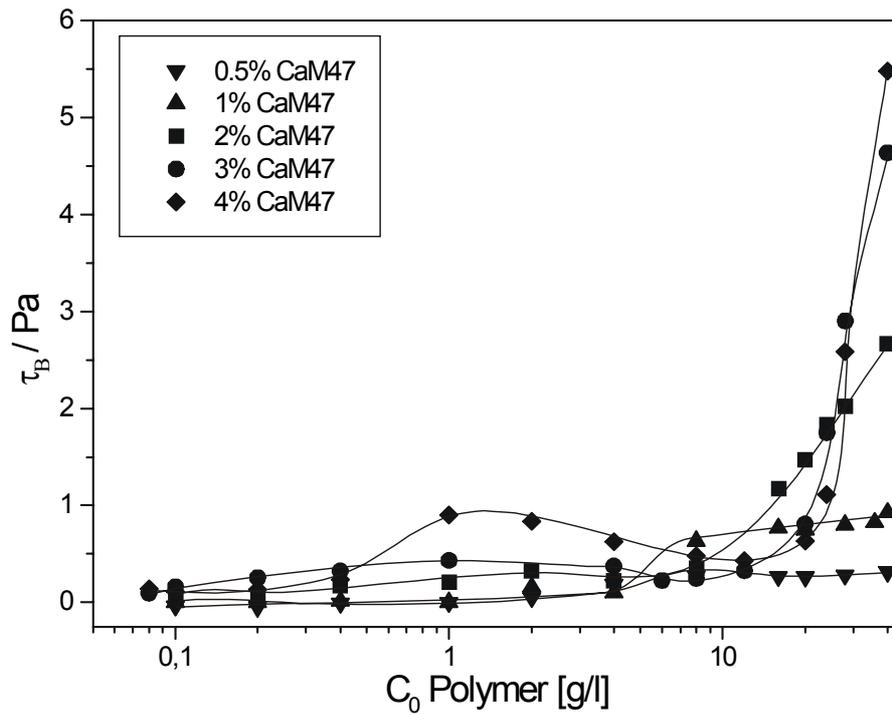


Abb. 5.51 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 4000

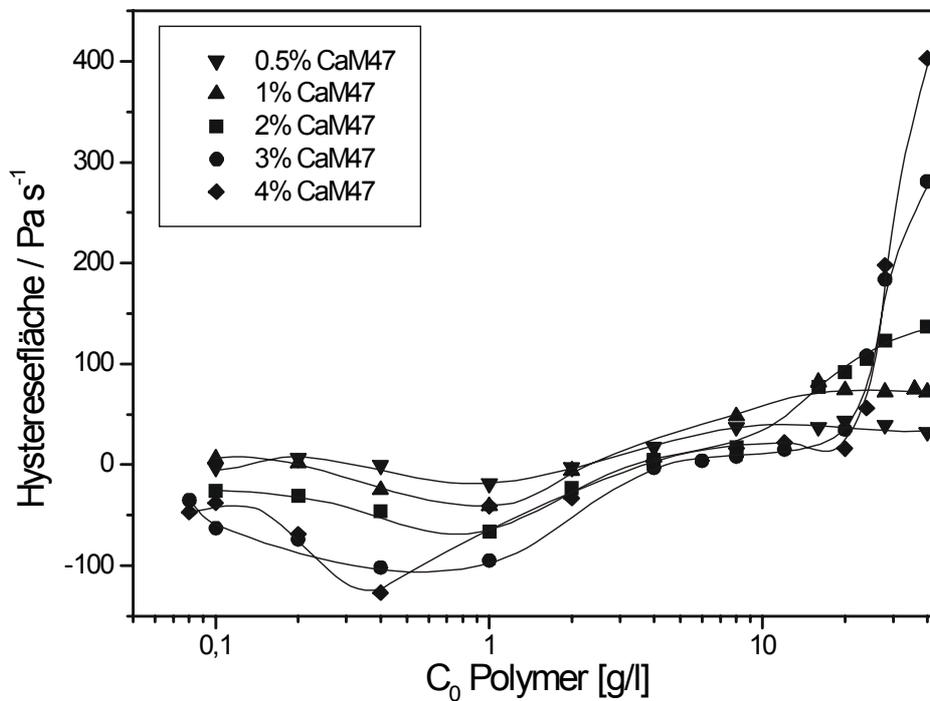


Abb. 5.52 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 4000

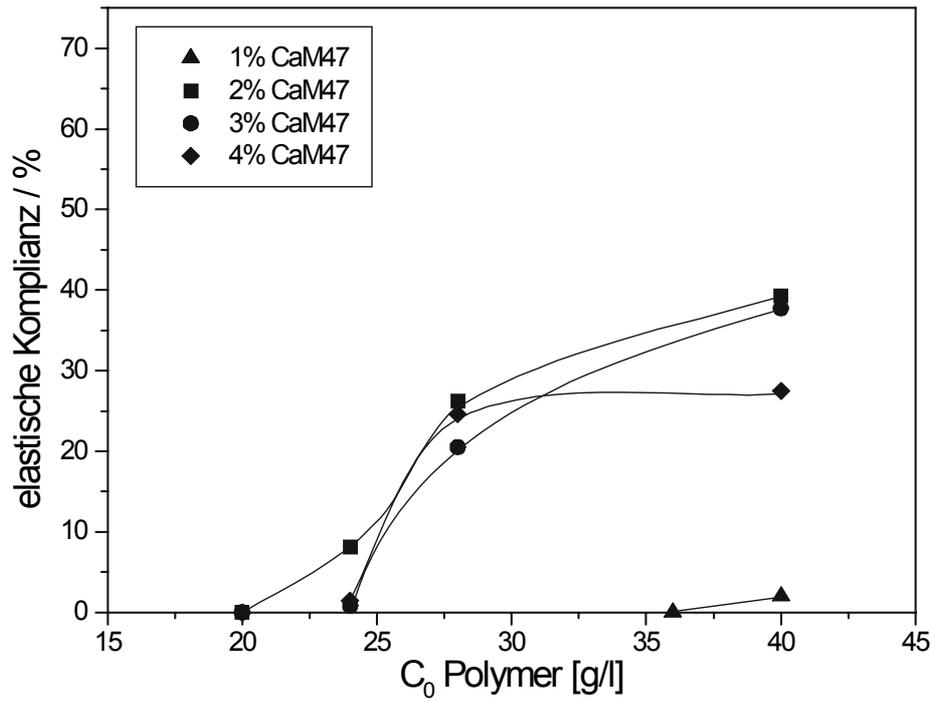


Abb. 5.53 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 4000

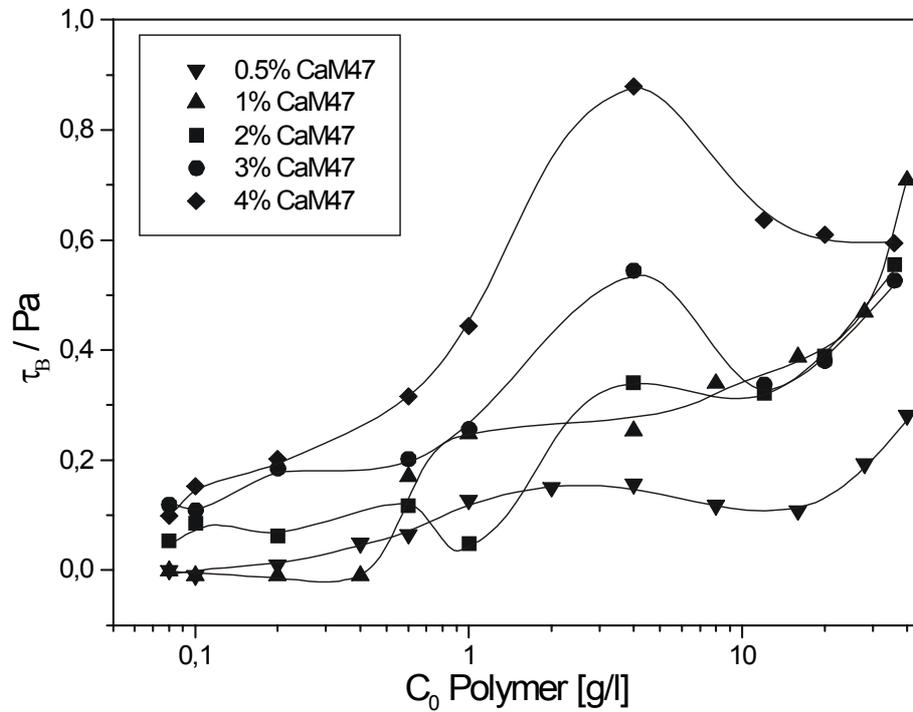


Abb. 5.54 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 20000

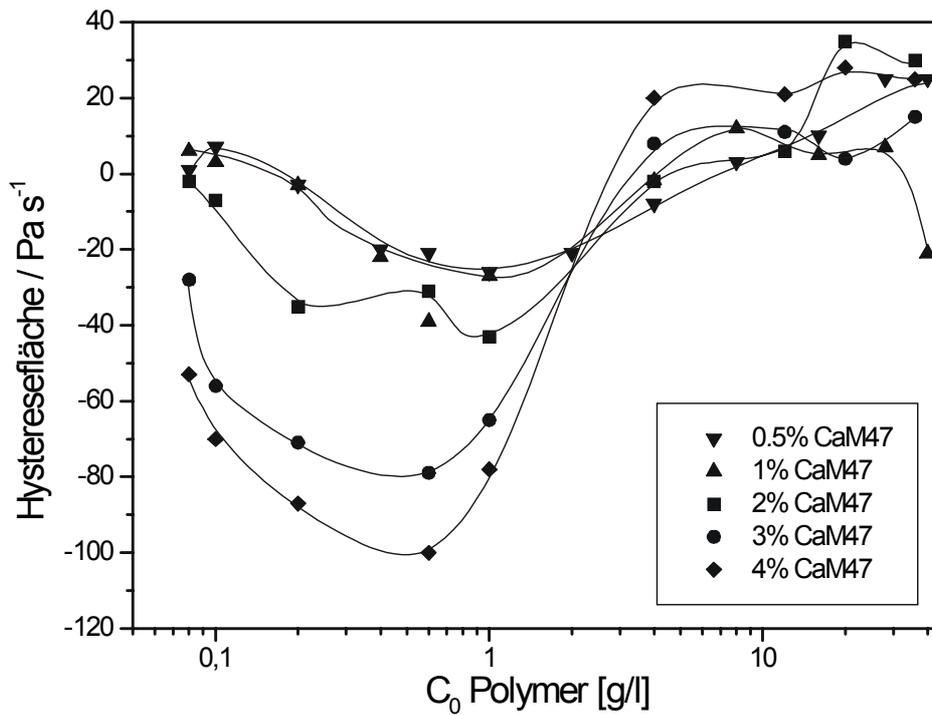


Abb. 5.55 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 20000

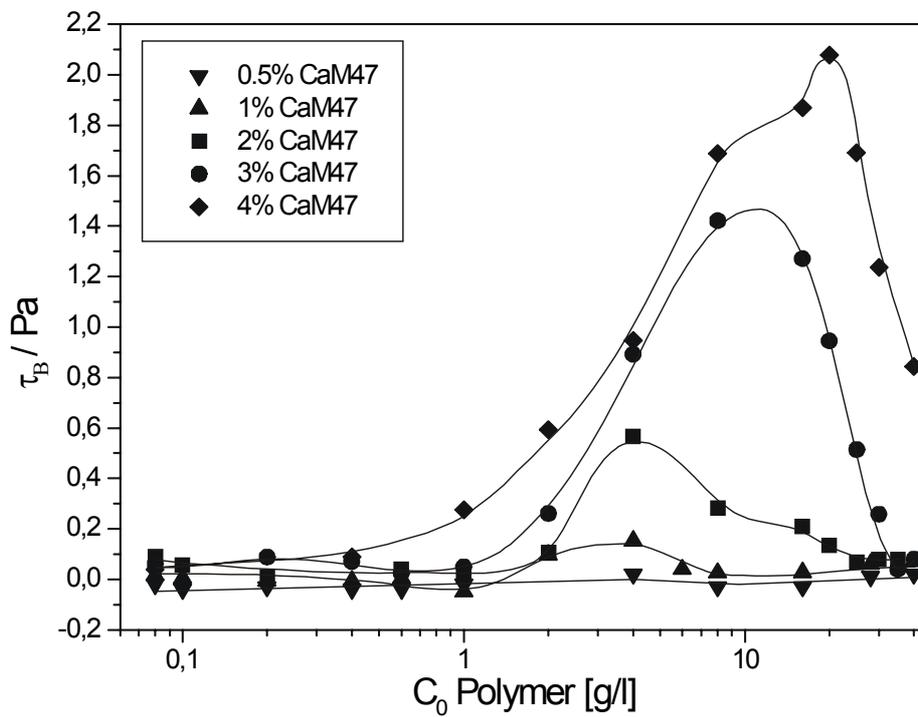
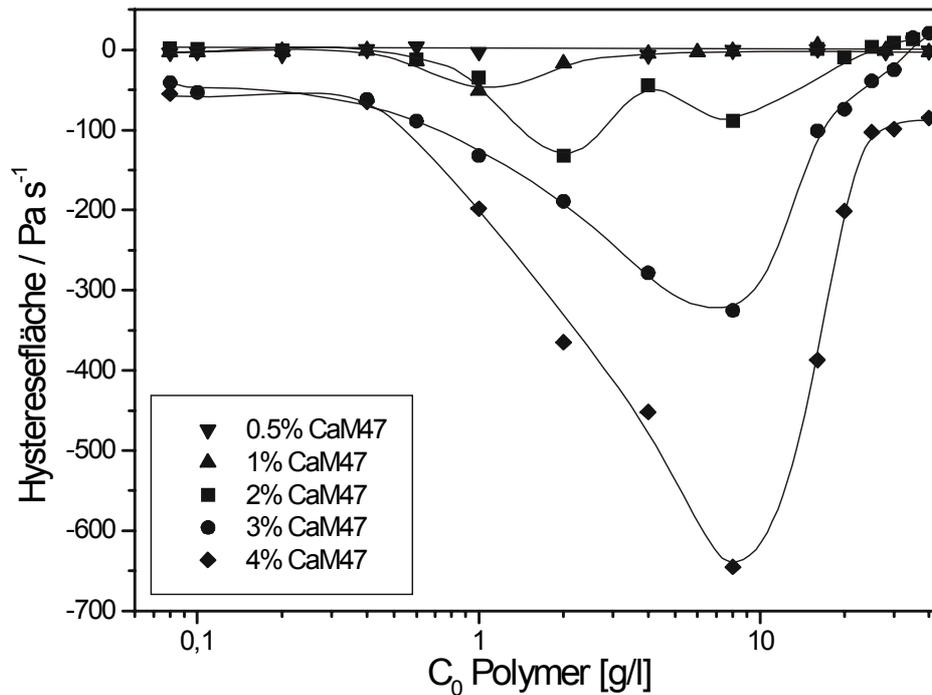


Abb. 5.56 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 35000



**Abb. 5.57** Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und TMA-PEG 35000

Die Fließgrenze der TMA-PEG 1500haltigen Dispersionen ist bei Feststoffgehalten bis 1 % bei Polymergehalten von 1 g/l und 10 - 14 g/l leicht erhöht. Für höhere Feststoffgehalte steigt  $\tau_B$  ab 10 g/l steil auf bis zu 18 Pa für 4 % an (Abb. 5.48). Die Hystereseflächen haben Maxima bei Polymerkonzentrationen von 10 – 28 g/l. Außer für 4 % sinken die Hysterese nach dem Überschreiten des Maximums wieder steil ab (Abb. 5.49). Elastisches Verhalten tritt bei allen Feststoffgehalten auf (Abb. 5.50). Je geringer der Feststoffgehalt, desto geringer ist die notwendige Polymermenge zur Erzeugung eines elastischen Anteils.

Der Verlauf von  $\tau_B$  bei TMA-PEG 4000 ist dem von TMA-PEG 1500 ähnlich. Allerdings sind die Absolutwerte für  $\tau_B$  deutlich geringer (Abb. 5.51). Die Hysteresefläche ändert sich von schwach negativ für geringe Polymergehalte bis 4 g/l, zu positiv bei mittleren und hohen Polymergehalten (Abb. 5.52). Ein deutlicher elastischer Anteil der Komplianz macht sich erst bei Feststoffgehalten ab 2 % und 24 g/l Polymer bemerkbar (Abb. 5.53). Die Proben, die TMA-PEG 20000 enthalten, besitzen nur sehr geringe Fließgrenzen und Hystereseflächen, die sich allerdings schon bei sehr geringen Polymergehalten zeigen (Abb. 5.54 und 5.55). Dabei wechselt bei TMA-PEG 20000 das negative zu schwach positivem Verhalten ab einer Polymerkonzentration von ca. 4 g/l (Abb. 5.57). Die Kurven von  $\tau_B$  für TMA-PEG 35000 gehen durch ein Maximum, das um so höher liegt, je größer der Feststoffgehalt der Proben ist (Abb. 5.56), das zeitabhängige Fließverhalten ist aber immer antithixotrop.

5.2.2.3 Calciummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG

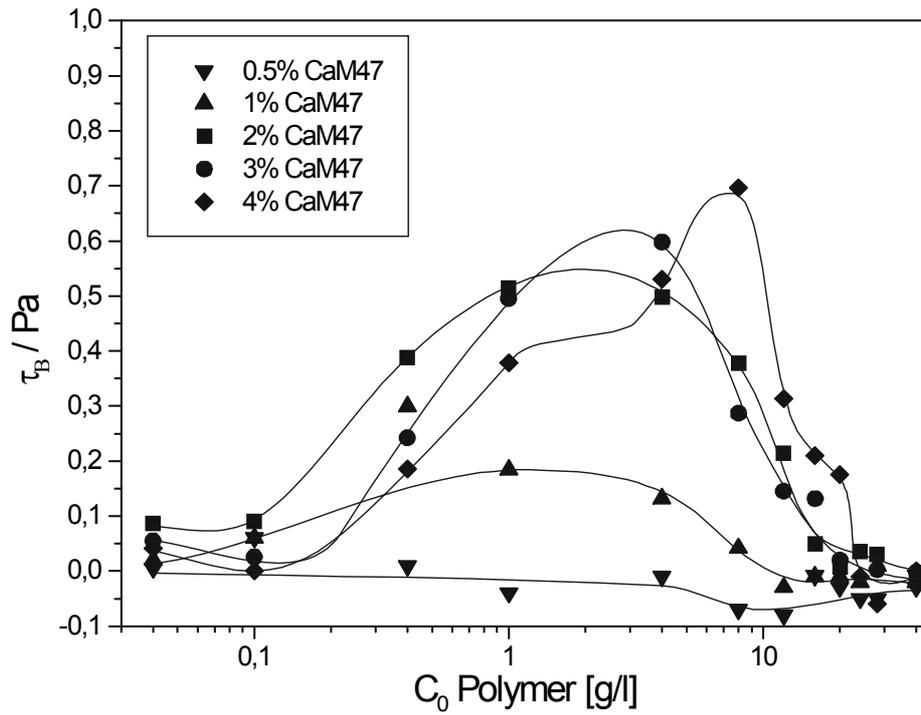


Abb. 5.58 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 1500

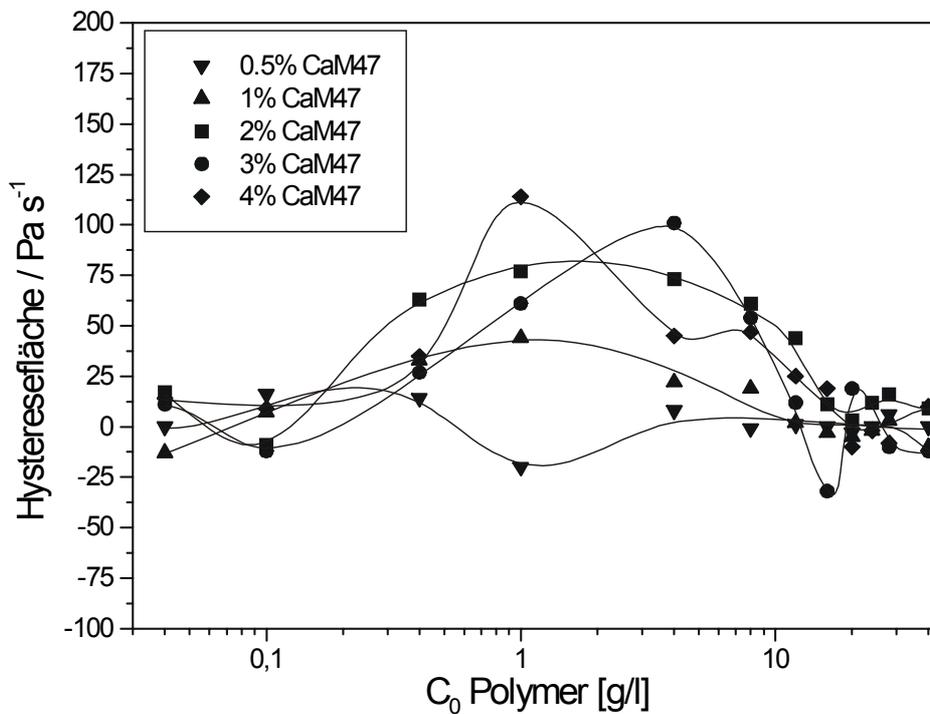


Abb. 5.59 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 1500

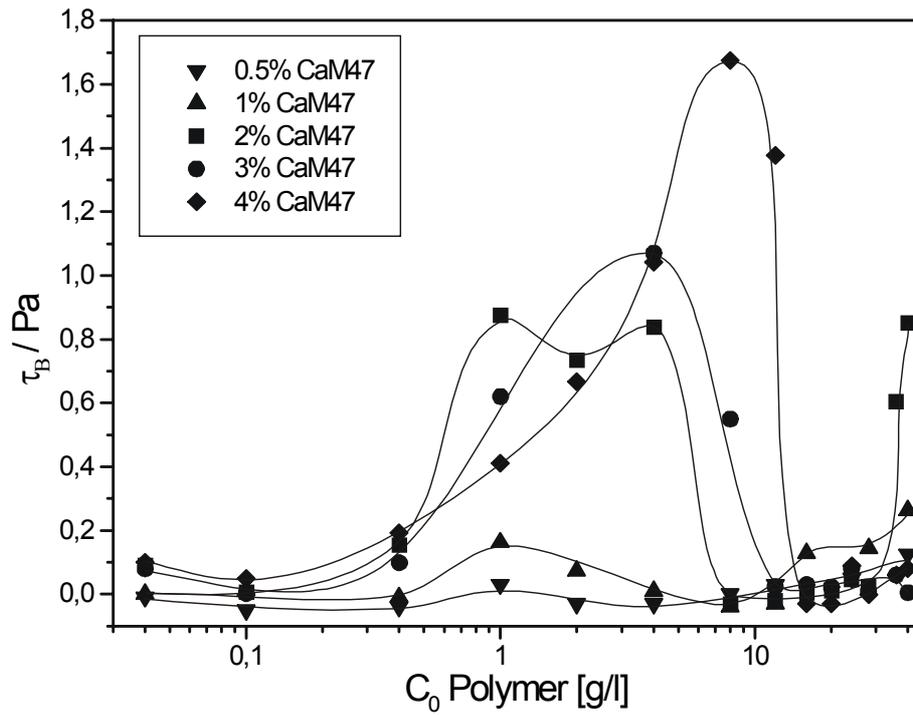


Abb. 5.60 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 4000

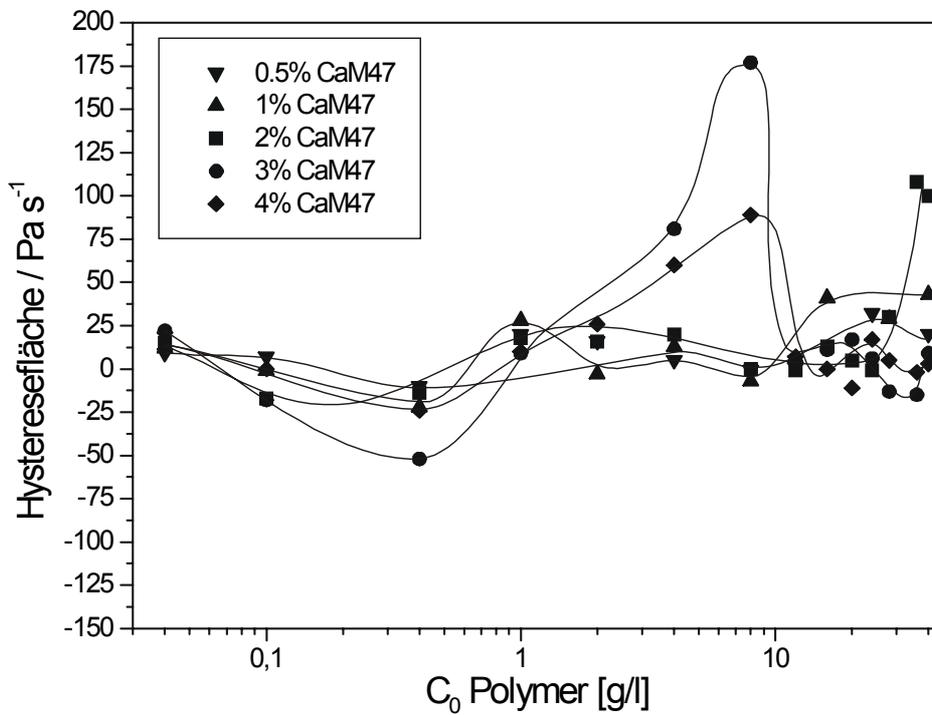


Abb. 5.61 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 4000

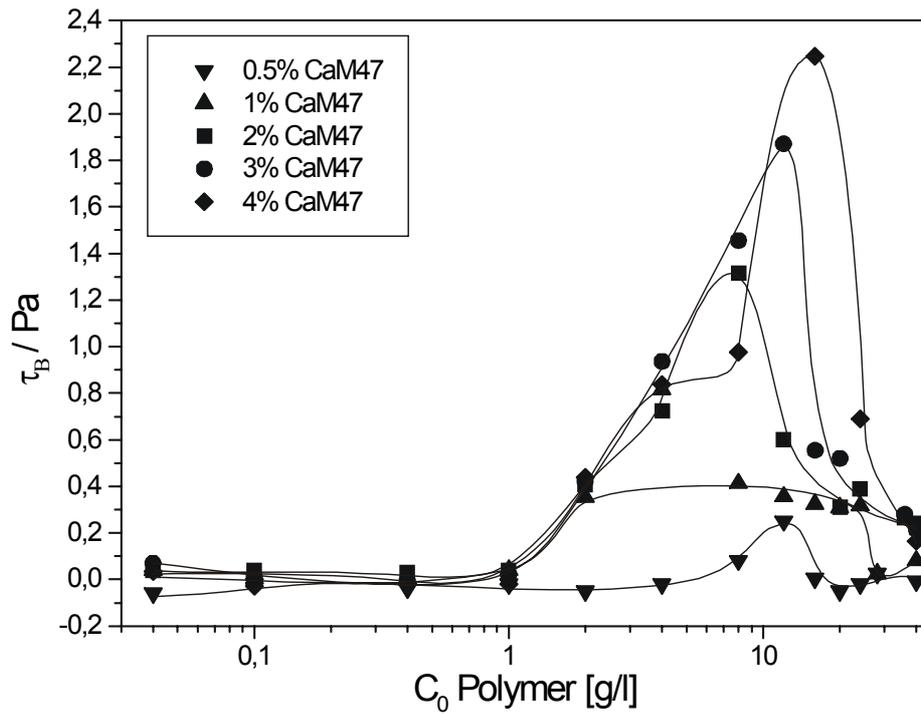


Abb. 5.62 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 20000

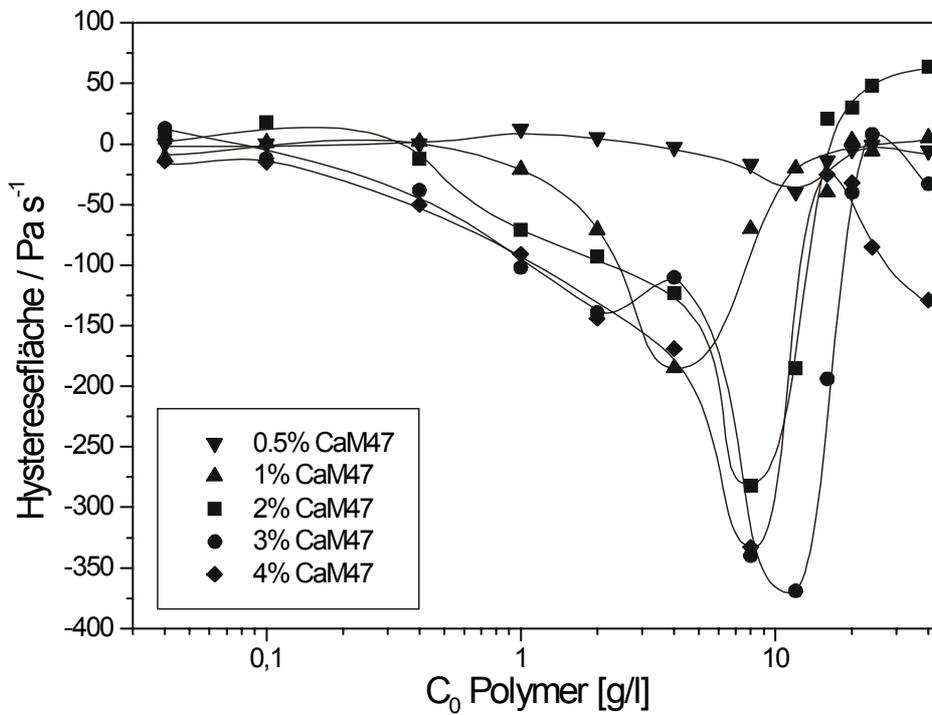


Abb. 5.63 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 20000

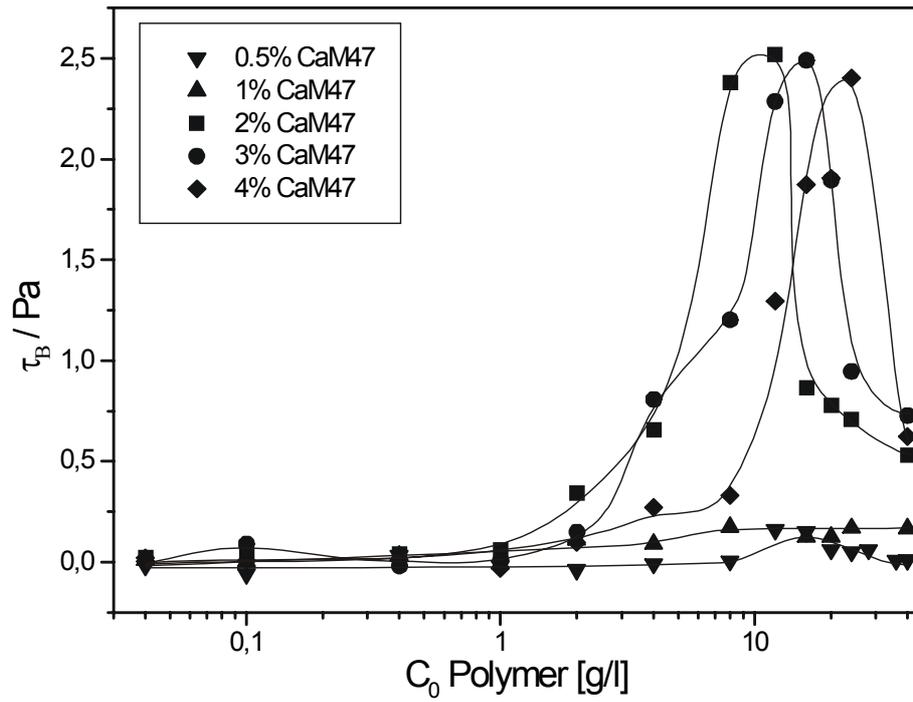


Abb. 5.64 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 35000

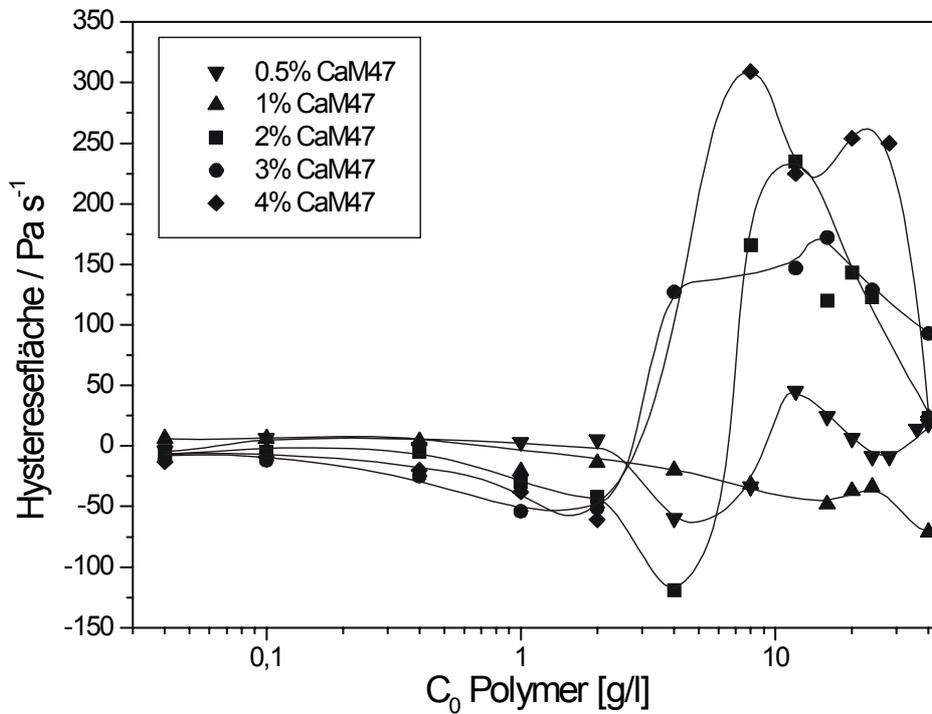


Abb. 5.65 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und HDA-PEG 35000

Mit HDA-PEG 1500 und 4000 besitzen die Kurven für  $\tau_B$  und die Hysteresefläche eine große Ähnlichkeit (Abb. 5.58 – 5.61). Bei Polymergehalten von 1 - 10 g/l (je nach Feststoffgehalt) zeigen sie ein deutliches Maximum, daß zu höheren Polymergehalten absinkt. Die Dispersionen haben, von HDA-PEG 4000 und Feststoffgehalten von 0.5 – 2 % abgesehen, bei hohen Polymerkonzentrationen weder eine Fließgrenze noch eine Hysteresefläche. Für die langkettigen HDA-PEGs werden ebenfalls sehr ähnliche Fließeigenschaften ermittelt. Es können Maxima für  $\tau_B$  und die Hysteresefläche bei Polymerkonzentrationen zwischen 8 und 24 g/l beobachtet werden (Abb. 5.62 – 5.65). Die Werte für  $\tau_B$  liegen dabei in der selben Größenordnung. Allerdings sinken die Kurven ab Feststoffgehalten von 2 % sowohl für die Fließgrenze, als auch für die Hysteresefläche nicht wieder auf null ab. Während sich mit HDA-PEG 20000 fast ausschließlich negative Hysteresen ergeben, weisen Proben mit HDA-PEG 35000 bei höheren Polymergehalten auch positive Hysteresen auf. Elastisches Verhalten wird von keiner HDA-PEGhaltigen Dispersionen angezeigt.

#### 5.2.2.4 Calciummontmorillonitdispersionen und THA-PEG

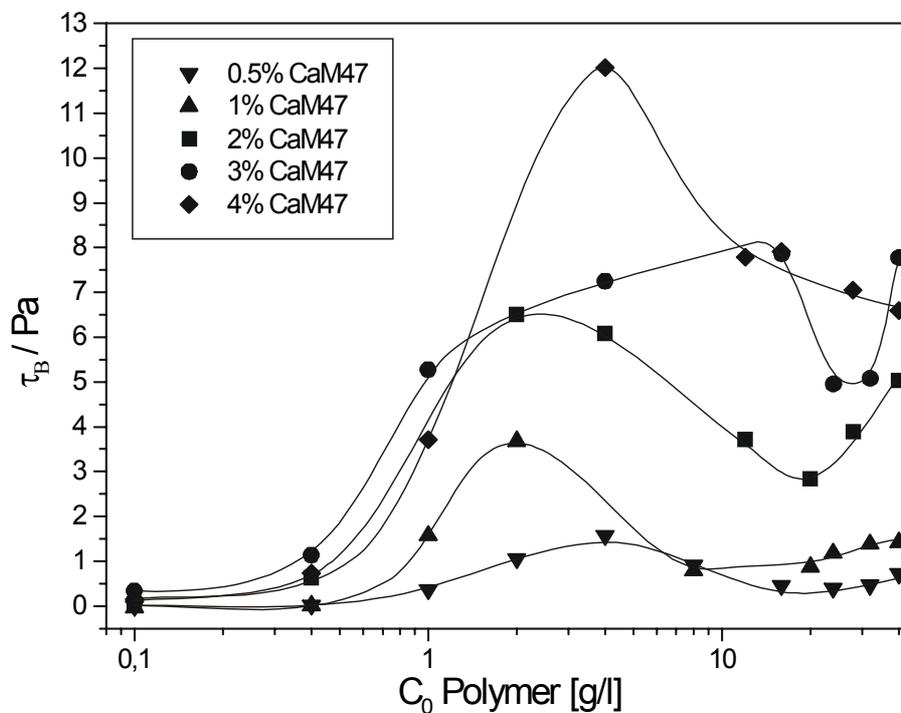


Abb. 5.66 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und THA-PEG 1500

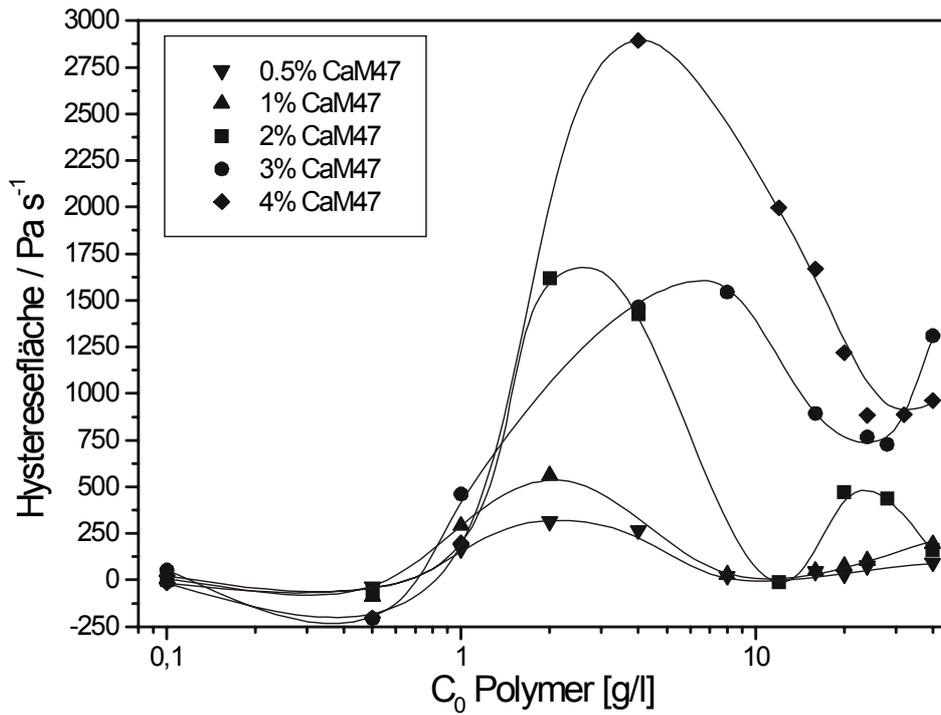


Abb. 5.67 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und THA-PEG 1500

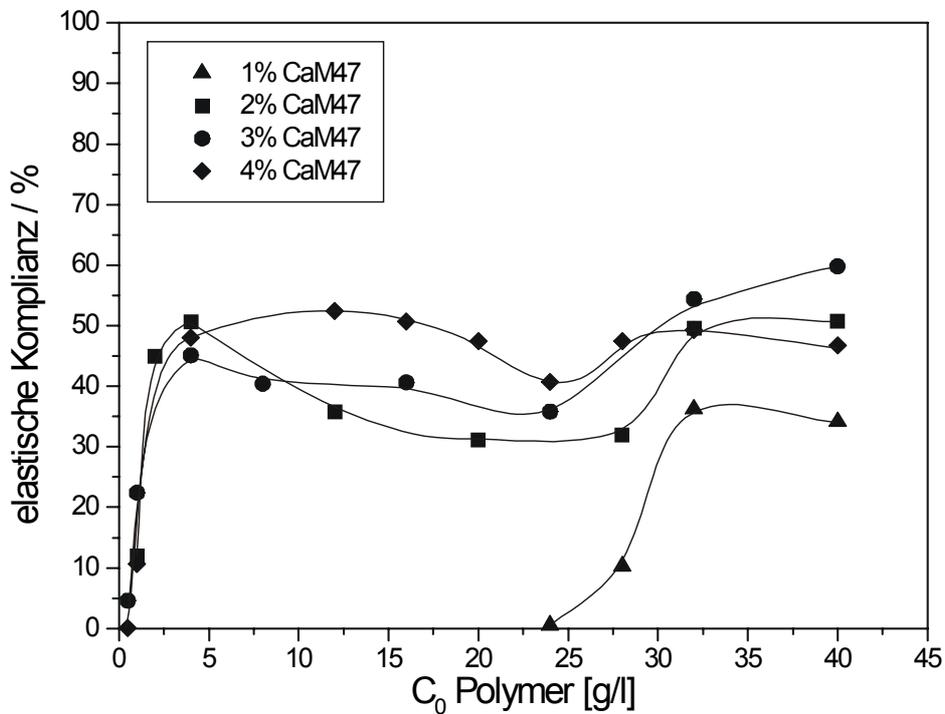


Abb. 5.68 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und THA-PEG 1500

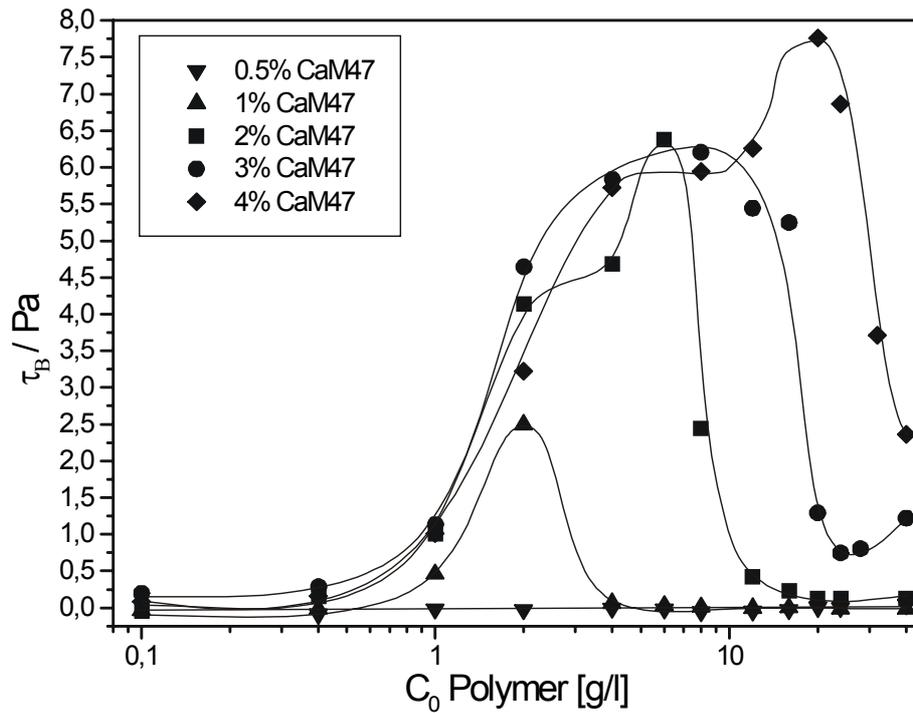


Abb. 5.69 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und THA-PEG 4000

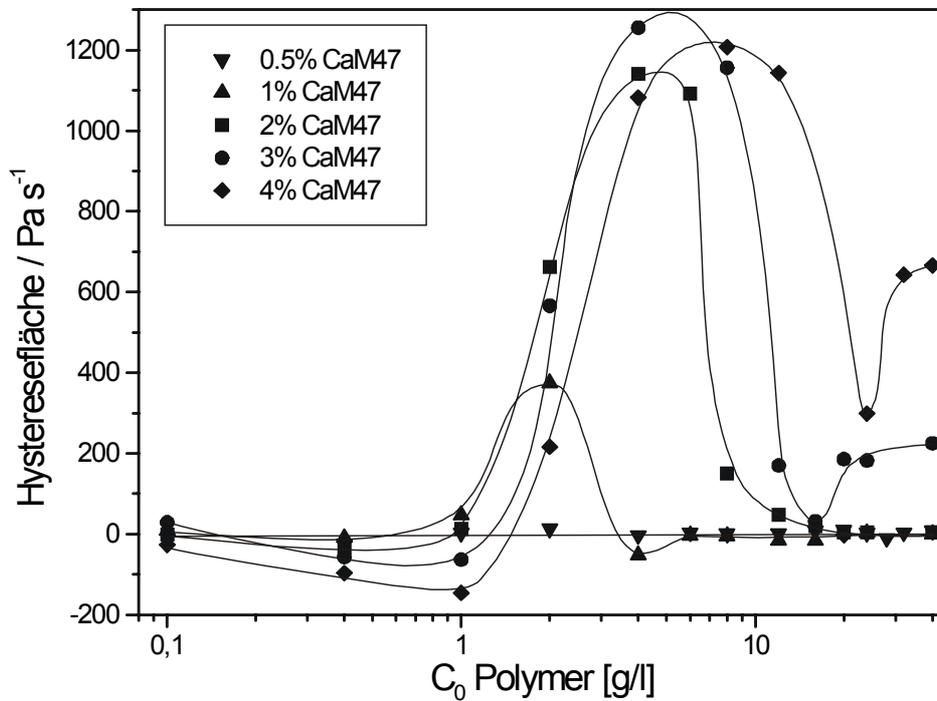


Abb. 5.70 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und THA-PEG 4000

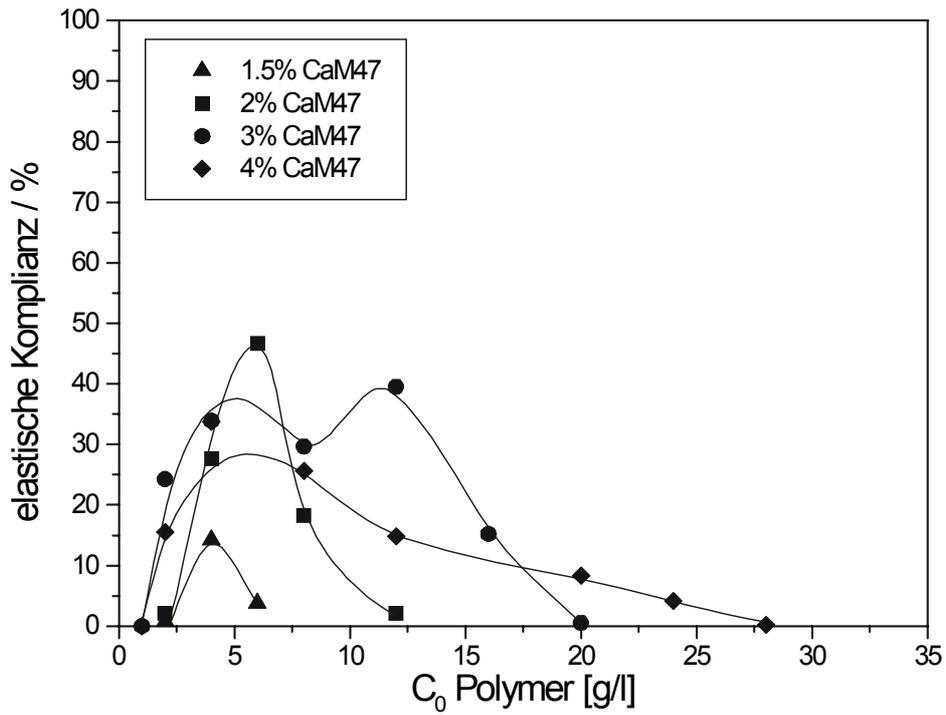


Abb. 5.71 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und THA-PEG 4000

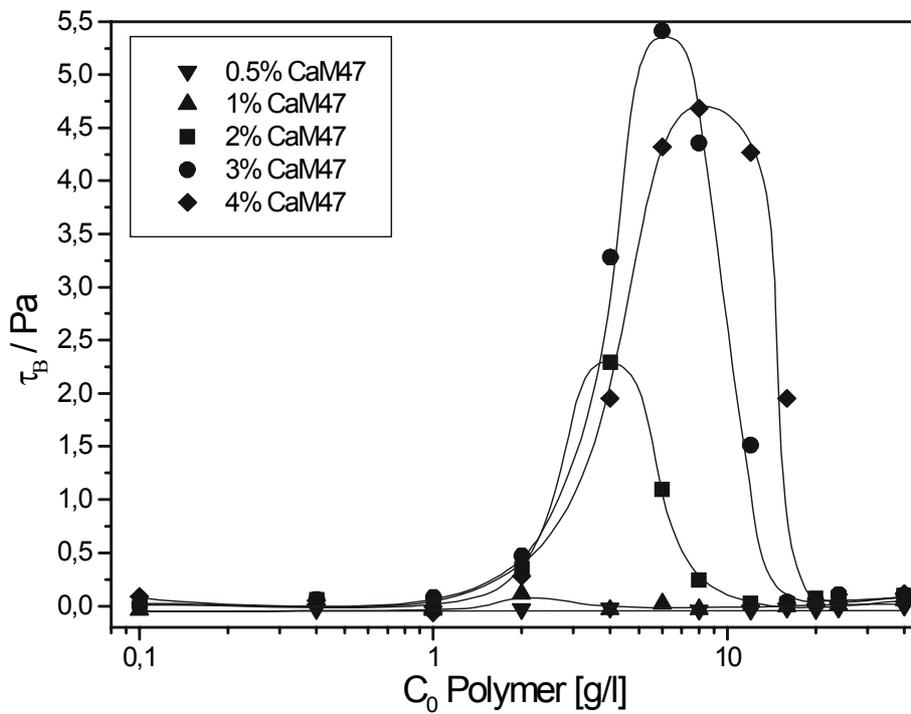


Abb. 5.72 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und THA-PEG 20000

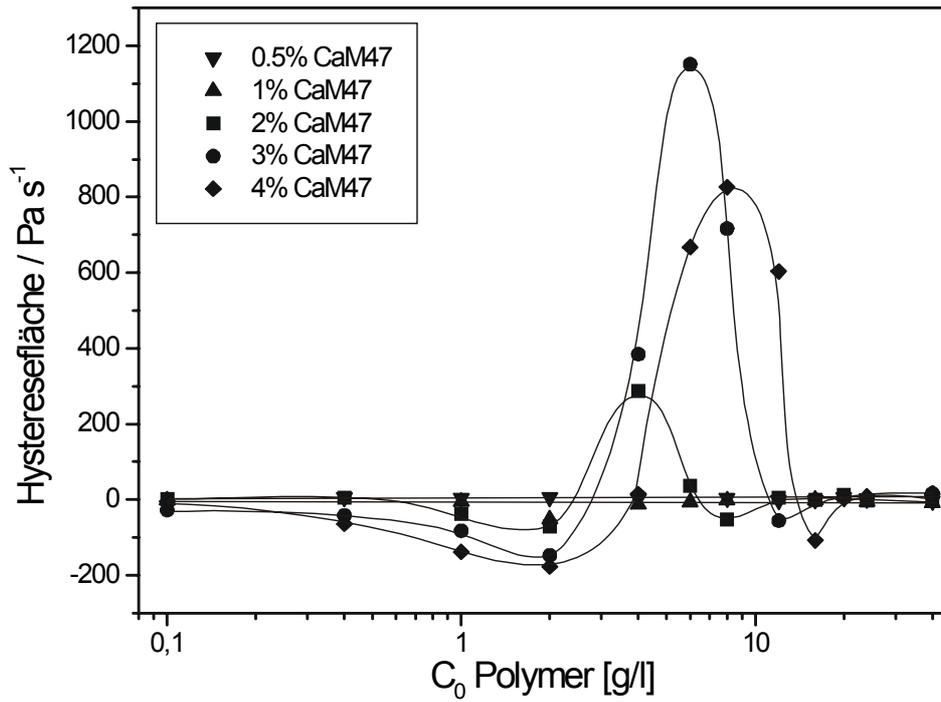


Abb. 5.73 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und THA-PEG 20000

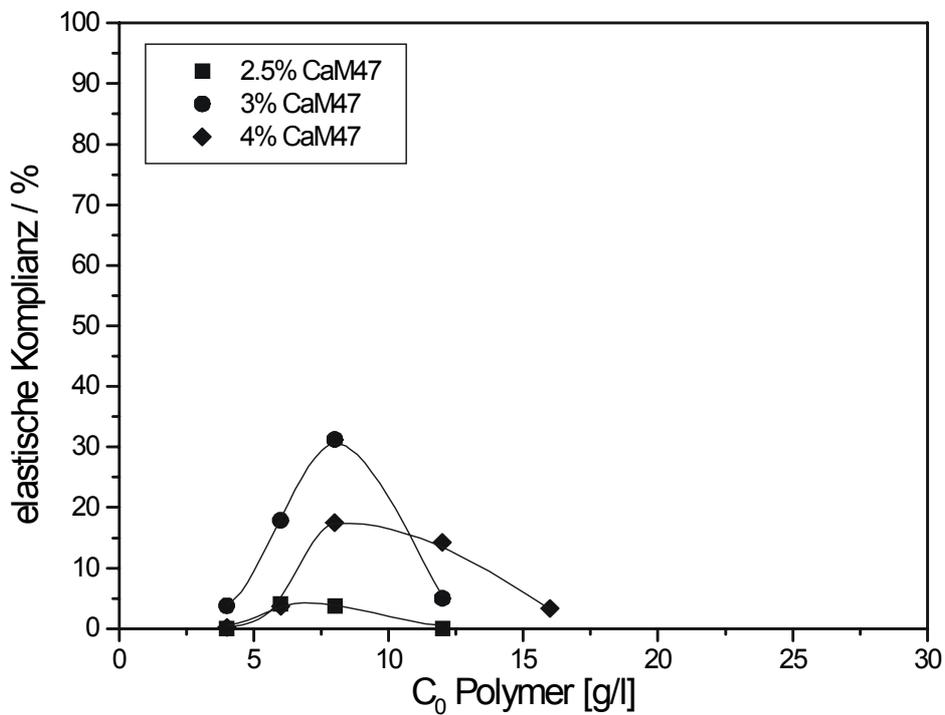


Abb. 5.74 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und THA-PEG 20000

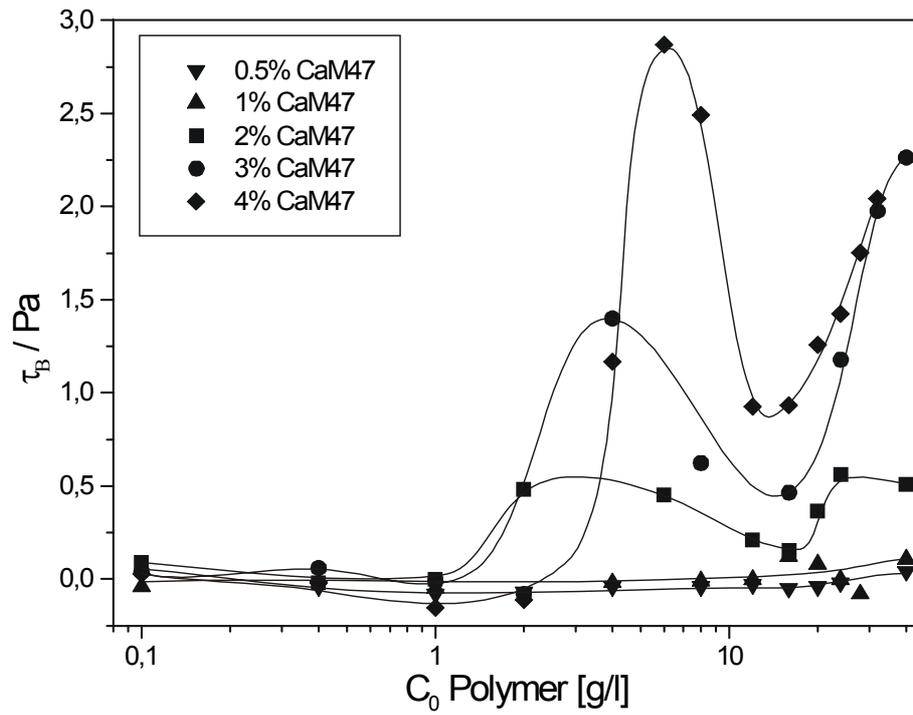


Abb. 5.75 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und THA-PEG 35000

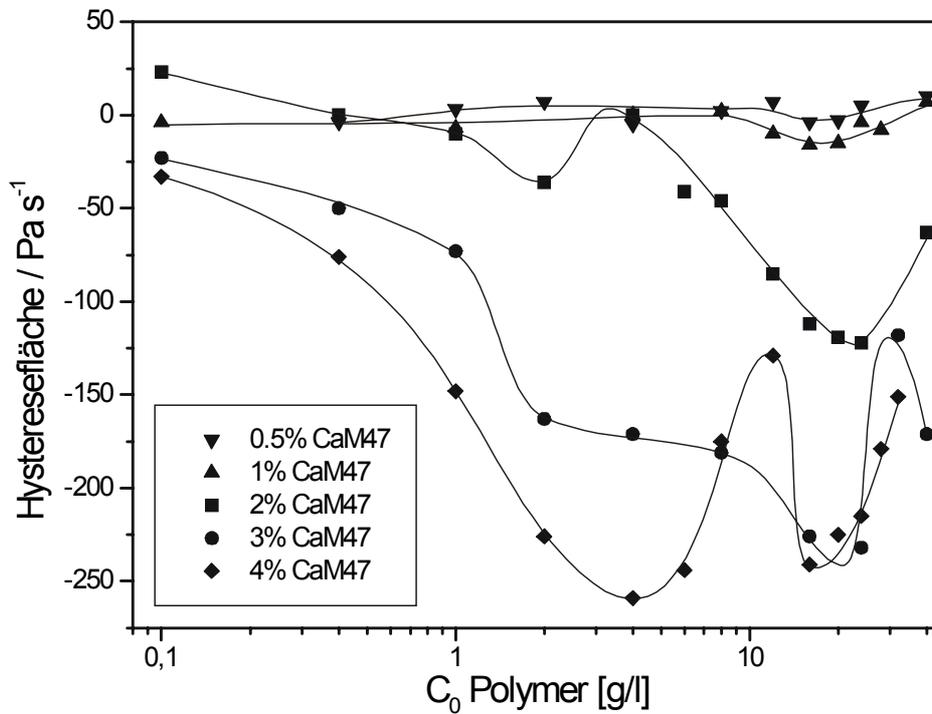


Abb. 5.76 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und THA-PEG 35000

Die Fließgrenzen und Hysteresefflächen laufen für THA-PEG 1500 durch ein Maximum bei mittleren Polymerkonzentrationen von 2 – 10 g/l (Abb. 5.66 und 5.67). Die Meßwerte für  $\tau_B$  und auch für die Hysteresen sind aber deutlich geringer als mit Natriummontmorillonit (Kap. 5.2.1.4). Dennoch bilden auch Calciummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 1500 sehr steife Gele aus, was sich durch hohe elastische Komplianzen bei noch sehr niedrigen Polymergehalten belegen läßt (Abb. 5.68). Auch THA-PEG 4000haltige Dispersionen weisen für  $\tau_B$  und die Hysteresefflächen deutliche Maxima bei mittleren Polymerkonzentrationen auf (Abb. 5.69 und 5.70). Im Gegensatz zu THA-PEG 1500 gehen jedoch  $\tau_B$  und auch die Hysteresen der Dispersionen mit bis zu 2 % Feststoffgehalt auf null zurück. Der elastische Anteil der Proben steigt bei niedrigen Polymergehalten steil an, sinkt aber bei mittleren Polymerkonzentrationen kontinuierlich auf null ab (Abb. 5.71). Die Kurven für  $\tau_B$  und für die Hystereseffläche verlaufen bei THA-PEG 20000 fast identisch (Abb. 5.72 und 5.73). Ausgeprägte Maxima ergeben sich bei mittleren Polymerkonzentrationen und Montmorillonitgehalten ab 2 %, wobei auch diese Dispersionen bei Polymergehalten ab 20 g/l newtonsches Fließverhalten aufweisen. Mit THA-PEG 35000 treten zwar ebenfalls bei fast identischen Polymer- und Feststoffgehalten Maxima für  $\tau_B$  auf, doch werden die Ausgangswerte nicht wieder erreicht (Abb. 5.75). Die Hysteresefflächen sind schwach negativ (Abb. 5.76). Elastisches Verhalten besteht in einem geringen Maße für Feststoffgehalte ab 2.5 % und Polymergehalten zwischen 4 und 16 g/l (Abb. 5.74).

5.2.2.5 Calciummontmorillonitdispersionen mit S-PEG

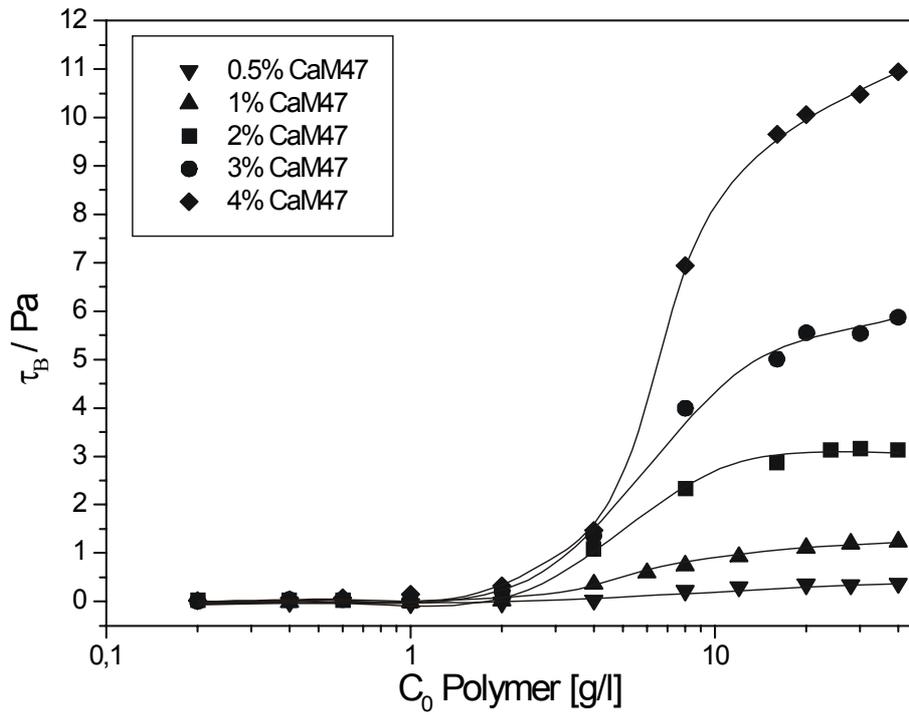


Abb. 5.77 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und S-PEG 1500

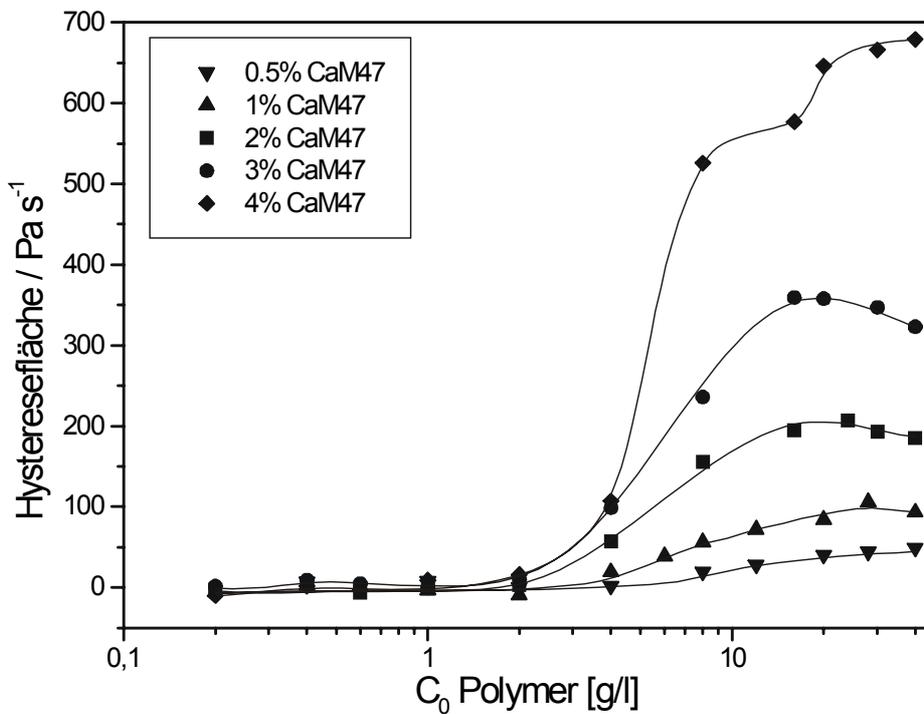


Abb. 5.78 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und S-PEG 1500

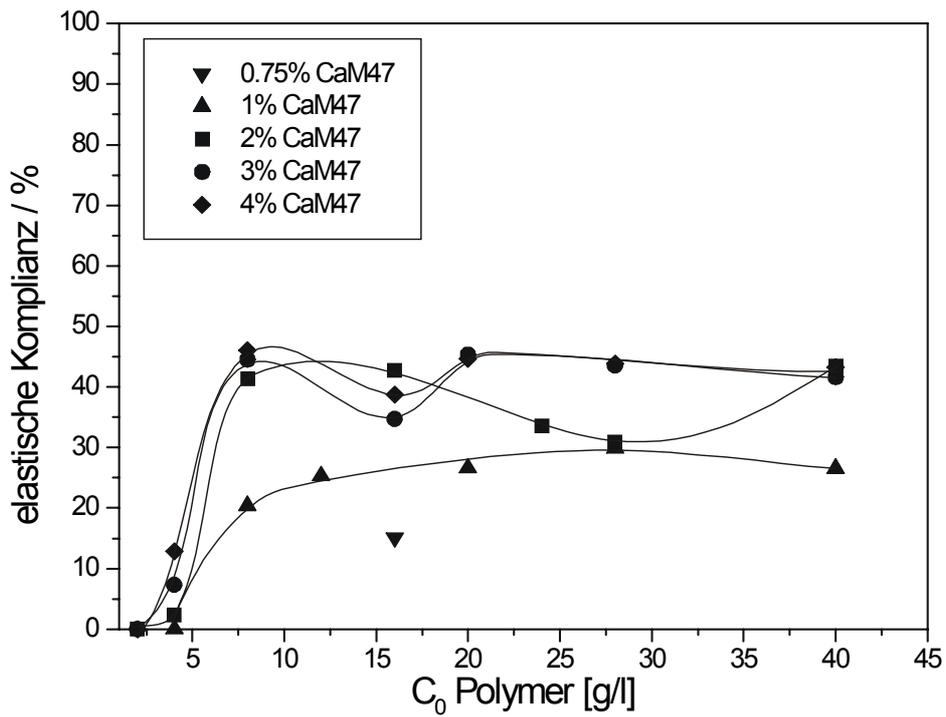


Abb. 5.79 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und S-PEG 1500

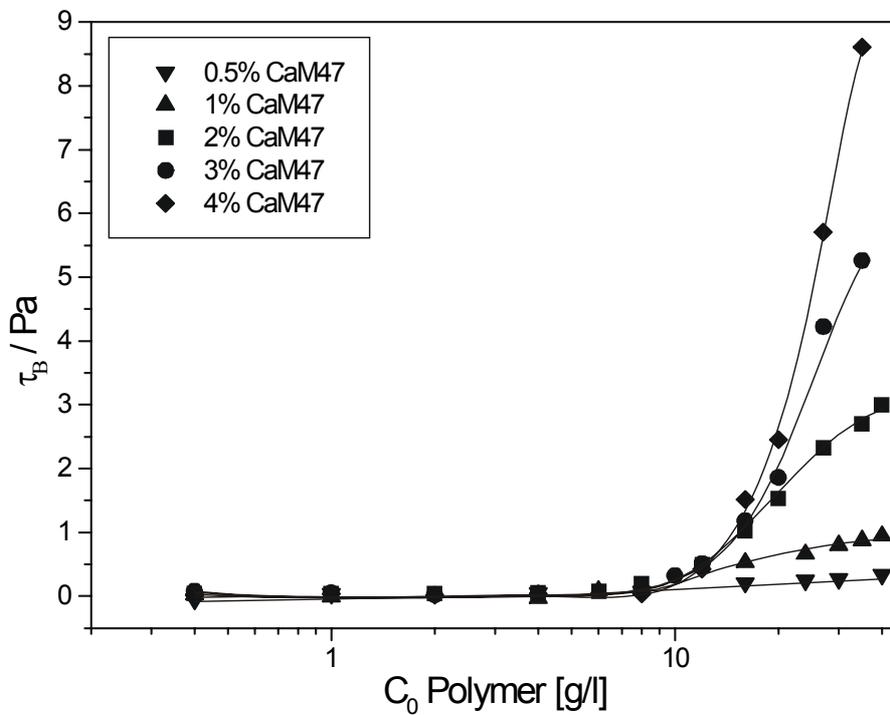


Abb. 5.80 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und S-PEG 4000

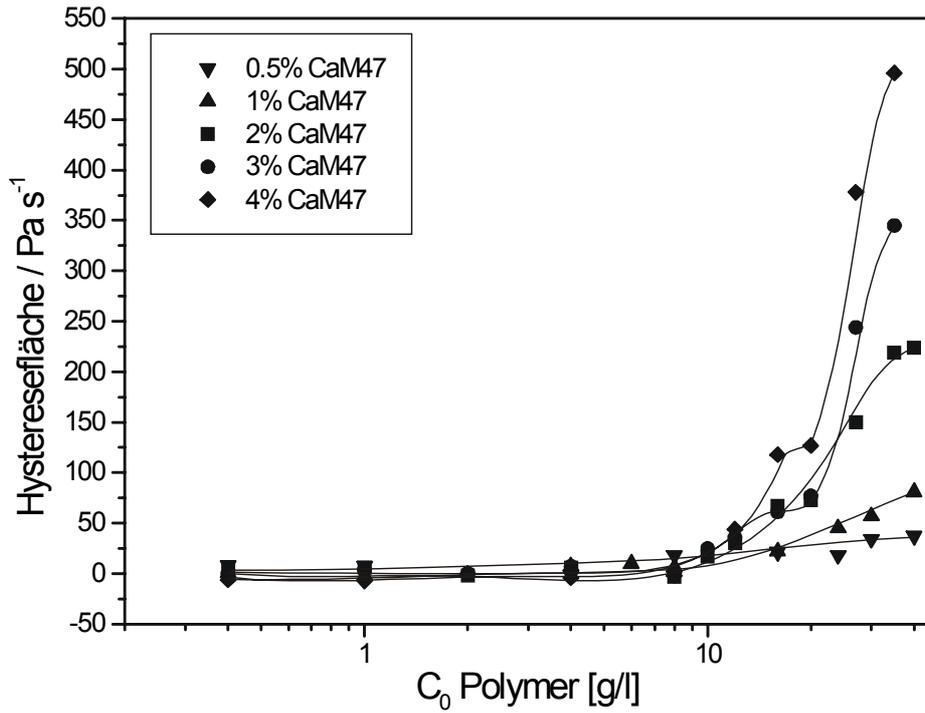


Abb. 5.81 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und S-PEG 4000

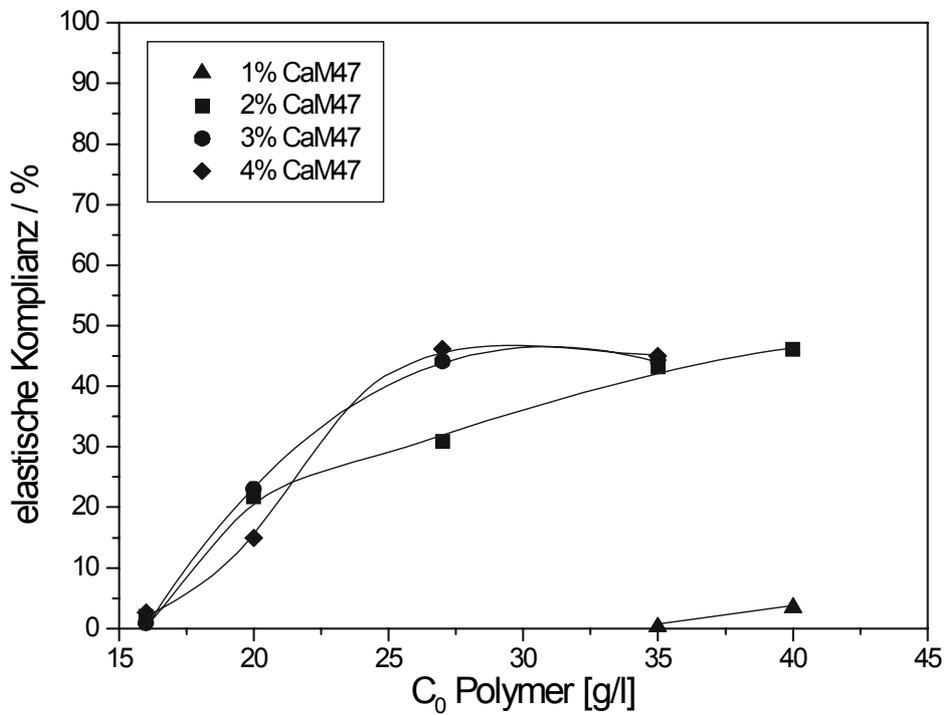


Abb. 5.82 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und S-PEG 4000

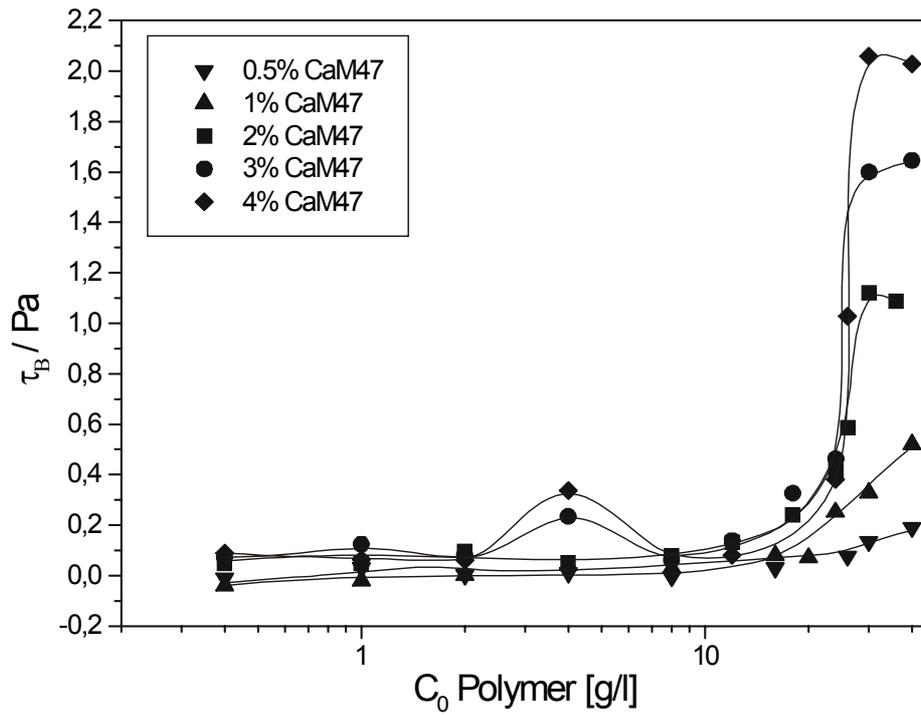


Abb. 5.83 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und S-PEG 20000

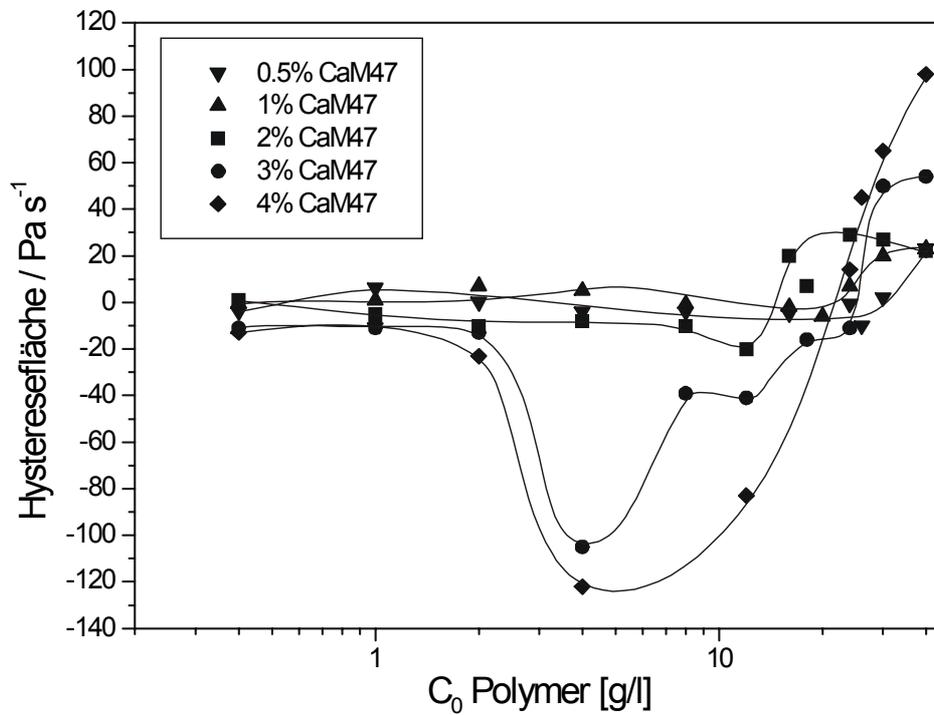


Abb. 5.84 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und S-PEG 20000

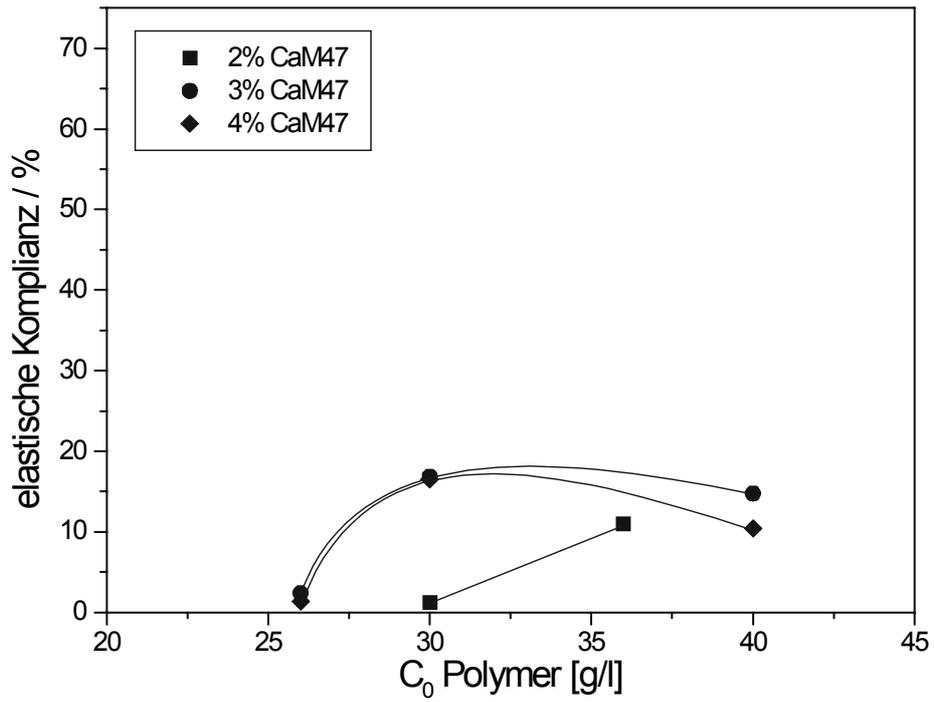


Abb. 5.85 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und S-PEG 20000

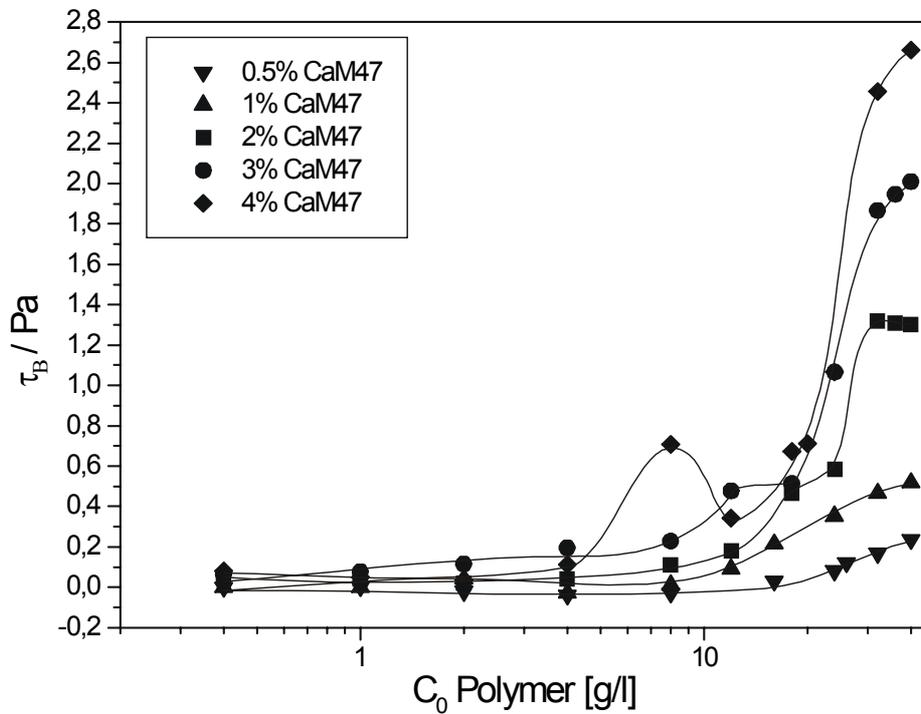


Abb. 5.86 Fließgrenze: Calciummontmorillonit und S-PEG 35000

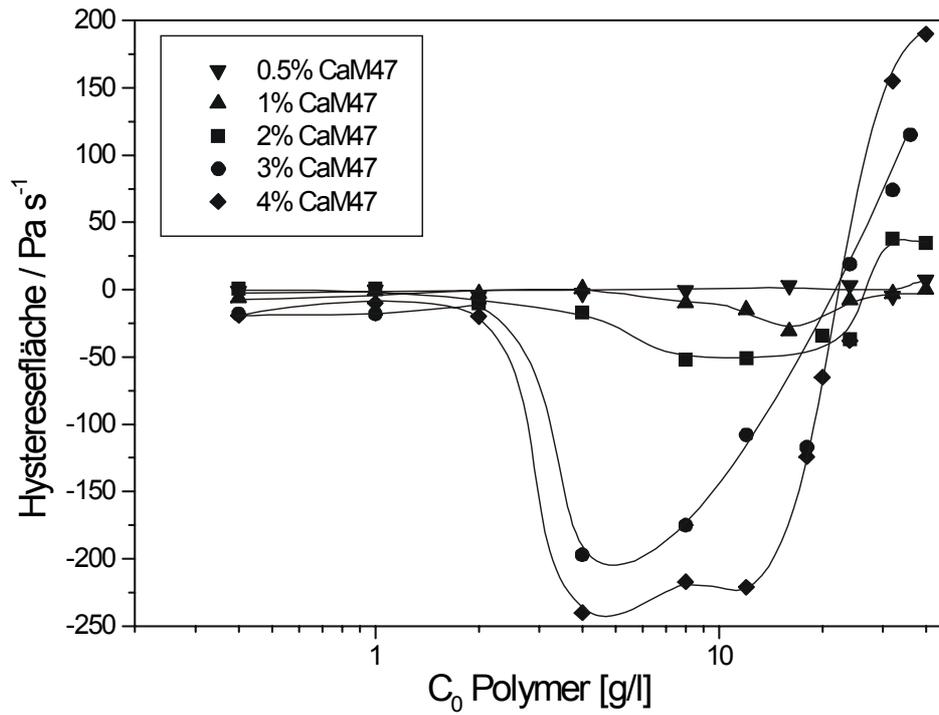


Abb. 5.87 Hysteresefläche: Calciummontmorillonit und S-PEG 35000

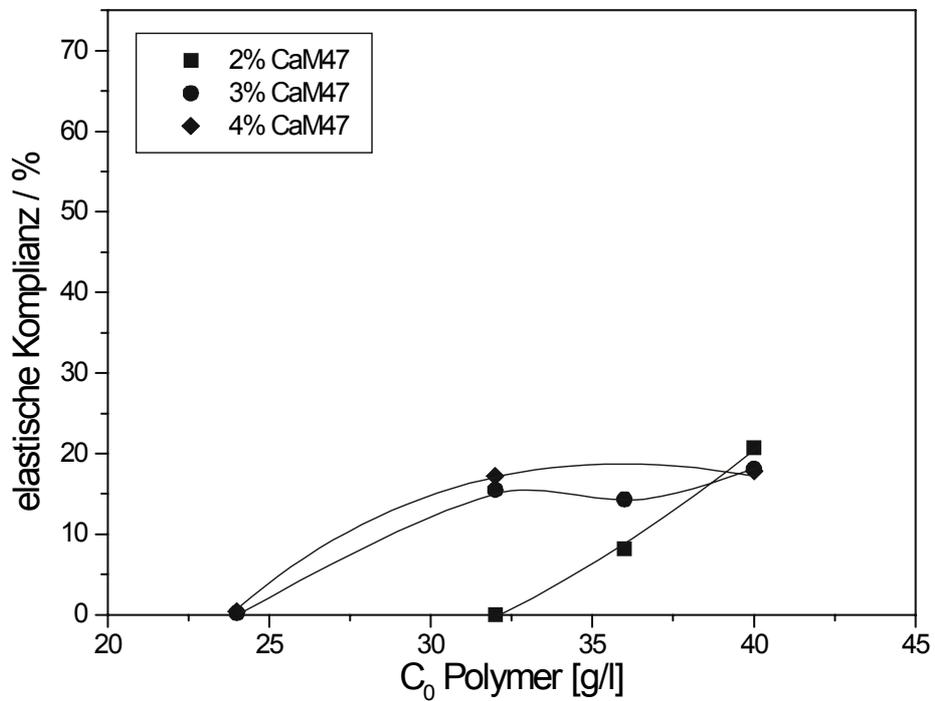
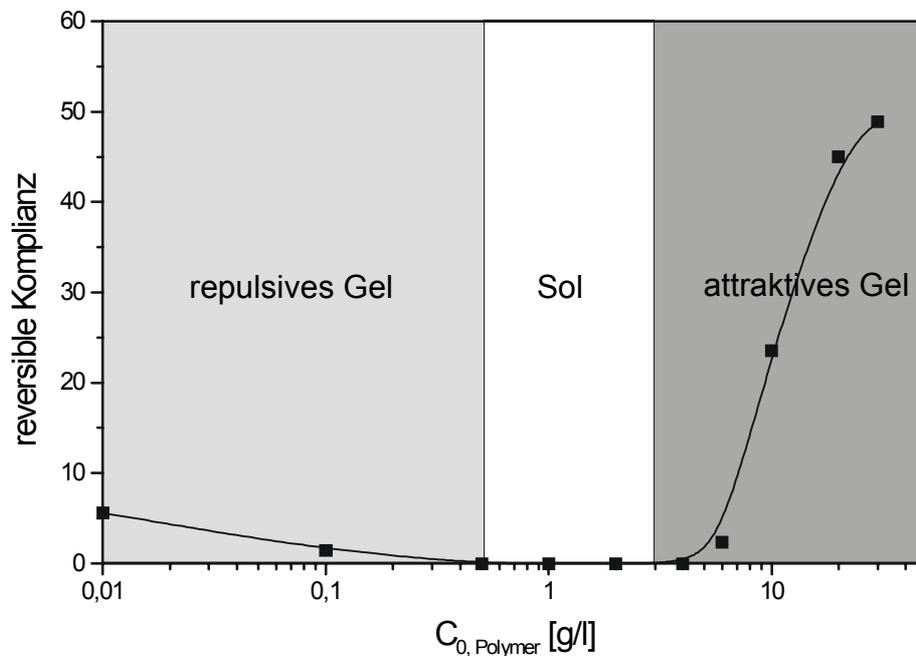


Abb. 5.88 Elastische Komplianz: Calciummontmorillonit und S-PEG 35000

Prinzipiell zeigen die Kurven für  $\tau_B$  und die Hystereseffläche mit S-PEG 1500 und 4000 den gleichen Verlauf (Abb. 5.77, 5.78, 5.80 und 5.81). Ab dem  $c_k$ -Wert steigen die Fließgrenzen und Hysteresen besonders für höhere Montmorillonitgehalte stetig an. Einzig die Hysteresefflächen für S-PEG 1500 zeigen bei mittleren Polymergehalten von ca. 20 g/l für 2 und 3 % Feststoffgehalt ein schwach ausgeprägtes Maximum. Elastische Komplianzen treten bei S-PEG 1500 schon bei deutlich niedrigeren Polymergehalten auf als bei S-PEG 4000 (Abb. 5.79 und 5.82). S-PEG 20000 und S-PEG 35000 zeigen sogar für alle drei gemessenen rheologischen Parameter nahezu identische Eigenschaften. Die Fließgrenzen steigen ab dem  $c_k$ -Wert kontinuierlich an und stagnieren bei Feststoffgehalten ab 2 % und hohen Polymergehalten ab ca. 28 g/l (Abb. 5.83 und 5.86). Schwach negative Hysteresen ergeben sich für niedrige bis mittlere Polymerkonzentrationen (Abb. 5.84 und 5.87). Ab ca. 20 g/l treten positive Hysteresefflächen auf. Ein geringer elastischer Anteil ergibt sich erst ab Feststoffgehalten von 2 % und Polymerkonzentrationen ab ca. 24 g/l (Abb. 5.85 und 5.88).

### 5.2.3 Zustandsdiagramme von Montmorillonitdispersionen

Anhand der Ergebnisse von Kap. 5.2.1 und 5.2.2 lassen sich für die Montmorillonitdispersionen Zustandsdiagramme in Abhängigkeit von der Ionenstärke bzw. vom Polymergehalt aufstellen (ABEND 1999). Zur Unterscheidung zwischen „Sol“ (stabile Dispersionen) und „Gel“ wurde die viskoelastische Komplianz als Auswahlkriterium herangezogen. Sobald ein geringer Anteil an reversibler Nachgiebigkeit auftritt, wird die Dispersion als Gel bezeichnet (Abb. 5.89 und 5.90). Allerdings gibt es auch Dispersionen, die Viskoelastizität aufweisen, aber kein Gel bilden. In diesem Fall wird die Viskoelastizität durch das Vorhandensein grober, makroskopisch erkennbarer Flocken hervorgerufen. Solche Dispersionen werden als „geflockt“ benannt.



**Abb. 5.89** Änderung der reversiblen Komplianz und des Zustandes einer Montmorillonitdispersion mit der Zunahme des Polymergehaltes von einem repulsiven Gel über den Solzustand zu einem attraktiven Gel (4.5 % Natriummontmorillonit und TMA-PEG 1500)

Es werden auch koagulierte Proben gefunden, die keinen reversiblen Anteil an der Komplianz zeigen. Hier lassen sich anhand der Fließkurven „Sol“ von „Flocken“ unterscheiden. Newtonisch fließende Dispersionen wurden dabei als „Sol“ und pseudoplastisch fließende Dispersionen, die auch eine merkliche Hysteresefläche aufweisen, als geflockt bezeichnet. Durch die Fließkurven werden außerdem noch mehr Informationen über die Gele erhalten (Abb. 5.91 und 5.92). Beim gleichzeitigen Auftreten von einem elastischen Anteil der Komplianz und einer Hysteresefläche bei den

Fließkurven werden die Gele als „attraktiv“ gekennzeichnet. Die Gelbildung kommt bei diesen Dispersionen durch anziehende Wechselwirkungen der Teilchen untereinander zustande.

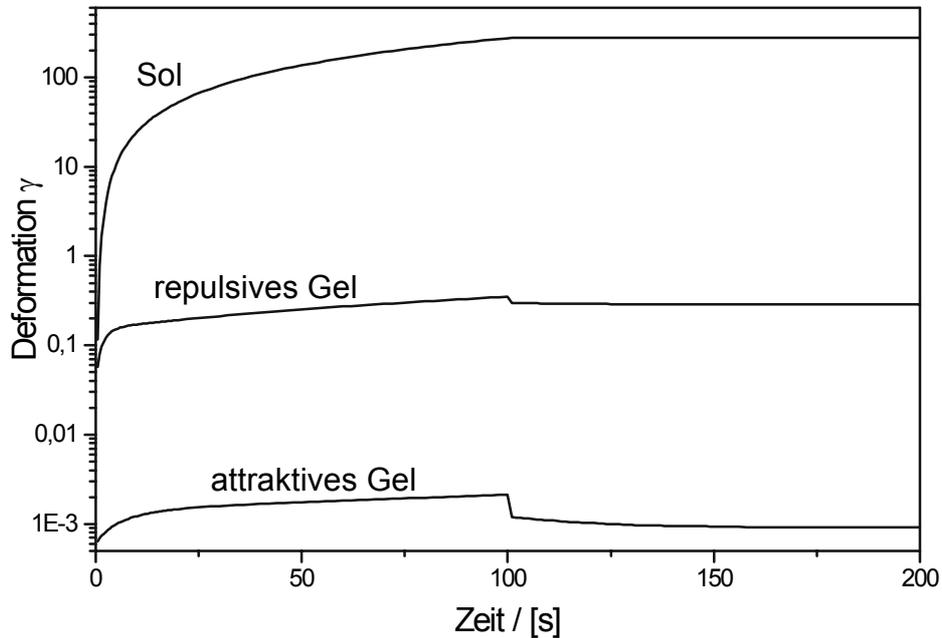


Abb. 5.90 Typische Kriechkurven für ein Sol, ein repulsives Gel und ein attraktives Gel

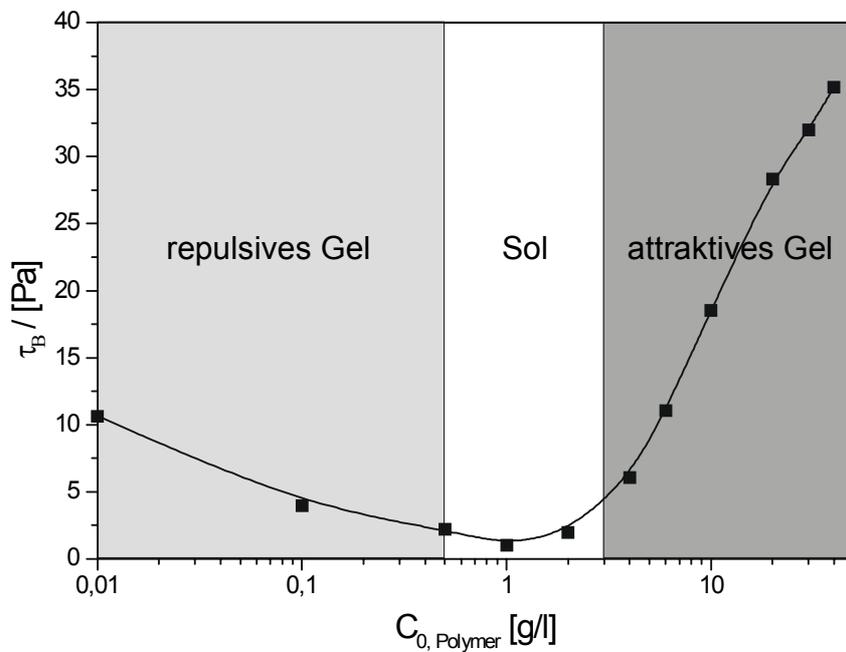
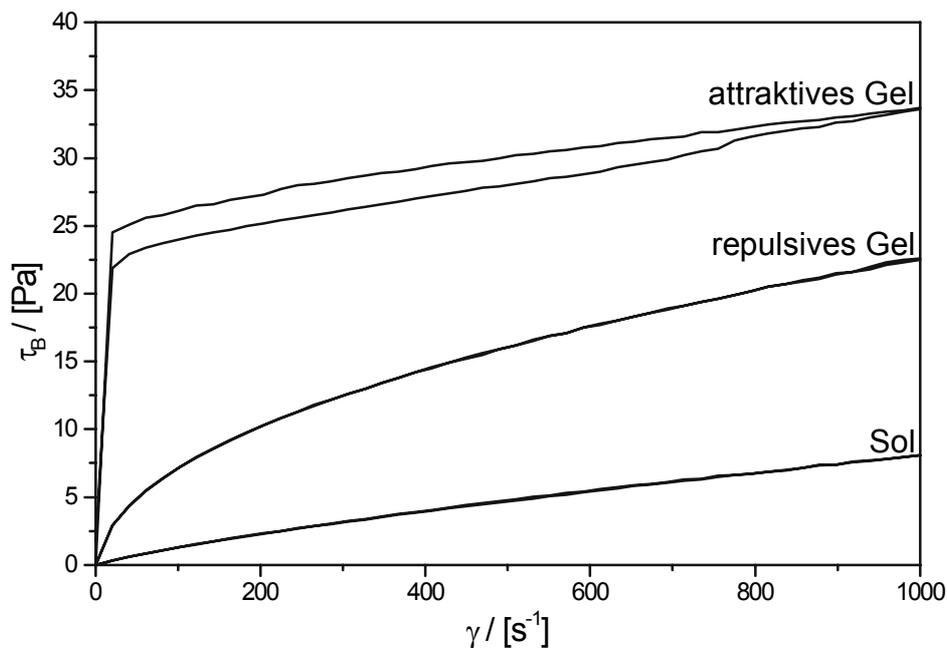


Abb. 5.91 Änderung der Fließgrenze und des Zustandes einer Montmorillonitdispersion mit der Zunahme des Polymergehaltes von einem repulsiven Gel über den Solzustand zu einem attraktiven Gel (4.5 % Natriummontmorillonit und TMA-PEG 1500)

Dispersionen, die nur sehr geringe Ionenstärken bzw. Polymergehalte aufweisen, formieren ebenfalls Gele. Die Fließkurven, welche pseudoplastisches Verhalten erkennen lassen, haben in diesem Fall keine Hysterese fläche. Diese Gele werden als „repulsiv“ bezeichnet, weil die Gelbildung durch abstoßende Wechselwirkungen der Teilchen untereinander (sekundärer elektroviskoser Effekt) zustande kommt.



**Abb. 5.92** Typische Fließkurven für ein Sol, ein repulsives Gel und ein attraktives Gel

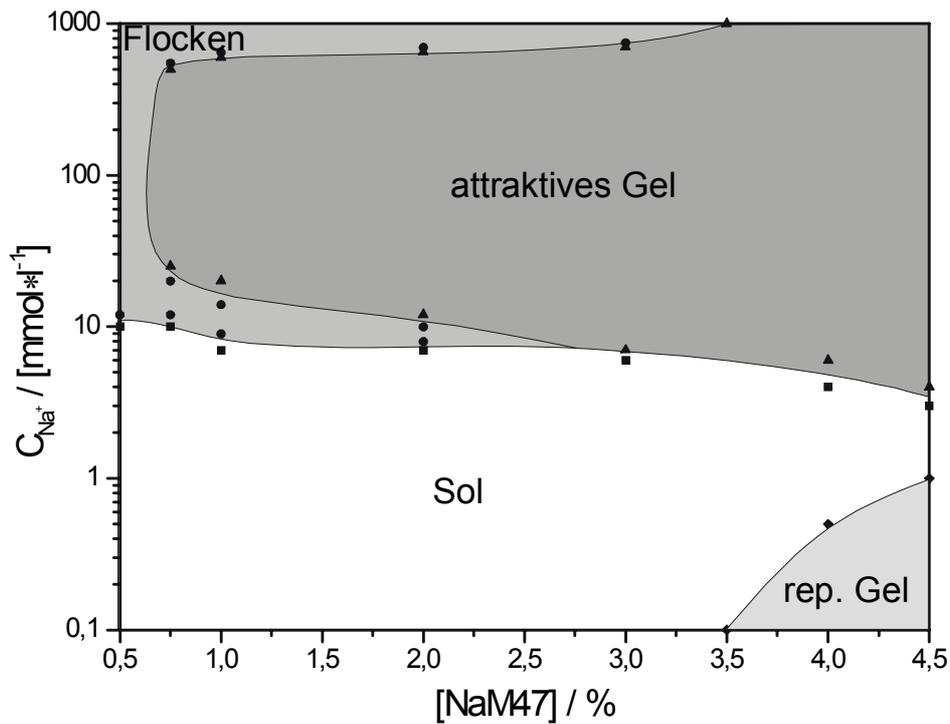
Der Übergang zwischen den einzelnen Zuständen der Dispersionen ist nicht immer sehr scharf, sondern geht über einen gewissen Bereich. Vor allem bei dem Übergang von Sol zu attraktivem Gel finden sich Proben, die zwar schon koaguliert sind, aber noch keinen Anteil an reversibler Nachgiebigkeit aufweisen. Bei diesen Proben kann sich der Übergang in einem Bereich von 1 – 4 g/l Polymergehalt vollziehen.

**Tab. 5.1** Unterschiedliche Zustände der Dispersionen und deren Unterscheidungsmerkmale

Eigenschaft:	erkennbar durch:
Sol	newtonsches oder pseudoplastisches Fließverhalten, keine Hysterese fläche, keine elastische Komplianz
repulsives Gel	pseudoplastisches Fließverhalten, keine Hysterese fläche, elastische Komplianz
attraktives Gel	pseudoplastisches oder plastisches Fließverhalten, Hysterese fläche und elastische Komplianz
Flocken	pseudoplastisches Fließverhalten, Hysterese fläche, visuelle Beurteilung der Proben

In Tab. 5.1 sind die verschiedenen Zustände von polymerhaltigen Montmorillonitdispersionen und deren Unterscheidungsmerkmale aufgeführt.

### 5.2.3.1 Zustandsdiagramm für Natriummontmorillonit mit Natriumchlorid



**Abb. 5.93** Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit Natriumchlorid

Natriummontmorillonit bildet bei geringen Ionenstärken eine stabile kolloidale Dispersion (Abb. 5.93). Bei 0,5 % Feststoffgehalt koaguliert die Dispersion ab einer Natriumionenkonzentration von 15 mmol/l. Der  $c_k$ -Wert verringert sich mit zunehmendem Feststoffgehalt, was sich durch einen leichten Abfall der Trennlinie zwischen dem Solbereich und dem Bereich der koagulierten Proben bemerkbar macht. Bis ca. 2,5 % Feststoffgehalt werden nach dem Überschreiten des  $c_k$ -Wertes nicht sofort Gele formiert. Die Proben sind zwar koaguliert, es treten aber keine elastischen Anteile an der Komplianz auf. Bei hohen Ionenstärken bei den Proben mit bis zu 3,5 % Feststoffgehalt sind die Dispersionen wieder geflockt. Ab ca. 3,5 % Feststoffgehalt treten bei sehr geringen Natriumionenkonzentrationen repulsive Gele auf.

5.2.3.2 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit TMA-PEG

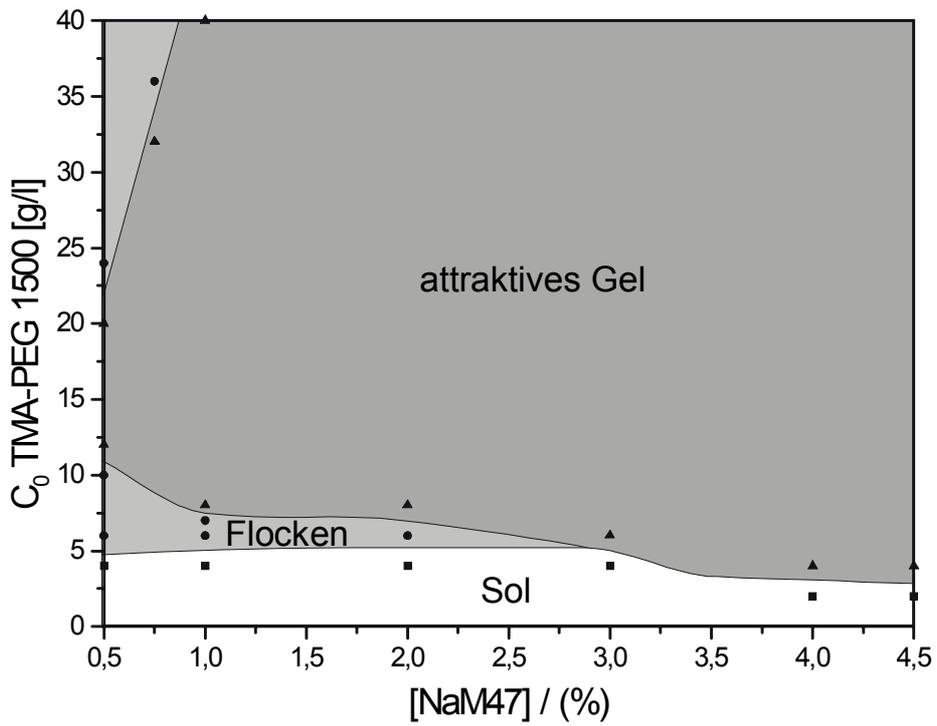


Abb. 5.94 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit TMA-PEG 1500

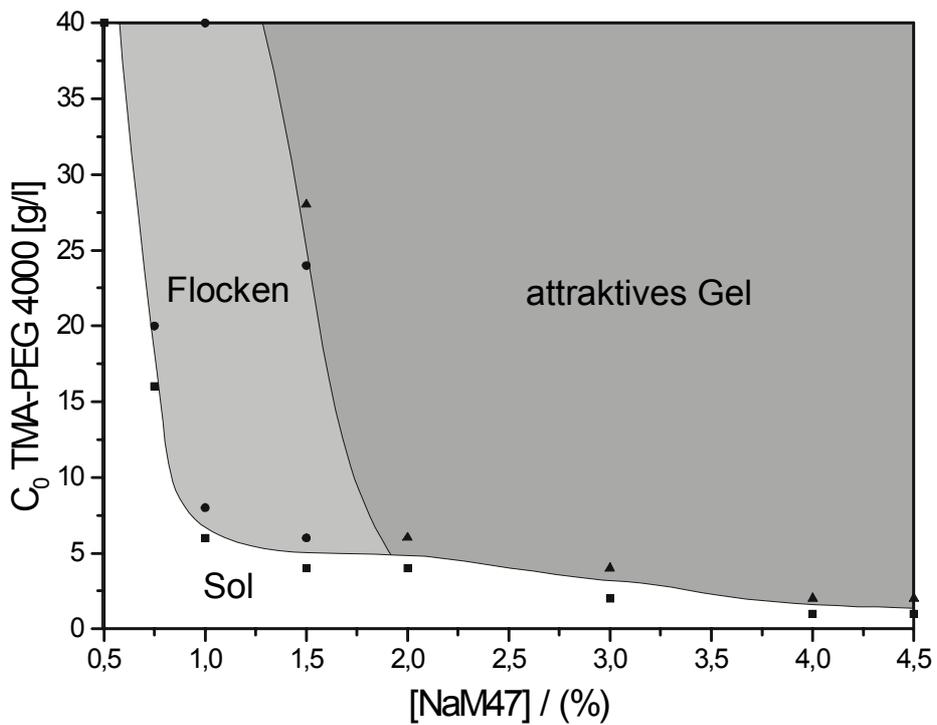


Abb. 5.95 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit TMA-PEG 4000

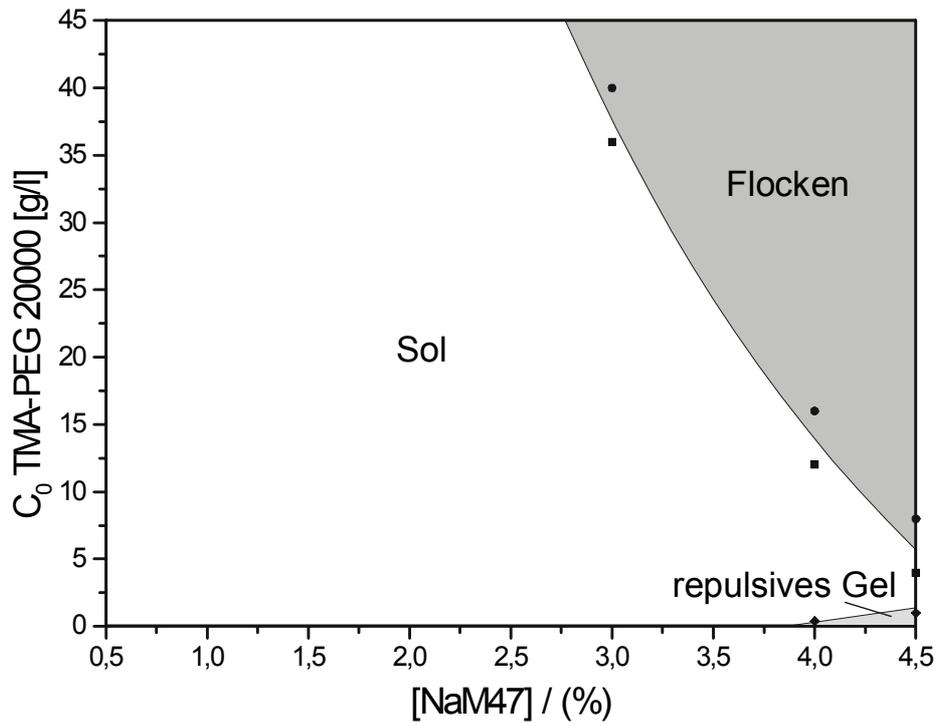


Abb. 5.96 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit TMA-PEG 20000

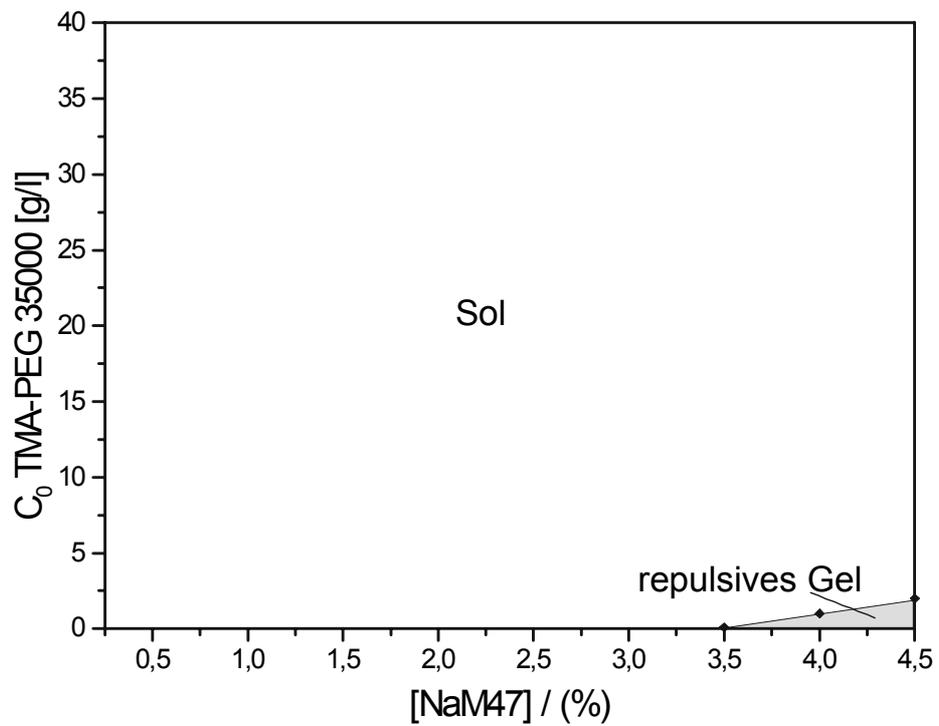


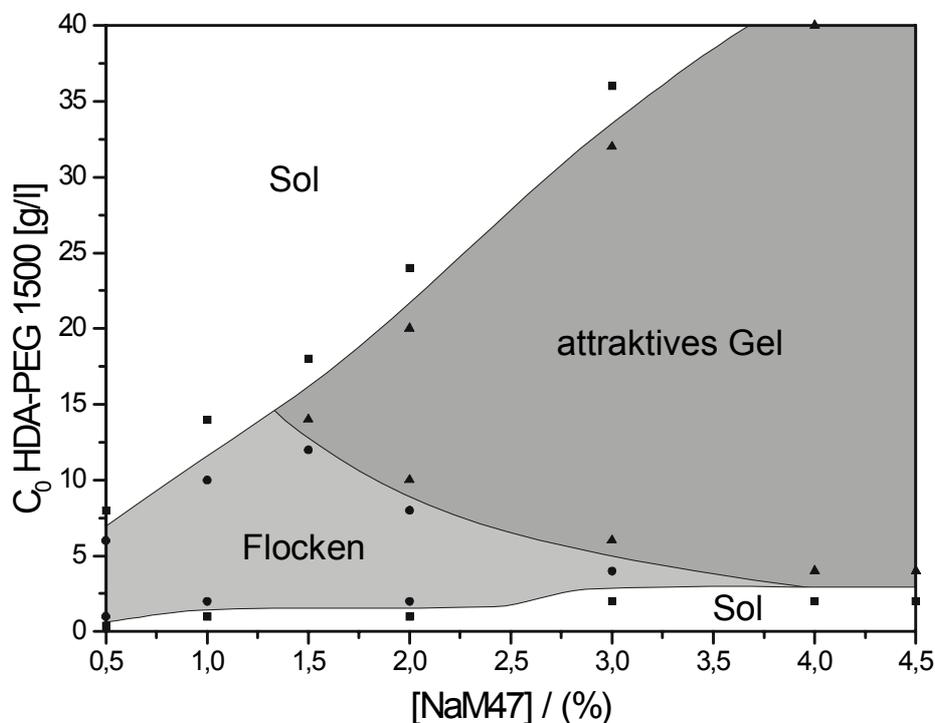
Abb. 5.97 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit TMA-PEG 35000

Das Zustandsdiagramm von Natriummontmorillonit mit TMA-PEG 1500 (Abb. 5.94) besitzt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Diagramm mit Natriumchlorid. Allerdings bilden sich repulsive Gele erst unterhalb von 0.1 g/l Polymergehalt aus. Dieser Bereich ist deshalb nicht in Abb. 5.94 ersichtlich. Das gilt auch für Dispersionen mit TMA-PEG 4000. Außerdem werden ab 1 % Feststoffgehalt bei hohen Polymerkonzentrationen keine Flocken mehr beobachtet.

Mit TMA-PEG 4000 sind bei 0.5 % Feststoffgehalt die Proben bei allen Polymerkonzentrationen stabil (Abb. 5.95). Flocken treten in einem Bereich von ca. 0.75 bis ca. 1,75 % auf. Ab 2 % Feststoffgehalt werden jenseits des  $c_k$ -Wertes attraktive Gele registriert.

Während mit TMA-PEG 20000 die Dispersionen erst ab 3 % Feststoffgehalt koagulieren (Abb. 5.96), sind mit TMA-PEG 35000 alle gemessenen Proben kolloidal stabil (Abb. 5.97). Mit beiden Polymeren treten bei hohen Feststoffgehalten und geringen Polymerkonzentrationen repulsive Gele auf.

### 5.2.3.3 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit HDA-PEG



**Abb. 5.98** Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit HDA-PEG 1500

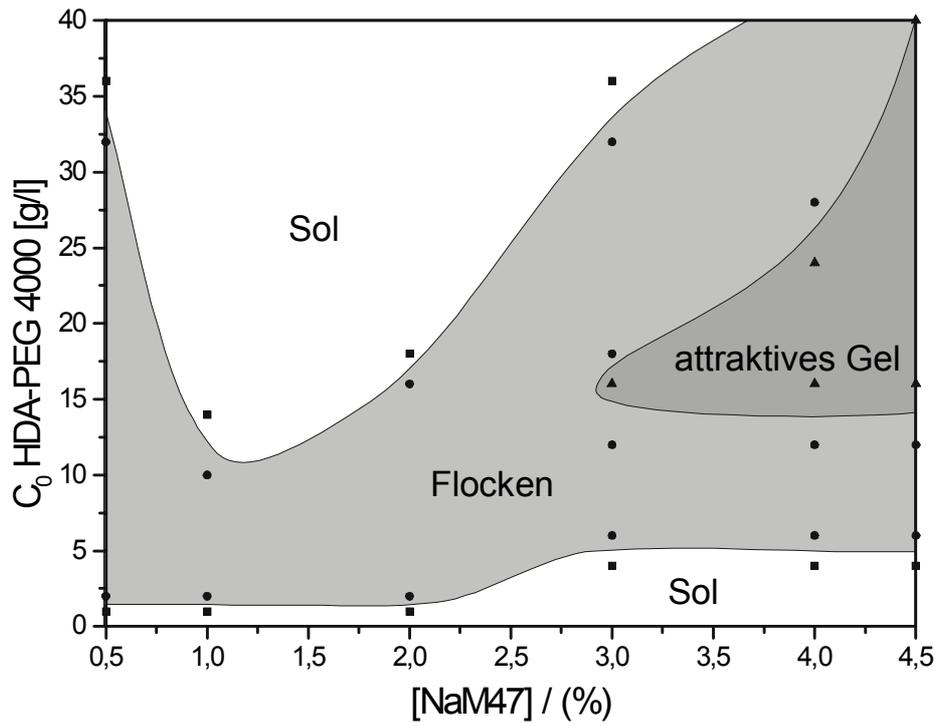


Abb. 5.99 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit HDA-PEG 4000

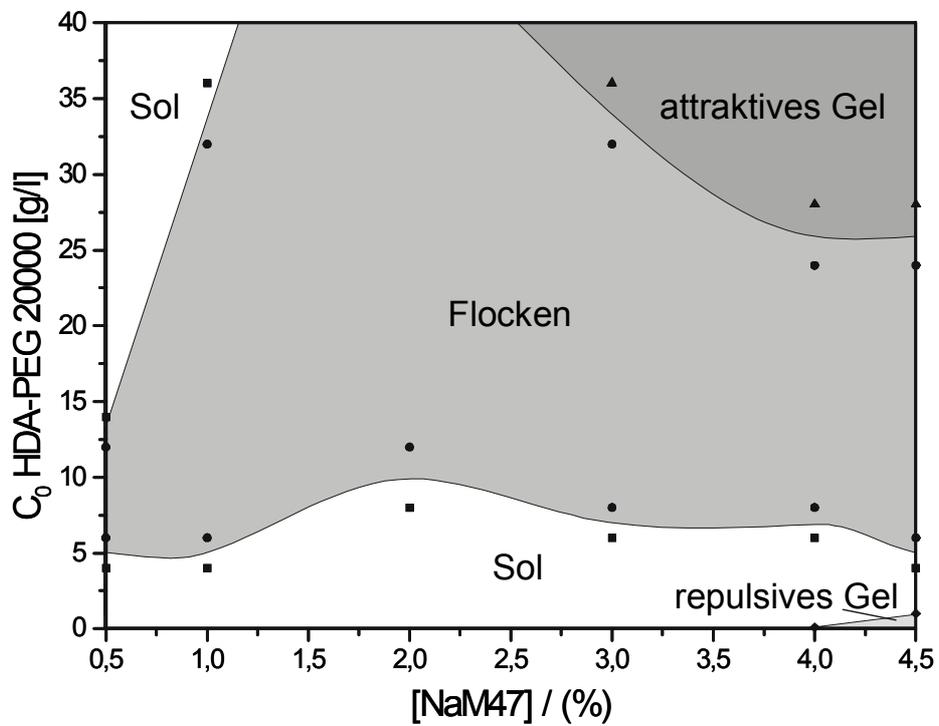
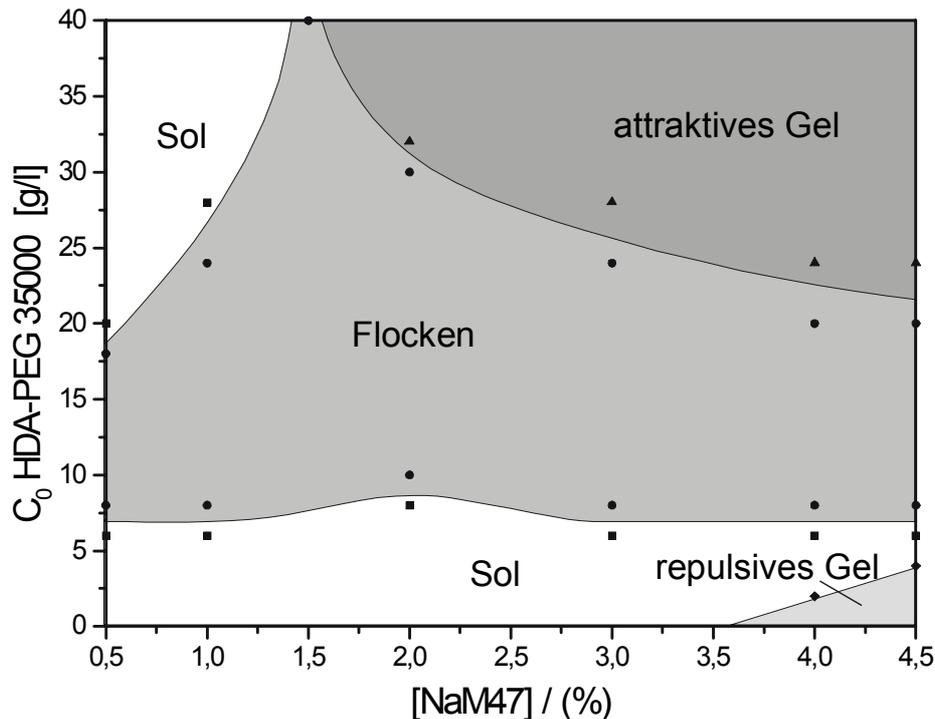


Abb. 5.100 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit HDA-PEG 20000



**Abb. 5.101** Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit HDA-PEG 35000

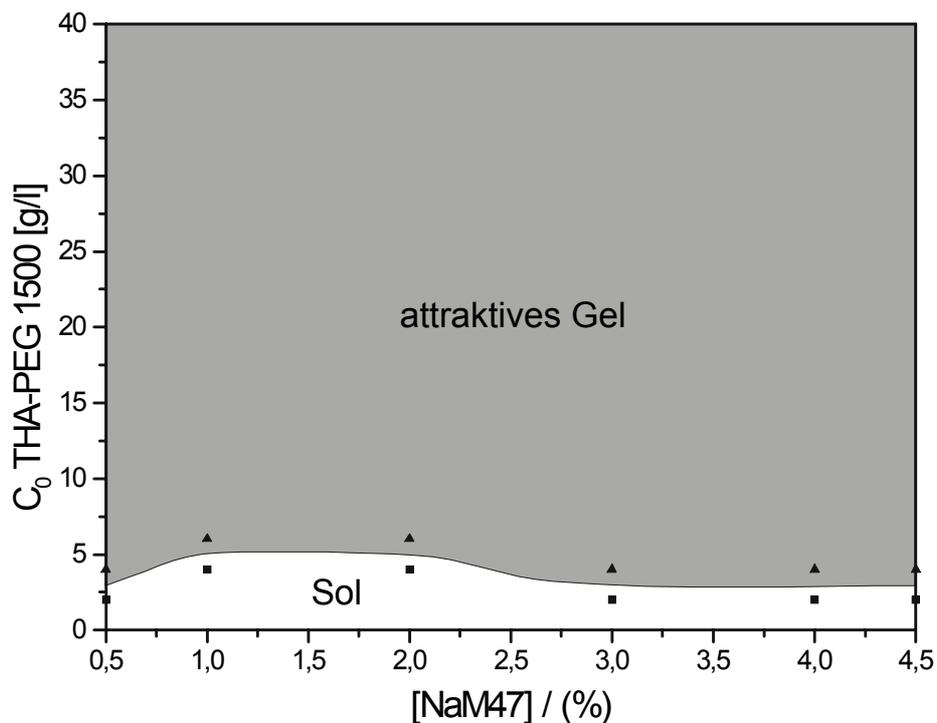
Durch HDA-PEGs resultieren deutlich komplexere Zustandsdiagramme als unter dem Einfluß von TMA-PEG. Schon geringe Gehalte HDA-PEG 1500 koagulieren die Dispersionen (Abb. 5.98). Der  $c_k$ -Wert steigt etwas bei höheren Feststoffgehalten an. Es bildet sich zunächst bei kleinen Polymerkonzentrationen ein Flockenbereich aus, welcher ab ca. 1.5 % Feststoffgehalt in einen Gelbereich übergeht. Bei Proben bis ca. 3.5 % Feststoffgehalt werden die Proben bei höheren Polymergehalten restabilisiert. Die Polymermenge, die dafür notwendig ist, steigt annähernd linear mit dem Feststoffgehalt an.

Mit HDA-PEG 4000 zeigt sich ebenfalls ein Solbereich bei höheren Polymerkonzentrationen (Abb. 5.98). Dieser Bereich erstreckt sich von 0.5 bis zu ca. 3.5 % Feststoffgehalt. Im Gegensatz zu HDA-PEG 1500 hat dieser Solbereich ein Minimum bei ca. 1 % Feststoffgehalt und einem Polymergehalt von ca. 12 g/l. Attraktive Gele treten erst ab 3 % Natriummontmorillonitgehalt auf. Ab dem  $c_k$ -Wert, der bei HDA-PEG 4000 etwas höher liegt als für HDA-PEG 1500, schließt sich ein sehr großer Flockenbereich an. Für beide Polymere werden repulsive Gele wieder nur unterhalb von 0.1 g/l Polymergehalt erfaßt.

HDA-PEG 20000 und 35000 verhalten sich recht ähnlich (Abb. 5.100 und 5.101). Für beide Polymere werden  $c_k$ -Werte von 5 – 10 g/l ermittelt. Es schließt sich

wieder ein großer Flockenbereich an. Bei niedrigen Feststoffgehalten geht der Flockenbereich erneut in einen Solbereich über, der für beide langkettigen Polymere wesentlich kleiner ist, als für die kurzkettigen. Attraktive Gele erscheinen für beide Polymere bei höheren Feststoffgehalten und Polymerkonzentrationen oberhalb 20 g/l. Die Bereiche für den Solzustand, das attraktive sowie das repulsive Gel sind bei HDA-PEG 35000 größer als bei HDA-PEG 20000.

#### 5.2.3.4 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit THA-PEG



**Abb. 5.102** Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit THA-PEG 1500

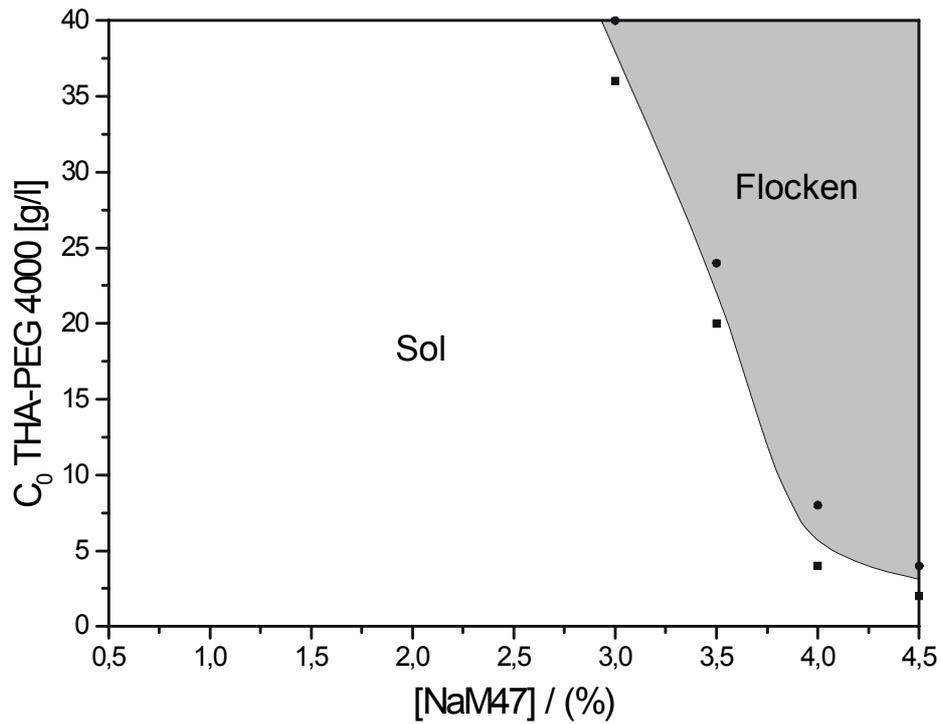


Abb. 5.103 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit THA-PEG 4000

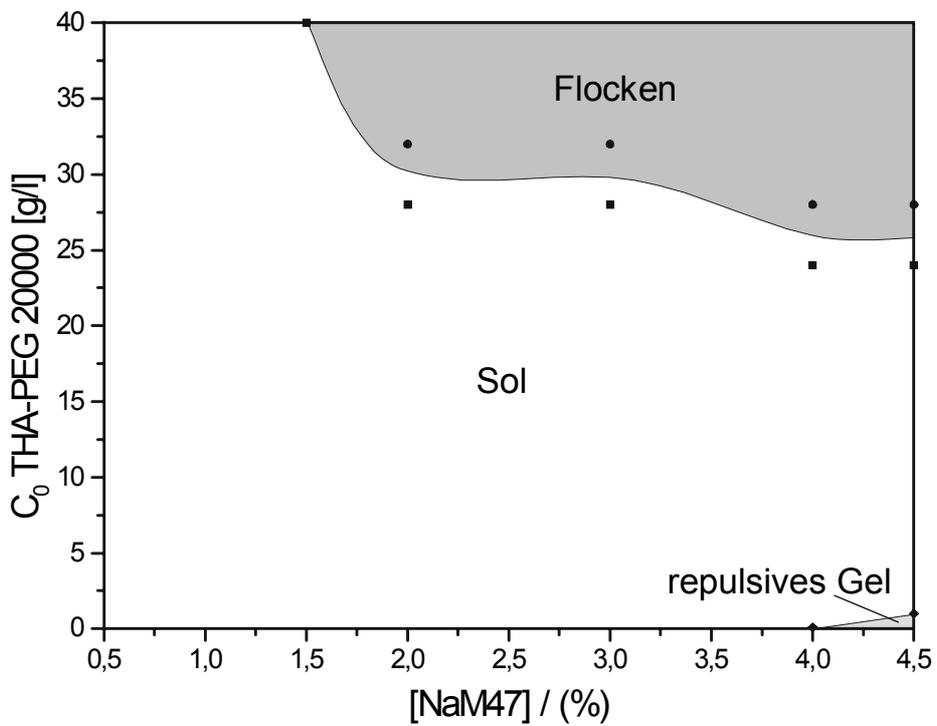
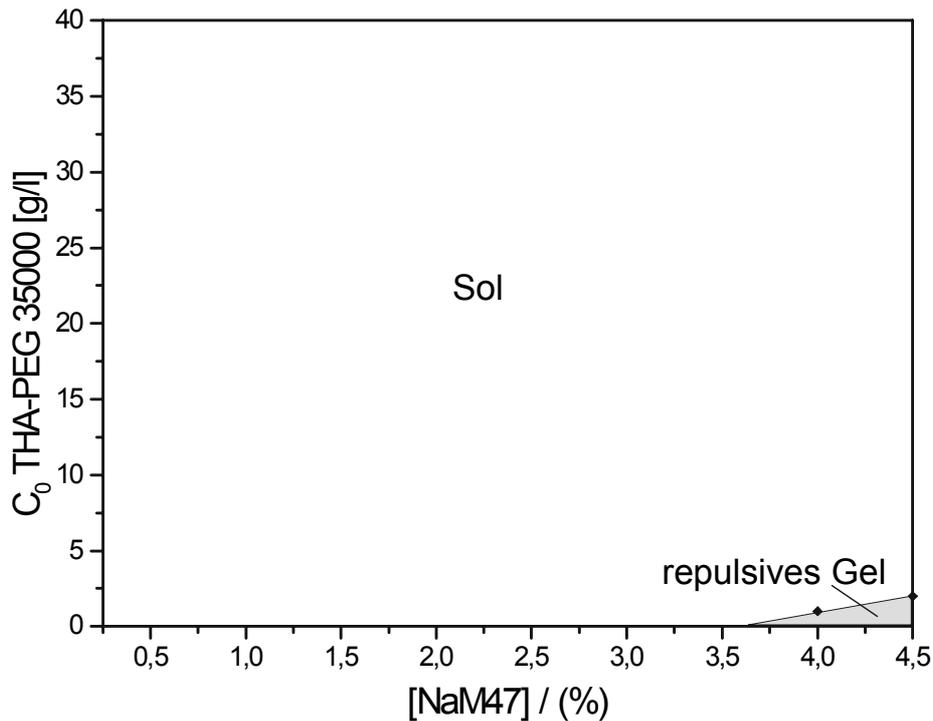


Abb. 5.104 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit THA-PEG 20000



**Abb. 5.105** Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit THA-PEG 35000

Das Zustandsdiagramm von Natriummontmorillonit und THA-PEG 1500 zeigt einen sehr großen Bereich, in dem sich attraktive Gele formieren (Abb. 5.102). Ab dem  $c_k$ -Wert, welcher zwischen 2 und 5 g/l liegt, versteifen die Proben sofort, ohne Flocken zu bilden. Die anderen THA-PEGs hingegen erzeugen keine Gelbildung bei den untersuchten Dispersionen. THA-PEG 4000haltige Dispersionen koagulieren ab Feststoffgehalten von ca. 3 % (Abb. 5.103). Der  $c_k$ -Wert sinkt mit zunehmender Tonmineralkonzentration drastisch ab.

Mit THA-PEG 20000 werden zwar schon Flocken ab ca. 1.5 % Feststoffgehalt ausgebildet (Abb. 5.104), allerdings bleibt die zur Koagulation notwendige Polymermenge bei höheren Feststoffgehalten nahezu konstant bei ca. 28 – 32 g/l. THA-PEG 35000haltige Dispersionen koagulieren überhaupt nicht (Abb. 5.105). Sie verfügen, wie auch die Dispersionen mit THA-PEG 20000, bei hohen Feststoffgehalten und niedrigen Polymerkonzentrationen über repulsive Eigenschaften.

5.2.3.5 Zustandsdiagramme für Natriummontmorillonit mit S-PEG

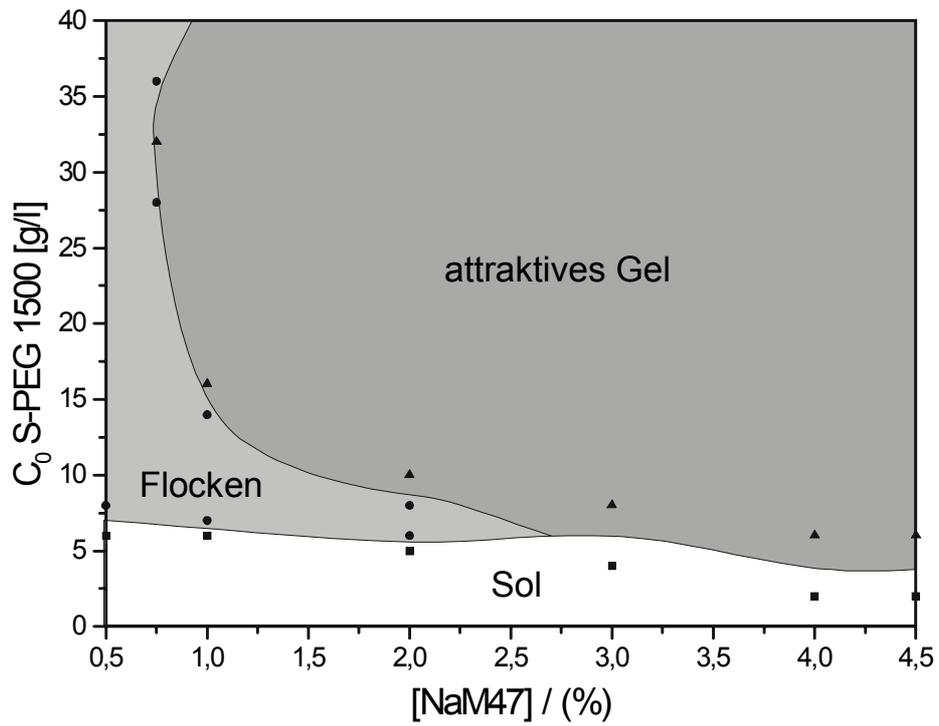


Abb. 5.106 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit S-PEG 1500

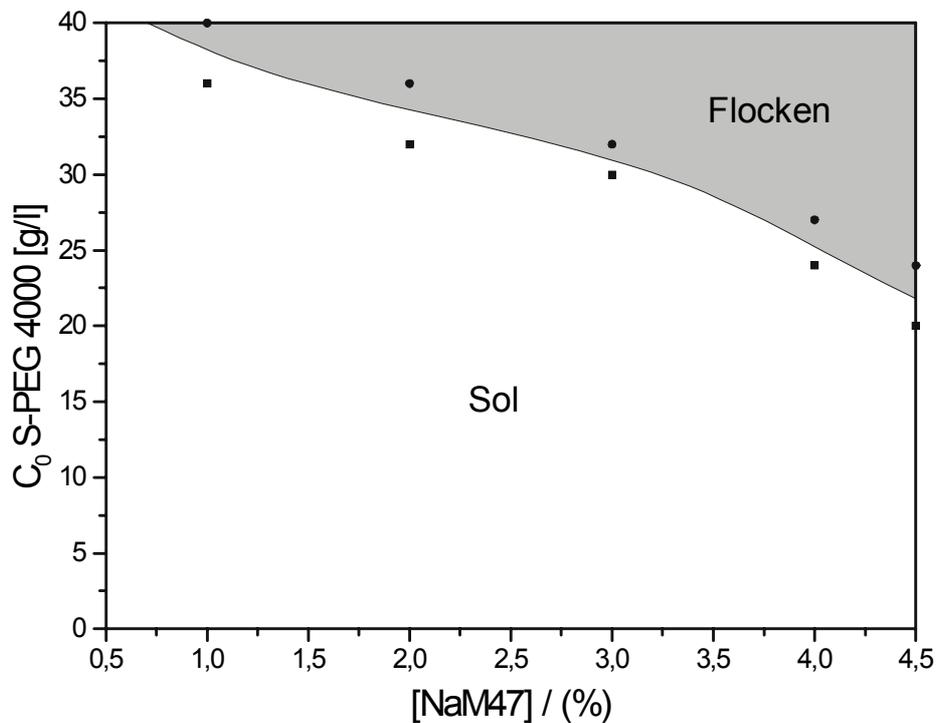


Abb. 5.107 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit S-PEG 4000

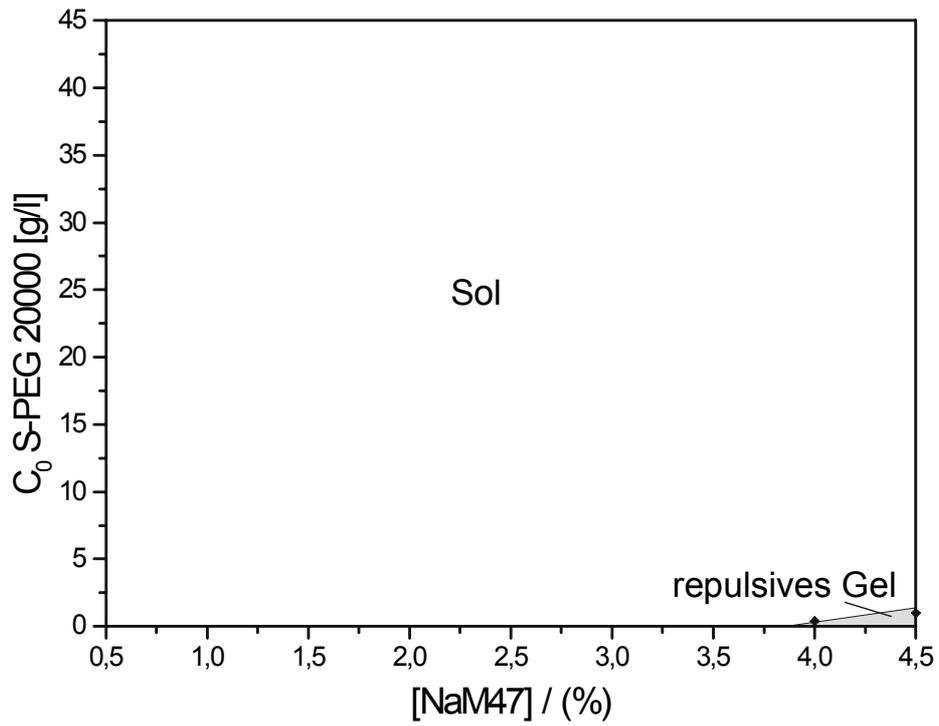


Abb. 5.108 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit S-PEG 20000

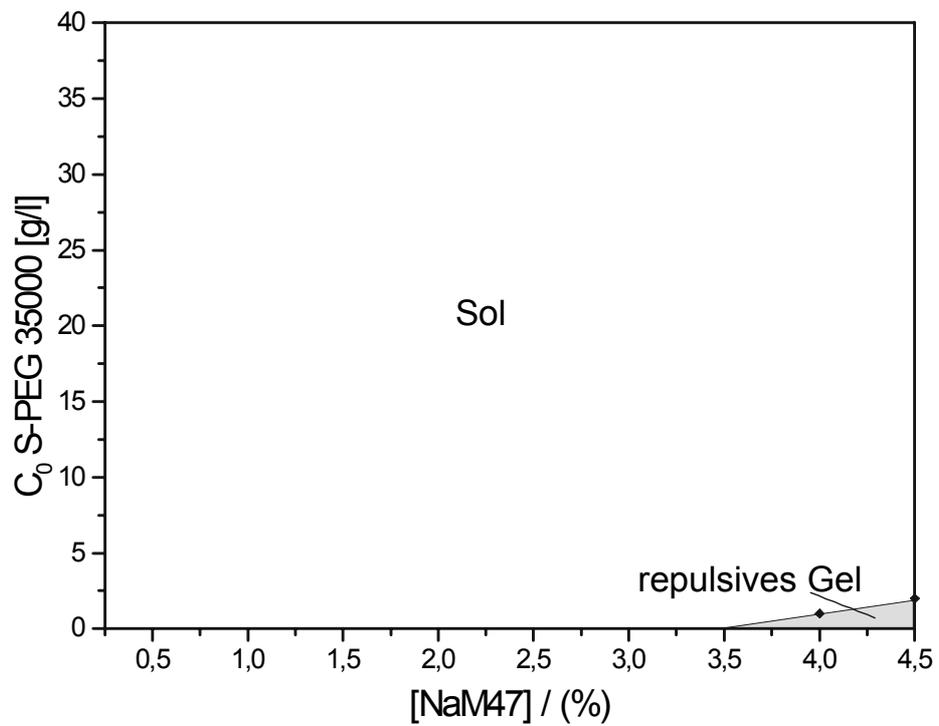
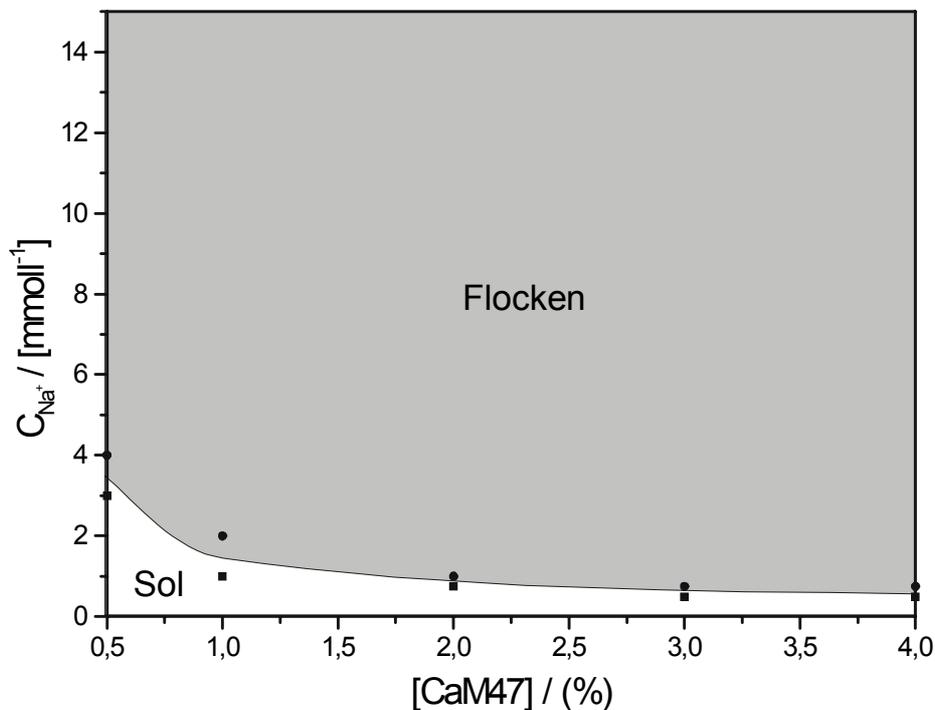


Abb. 5.109 Zustandsdiagramm: Natriummontmorillonit mit S-PEG 35000

Die Phasengrenzlinien zeigen bei S-PEG 1500 einen ähnlichen Verlauf (Abb. 5.106), wie bei TMA-PEG 1500. Der Sol- sowie der Flockenbereich sind jedoch ein wenig größer. S-PEG 4000 koaguliert Natriummontmorillonitdispersionen erst bei hohen Polymergehalten (Abb.5.107). Die dafür notwendige Menge verringert sich mit zunehmendem Polymergehalt stetig. Weder S-PEG 20000 noch S-PEG 35000 destabilisiert eine der untersuchten Dispersionen (Abb. 5.108 und 5.109). Wie bei den verschiedenen zuvor beschriebenen langkettigen Polymeren bilden sich dafür bei niedrigen Polymerkonzentrationen repulsive Gele.

### 5.2.3.6 Zustandsdiagramm für Calciummontmorillonit mit Natriumchlorid



**Abb. 5.110** Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit Natriumchlorid

Im Gegensatz zum Natriummontmorillonit werden Calciummontmorillonitdispersionen bei deutlich geringeren Natriumionenkonzentrationen geflockt (Abb. 5.110). Der  $c_k$ -Wert sinkt mit zunehmendem Feststoffgehalt ab. Es entstehen weder attraktive noch repulsive Gele. Keine der untersuchten Calciummontmorillonitdispersionen, auch diejenigen mit Polymerzusatz, bilden repulsive Gele.

5.2.3.7 Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit TMA-PEG

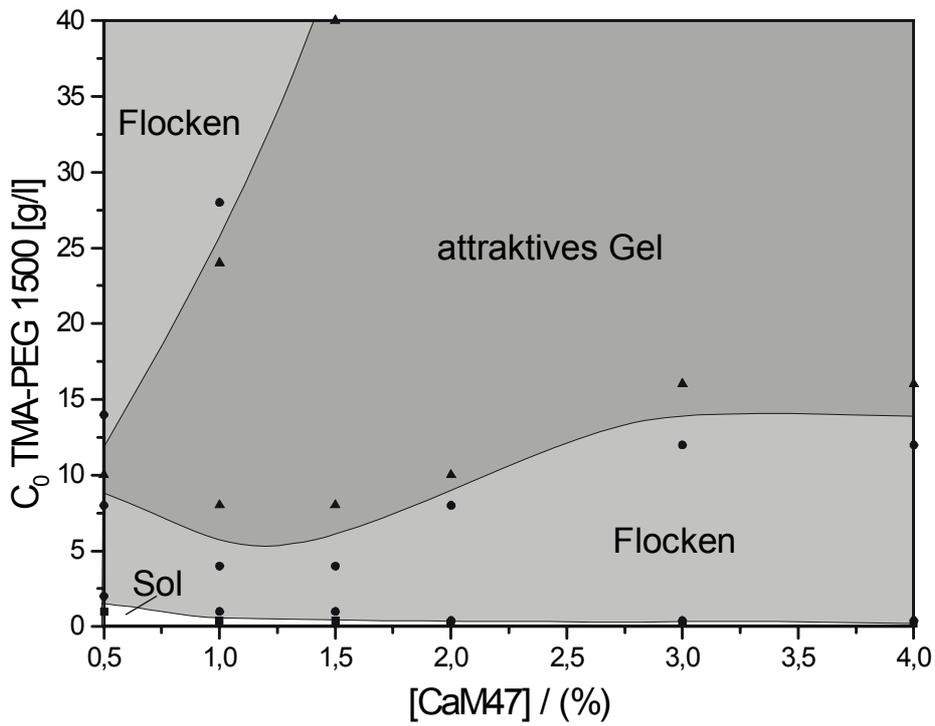


Abb. 5.111 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit TMA-PEG 1500

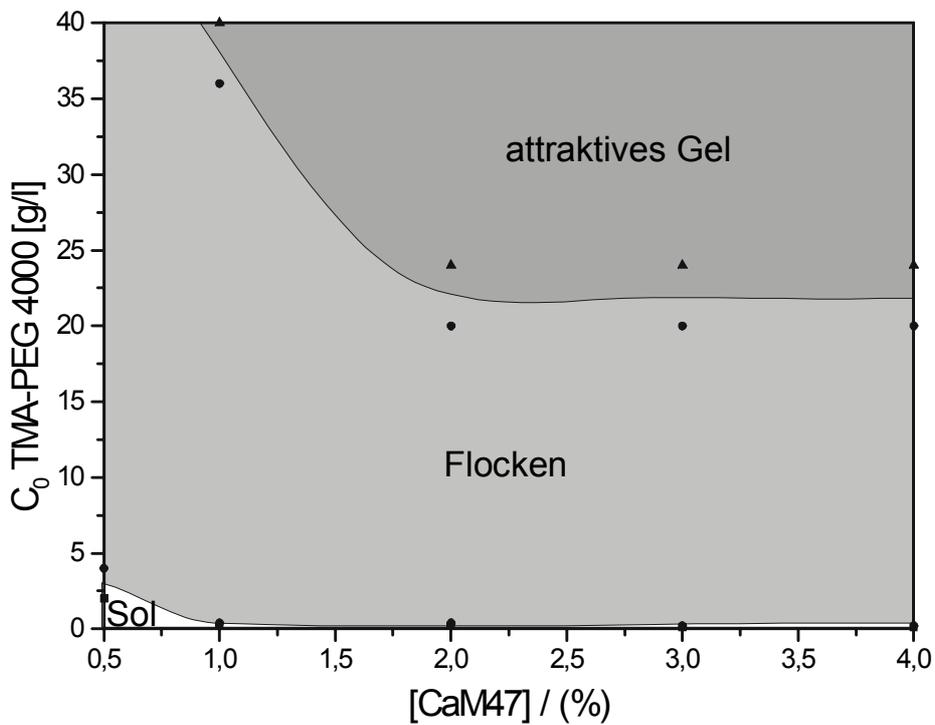


Abb. 5.112 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit TMA-PEG 4000

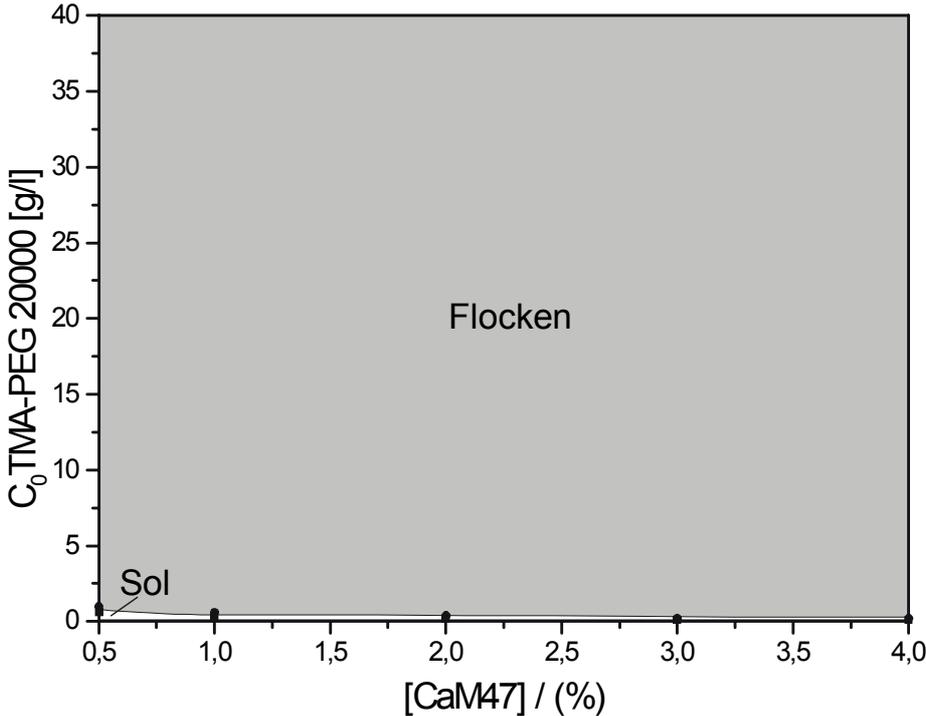


Abb. 5.113 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit TMA-PEG 20000

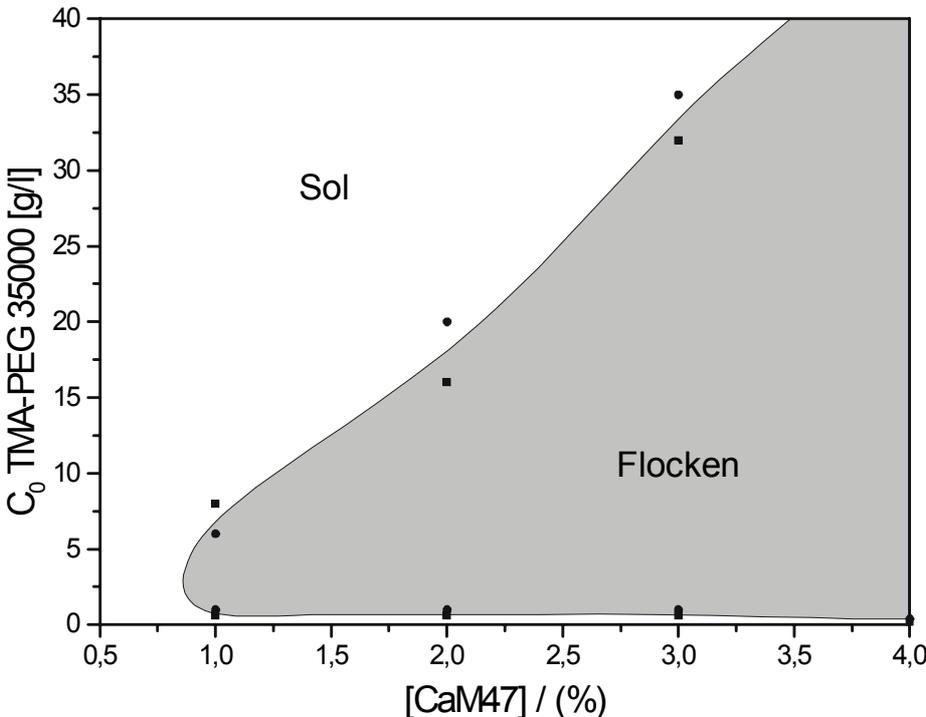


Abb. 5.114 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit TMA-PEG 35000

Bei der Zugabe von TMA-PEG 1500 koagulieren die Calciummontmorillonitdispersionen schon bei sehr geringen Polymermengen (Abb. 5.111). Nach dem geflockten Zustand erscheint ein großer Bereich im Phasendiagramm, der dem attraktiven Gel zugeordnet werden kann. Die zur Gelbildung notwendige Polymermenge steigt, von den 0.5proz. Dispersionen abgesehen, mit zunehmendem Feststoffgehalt an. Bei Feststoffgehalten bis ca. 1.5 % und bei höheren Polymergehalten können in den Dispersionen wieder Flocken beobachtet werden. Bei TMA-PEG 4000 liegen die  $c_k$ -Werte ähnlich niedrig wie mit TMA-PEG 1500 (Abb. 5.112). Die Tendenz zur Gelbildung wird aber erst bei wesentlich höheren Polymergehalten erkennbar.

TMA-PEG 20000 erzeugt bei Calciummontmorillonitdispersionen keine Gele (Abb. 5.113). Ab dem  $c_k$ -Wert sind sämtliche Dispersionen geflockt. Bei der Zugabe von TMA-PEG 35000 koagulieren die Dispersionen im Bereich von 1 bis 4 % Feststoffgehalt bei einem Polymergehalt von ca. 1 g/l (Abb. 5.114). Bis ca. 3.5 % Feststoffgehalt werden die Dispersionen durch steigenden Polymerzusatz restabilisiert. Dispersionen mit 0.5 % Feststoffgehalt koagulieren überhaupt nicht.

### 5.2.3.8 Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit HDA-PEG

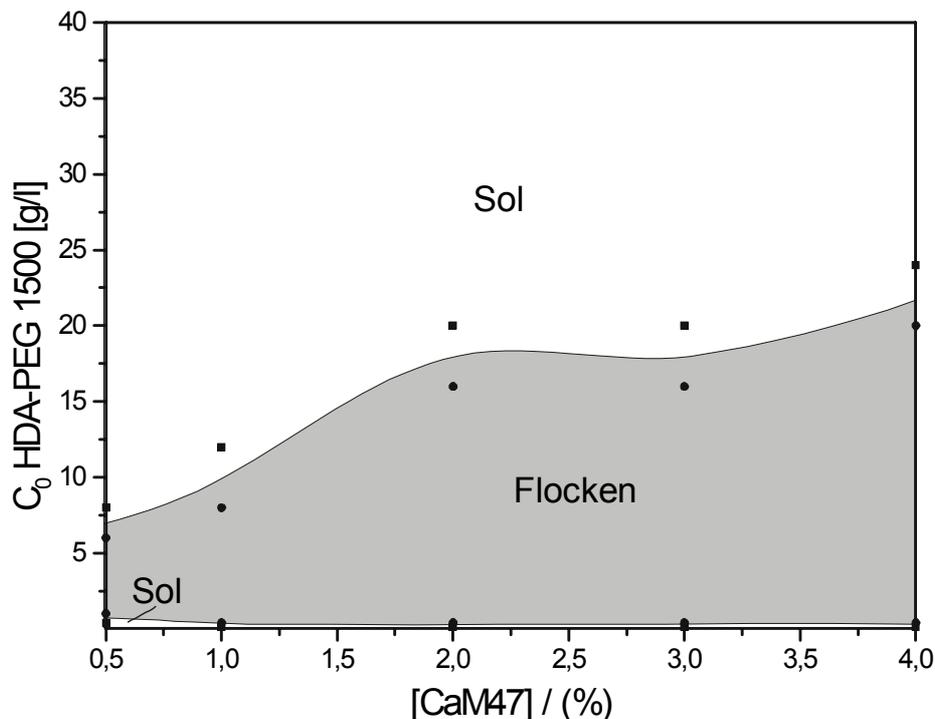


Abb. 5.115 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit HDA-PEG 1500

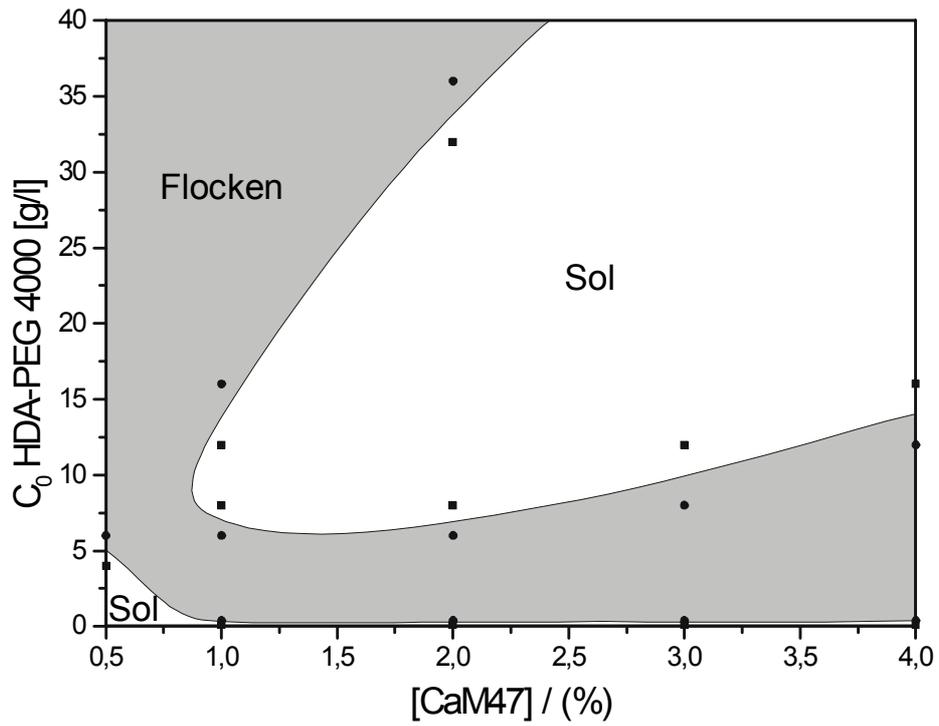


Abb. 5.116 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit HDA-PEG 4000

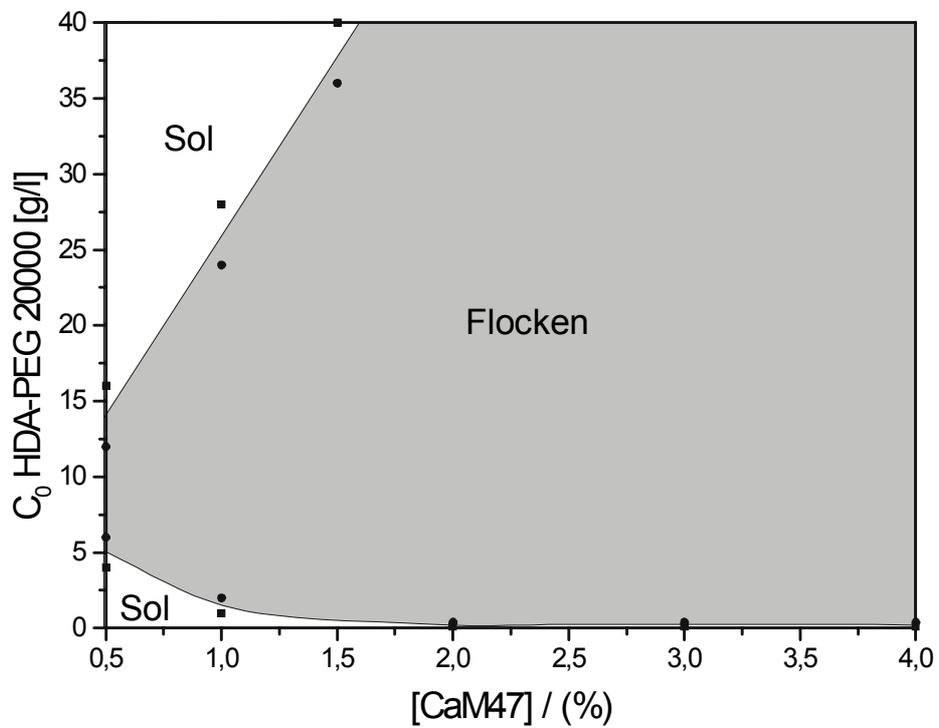
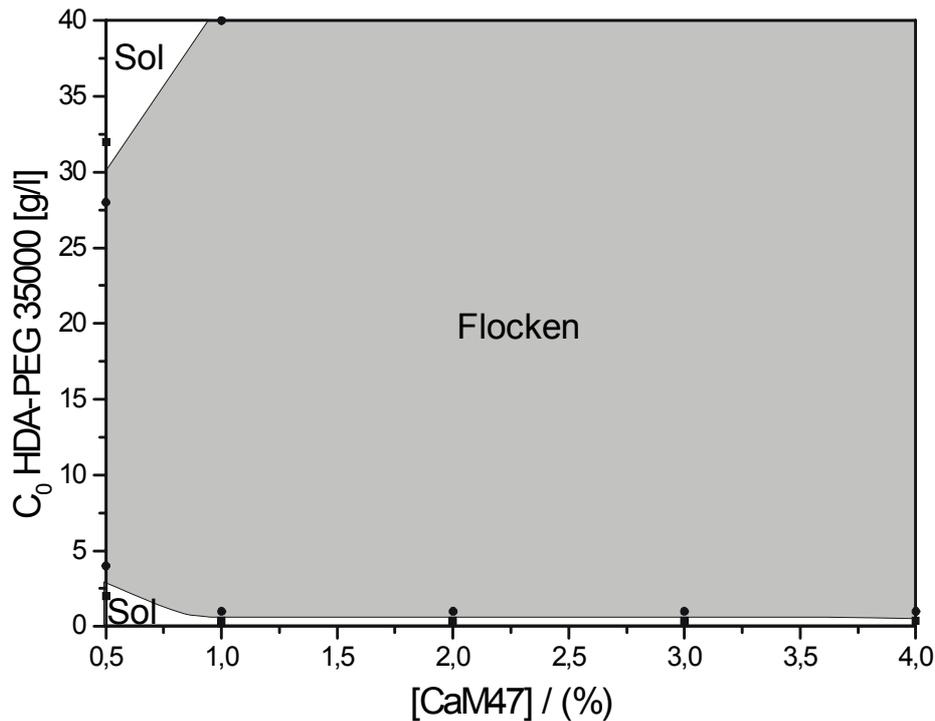


Abb. 5.117 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit HDA-PEG 20000



**Abb. 5.118** Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit HDA-PEG 35000

Auch Calciummontmorillonitdispersionen können durch HDA-PEG 1500 bei höheren Polymergehalten restabilisiert werden (Abb. 5.115). Ähnlich wie beim Natriummontmorillonit steigt die dafür notwendige Polymermenge mit zunehmendem Feststoffgehalt an. Dieser Anstieg verläuft allerdings längst nicht so steil wie beim Natriummontmorillonit, wodurch selbst 4proz. Dispersionen ab Polymergehalten von ca. 20 g/l restabilisiert werden. Auch für HDA-PEG 4000 findet man einen großen Restabilisierungsbereich (Abb. 5.116), der sich von ca. 1 bis 4 % Feststoffgehalt erstreckt. Wird die Polymerkonzentration bei den 1 und 2proz. Dispersionen auf über 16 bzw. 36 g/l erhöht, flocken die Dispersionen wieder aus. 0,5proz Dispersionen werden durch steigenden Polymergehalt nicht wieder restabilisiert.

Die Zustandsdiagramme der beiden langkettigen HDA-PEGs sind nahezu identisch (Abb. 5.117 und 5.118). Nach dem sehr kleinen Solbereich bei geringen Polymerkonzentrationen schließt sich ein sehr großer Flockenbereich an. Auch mit diesen langkettigen Polymeren tritt eine gewisse Restabilisierung ein, allerdings erst bei hohen Polymerkonzentrationen und geringen Feststoffgehalten. Der Restabilisierungsbereich ist mit HDA-PEG 20000 größer als mit HDA-PEG 35000.

5.2.3.9 Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit THA-PEG

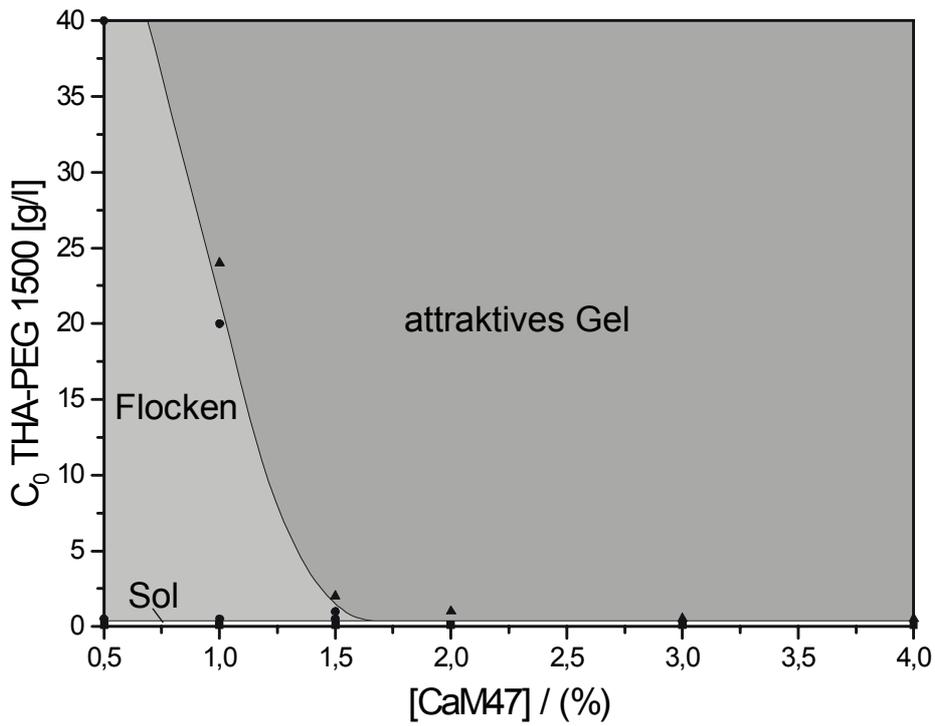


Abb. 5.119 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit THA-PEG 1500

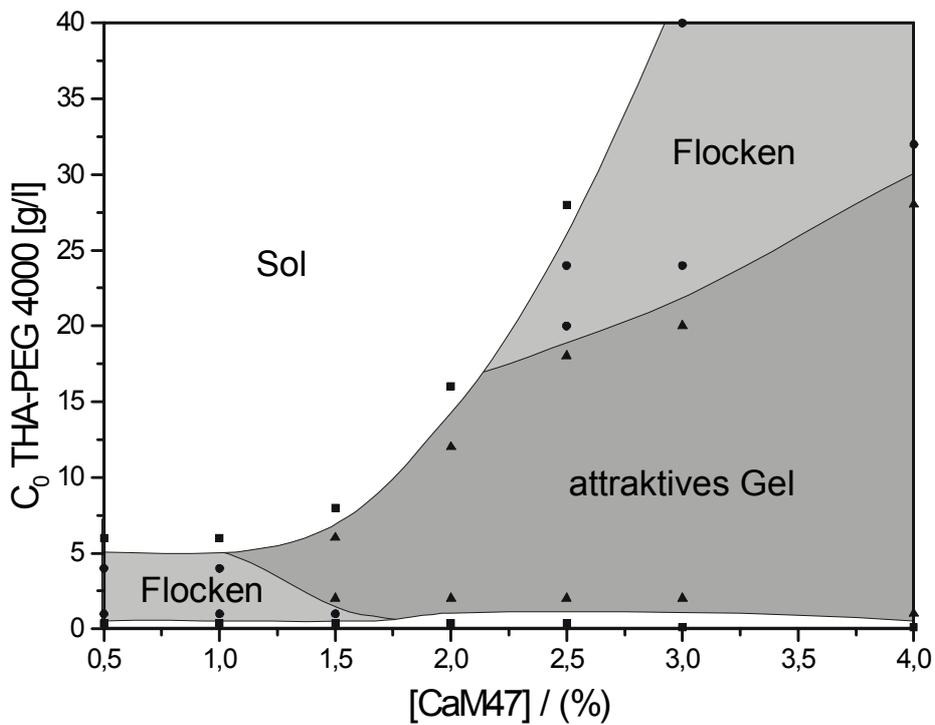


Abb. 5.120 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit THA-PEG 4000

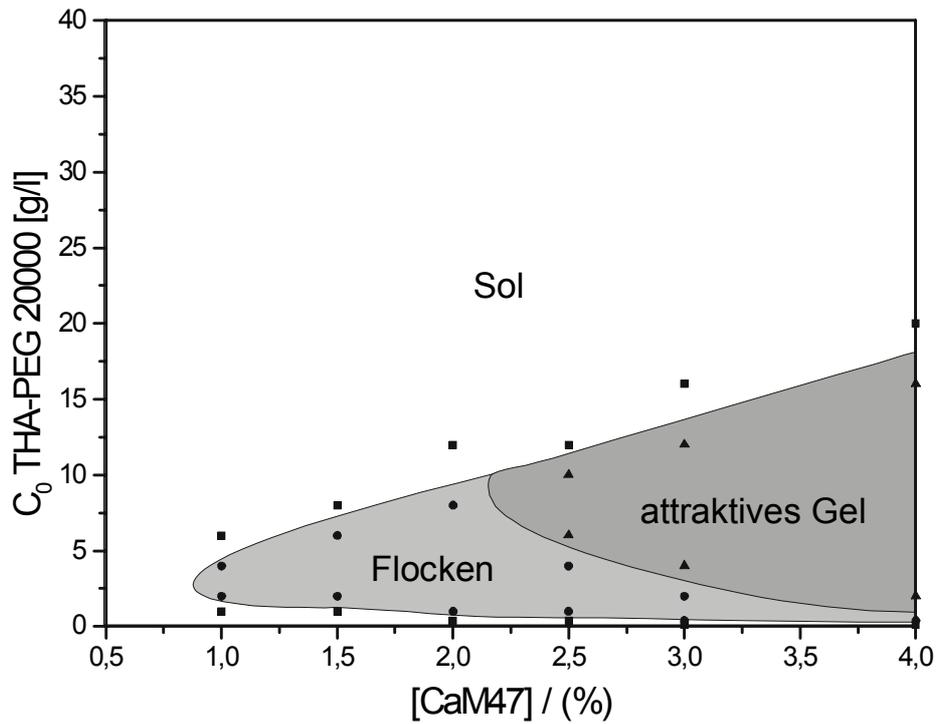


Abb. 5.121 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit THA-PEG 20000

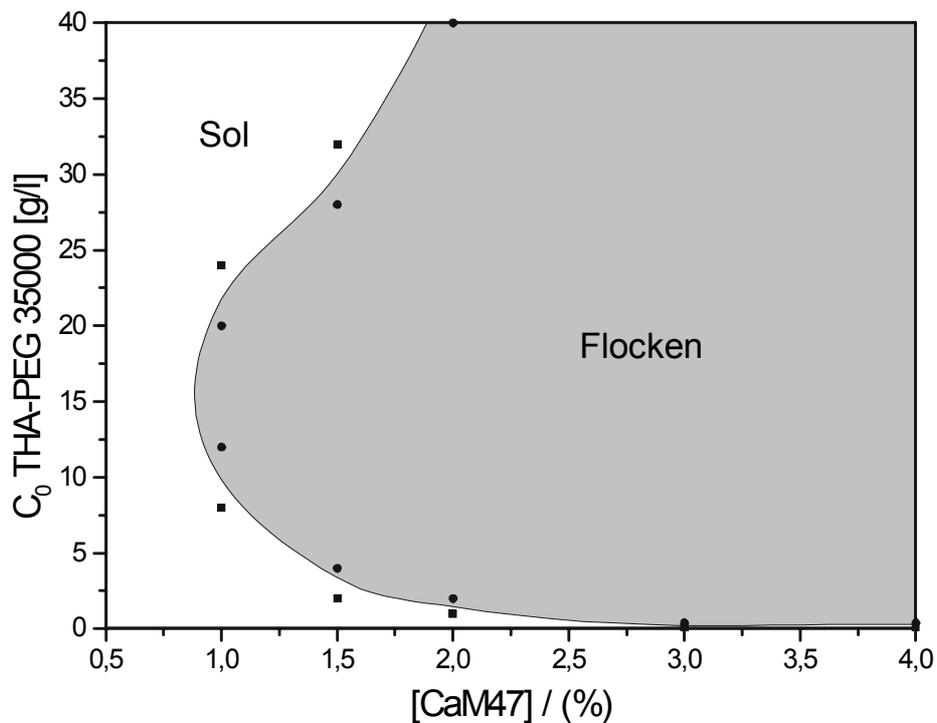


Abb. 5.122 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit THA-PEG 35000

Calciummontmorillonitdispersionen werden schon bei sehr geringen Konzentrationen von THA-PEG 1500 verfestigt (Abb. 5.119). Während bei geringen Feststoffgehalten

Flocken beobachtet werden, versteifen Dispersionen mit mehr als 1.5 % Feststoffgehalt sehr stark. Auch mit THA-PEG 4000 formieren sich steife Gele ab 1.5 % Feststoffgehalt (Abb. 5.120). Allerdings geht der Gelbereich bis ca. 2 % direkt in den Solzustand über. Bei höheren Feststoffgehalten bildet sich oberhalb des Gelbereichs ein Flockenbereich, der bis nahe 3 % ebenfalls in den Solzustand übergeht. Bis ca. 1 % Feststoffgehalt gibt es keine Gelbildung. Die geflockten Dispersionen werden schon durch ca. 6 g/l Polymergehalt restabilisiert. Mit THA-PEG 20000 ist der Restabilisierungsbereich noch größer (Abb. 5.121) als mit THA-PEG 4000. Die für die Restabilisierung benötigte Polymermenge steigt auch mit zunehmendem Feststoffgehalt. Bei einem Montmorillonitgehalt von 0.5 % sind alle untersuchten Dispersionen stabil. Dies gilt auch für THA-PEG 35000haltige Dispersionen (Abb. 5.122). Allerdings werden Dispersionen mit mehr als ca. 2 % Feststoffgehalt nicht wieder restabilisiert.

### 5.2.3.10 Zustandsdiagramme für Calciummontmorillonit mit S-PEG

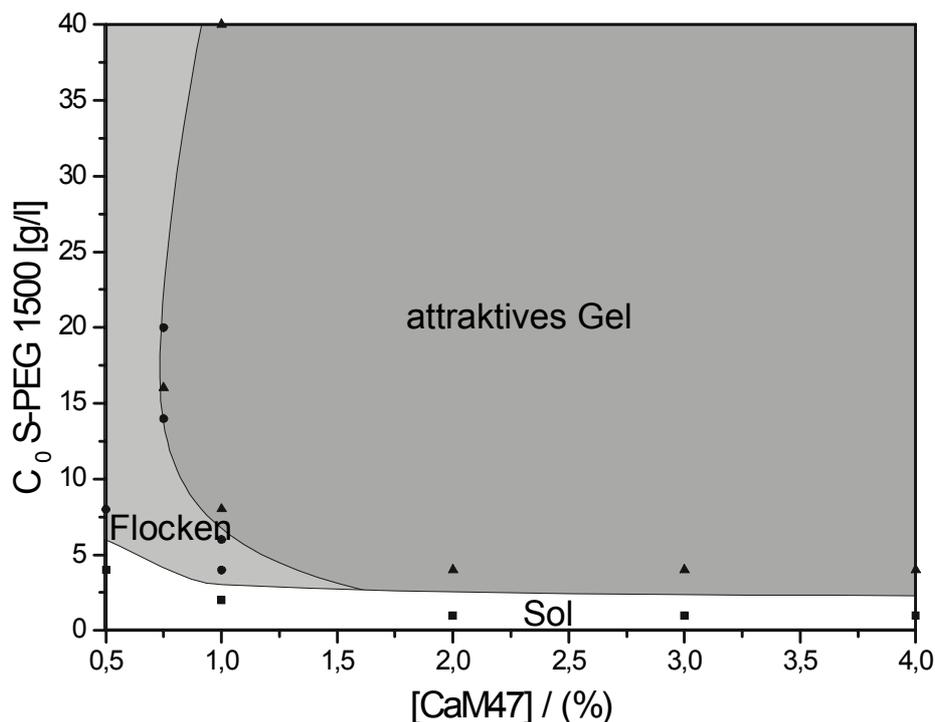


Abb. 5.123 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit S-PEG 1500

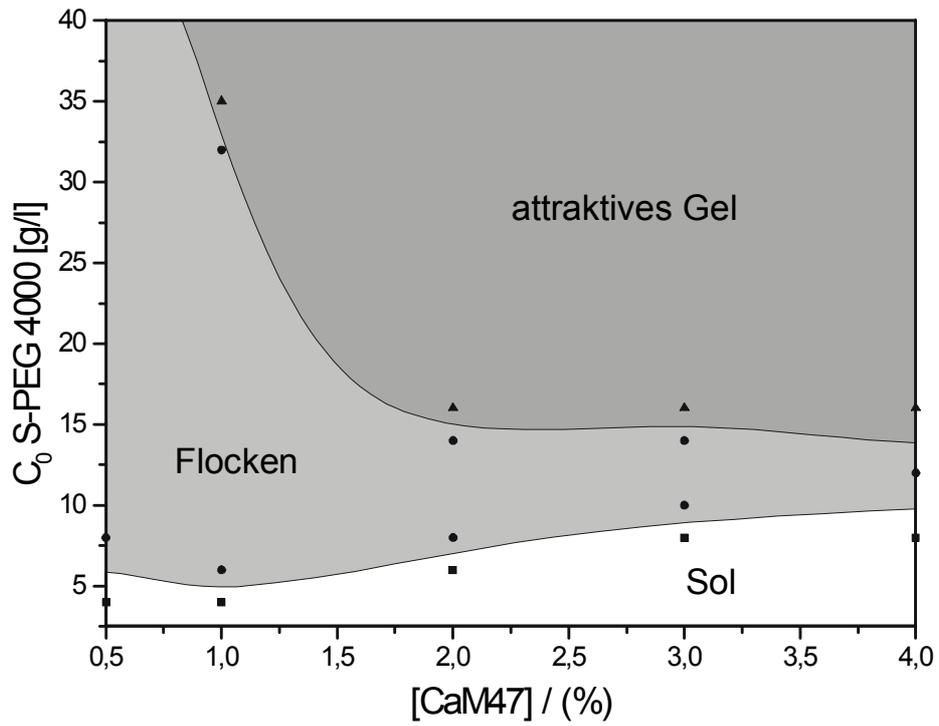


Abb. 5.124 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit S-PEG 4000

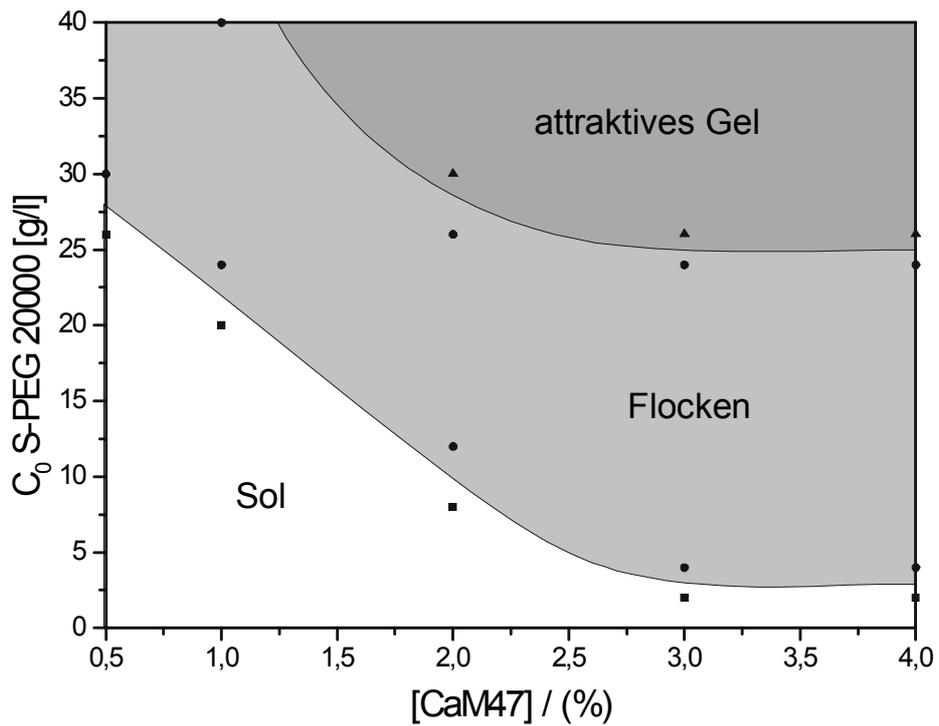
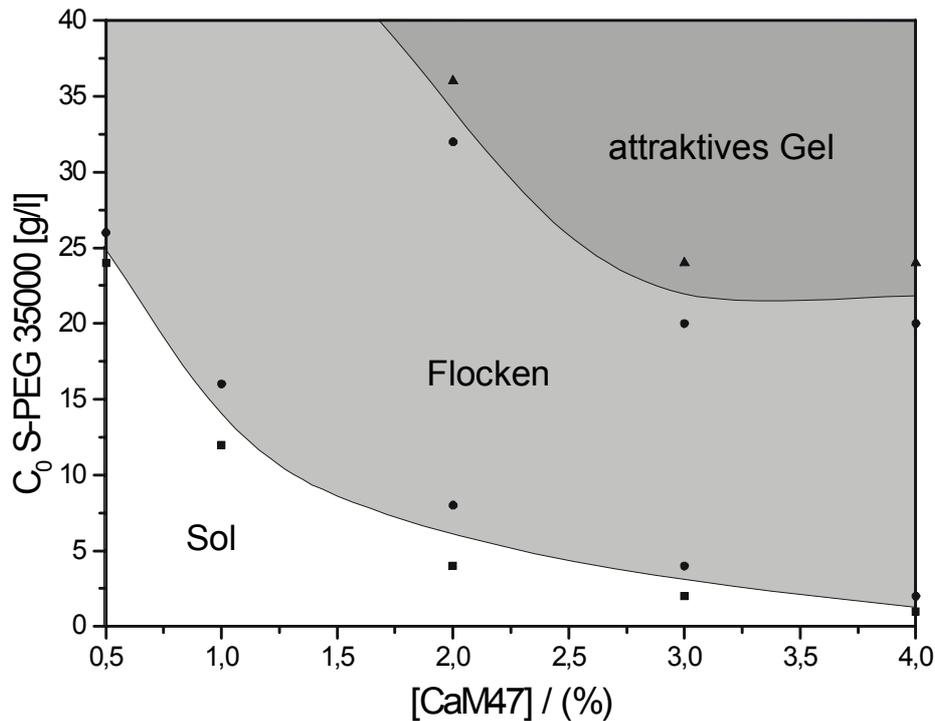


Abb. 5.125 Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit S-PEG 20000



**Abb. 5.126** Zustandsdiagramm: Calciummontmorillonit mit S-PEG 35000

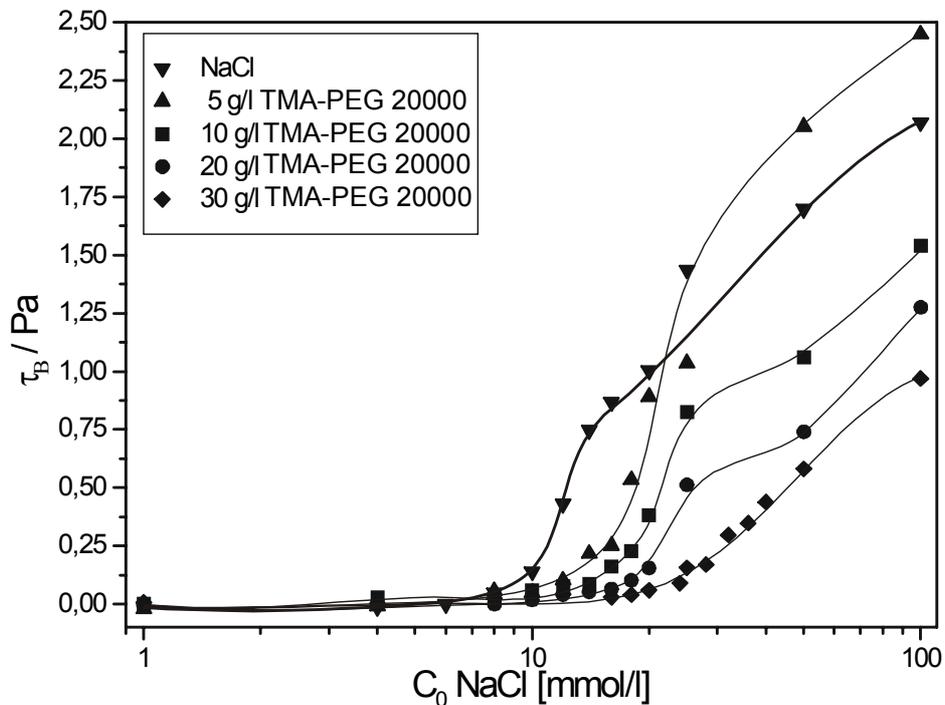
Das Zustandsdiagramm für S-PEG 1500 und Calciummontmorillonit (Abb. 5.123) hat das gleiche Erscheinungsbild wie mit Natriummontmorillonit. Der Sol- wie auch der Flockenbereich ist allerdings geringfügig kleiner als beim Natriummontmorillonit. Mit S-PEG 4000 steigt der  $c_k$ -Wert mit zunehmendem Feststoffgehalt an (Abb. 5.124). Es folgt ein Bereich, in dem Flocken beobachtet werden. Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 2 % und mehr bilden ab Polymergehalten von ca. 16 g/l Gele aus. Unterhalb von ca. 1 % Feststoffgehalt werden keine Gele formiert.

Auch mit S-PEG 20000 und 35000 haben die Phasendiagramme (Abb. 5.125 und 5.126) ein ähnliches Erscheinungsbild wie mit S-PEG 4000. Bei den langkettigen Polymeren werden jedoch die Gelbereiche kleiner und der  $c_k$ -Wert nimmt mit steigendem Feststoffgehalt ab und nicht zu.

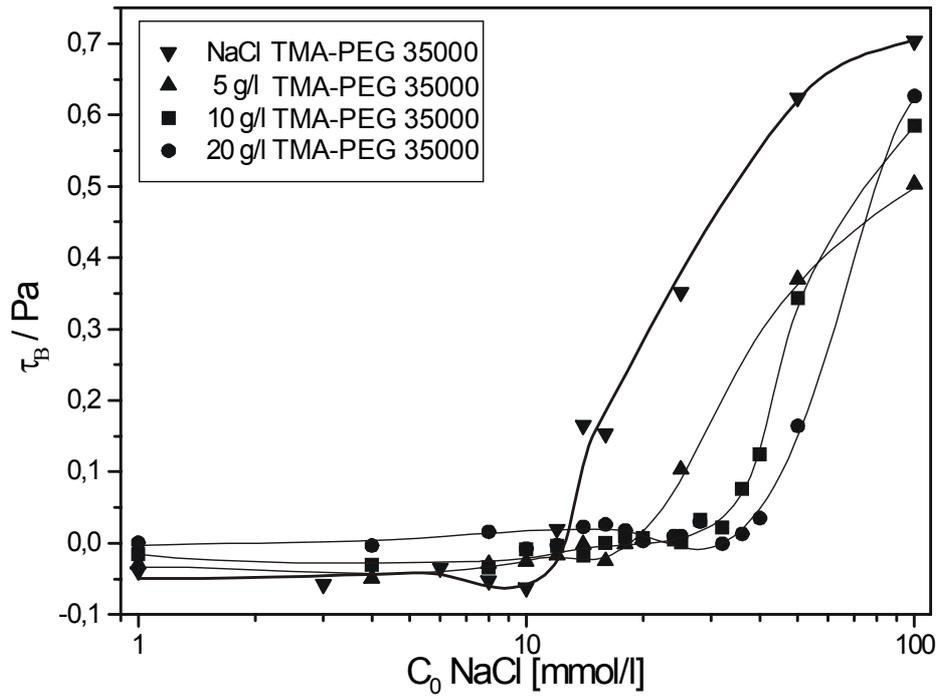
## 5.2.4 Salzeinfluß

Die Stabilität der polymerhaltigen Dispersionen wird mit Natriumchlorid getestet. Dabei werden die Fließgrenzen mit denen der polymerfreien Montmorillonitdispersionen bei gleicher Natriumionenkonzentration verglichen. Es werden vorzugsweise nur die Polymere geprüft, die bei den Zustandsdiagrammen einen größeren Solbereich erzeugen. Die Ausgangsdispersionen ohne Natriumchloridzusatz sind somit alle kolloidal stabil.

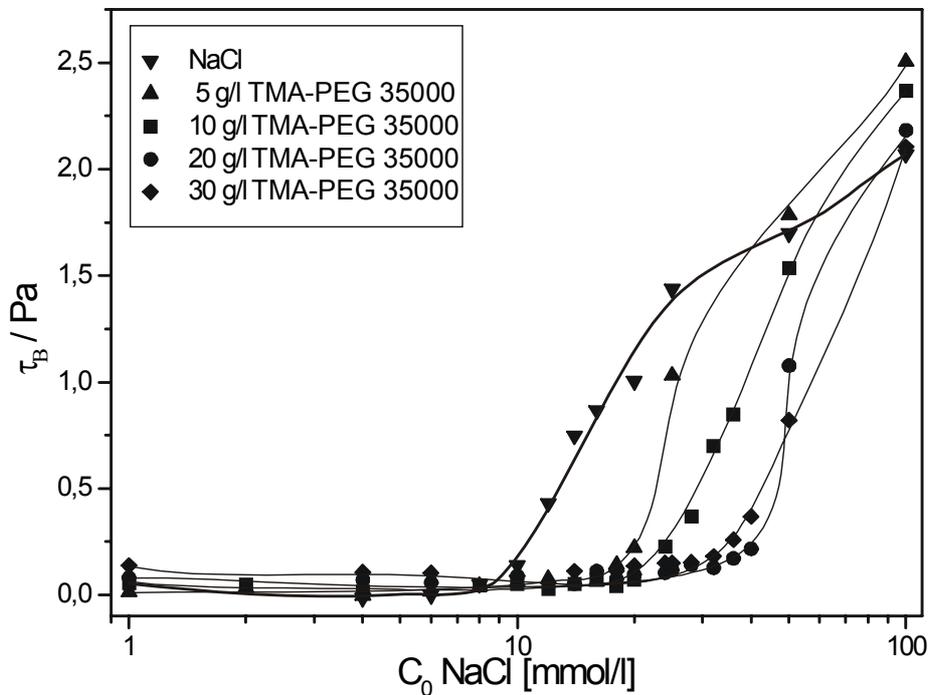
### 5.2.4.1 Polymerhaltige Natriummontmorillonitdispersionen mit Natriumchlorid



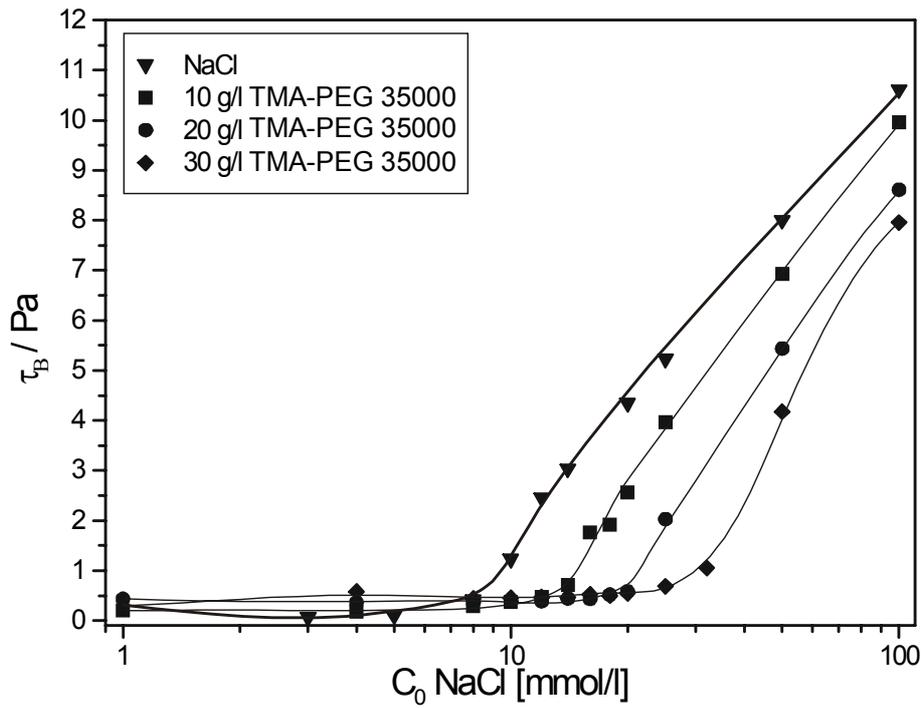
**Abb. 5.127** Fließgrenze: 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit TMA-PEG 20000 und Natriumchlorid



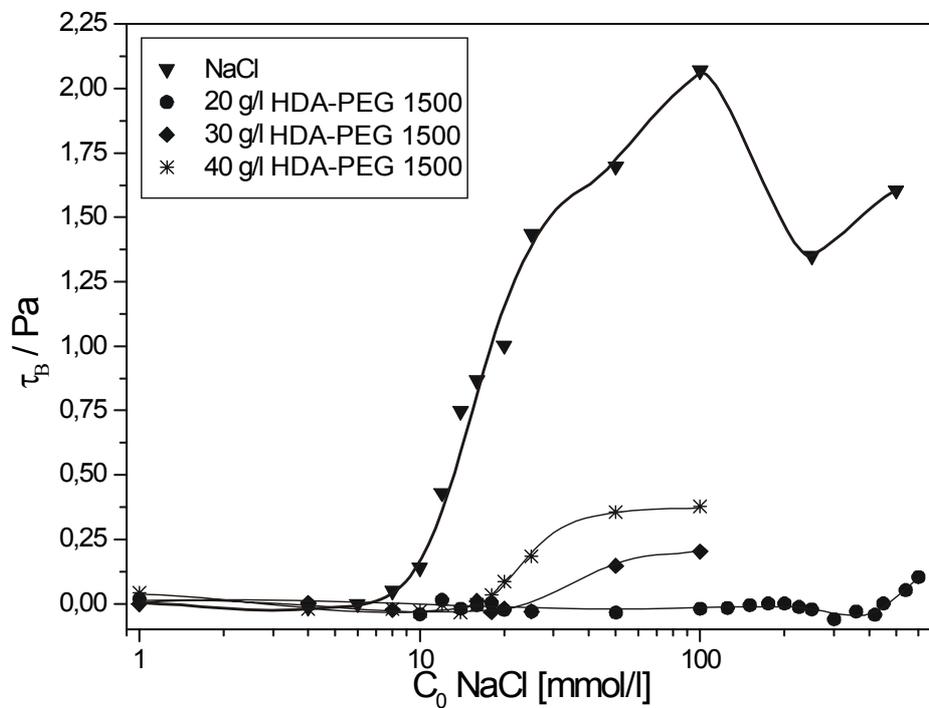
**Abb. 5.128** Fließgrenze: 0.5proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit TMA-PEG 35000 und Natriumchlorid



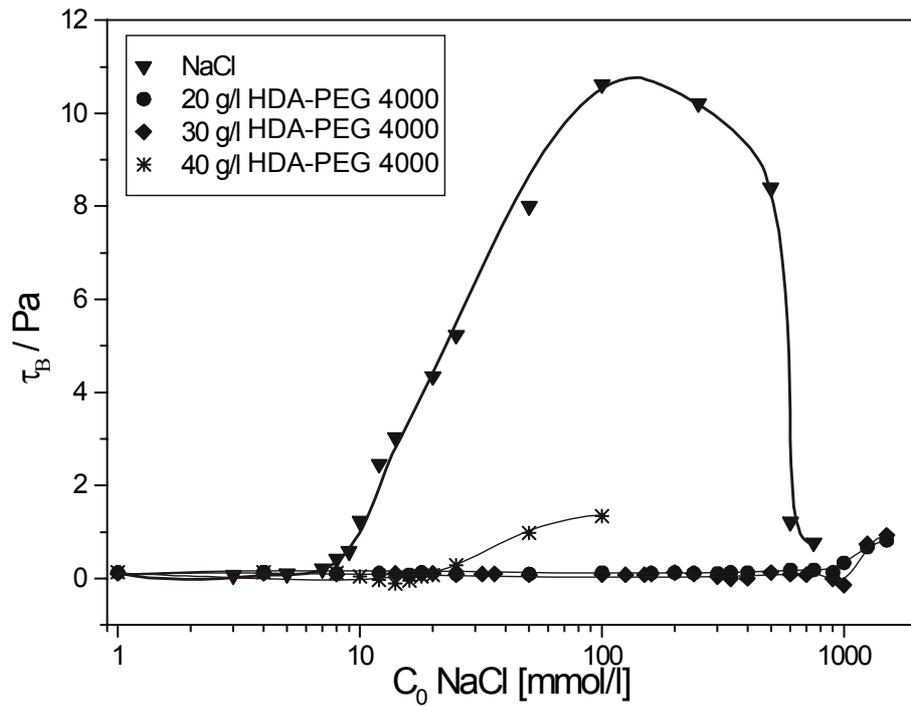
**Abb. 5.129** Fließgrenze: 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit TMA-PEG 35000 und Natriumchlorid



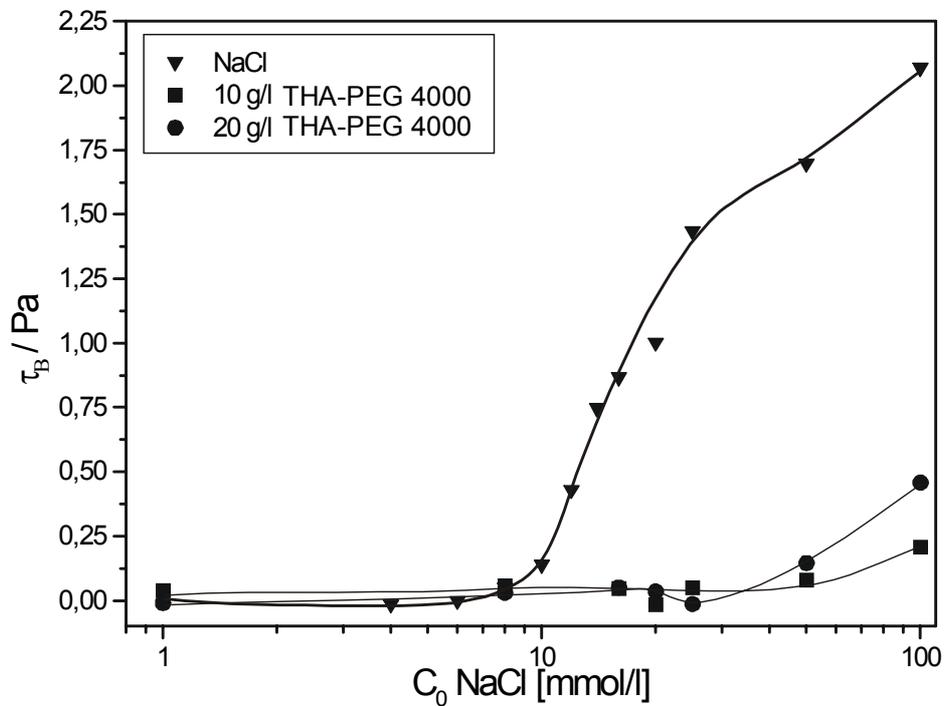
**Abb. 5.130** Fließgrenze: 2proz. Nattiummontmorillonitdispersionen mit TMA-PEG 35000 und Nattiumchlorid



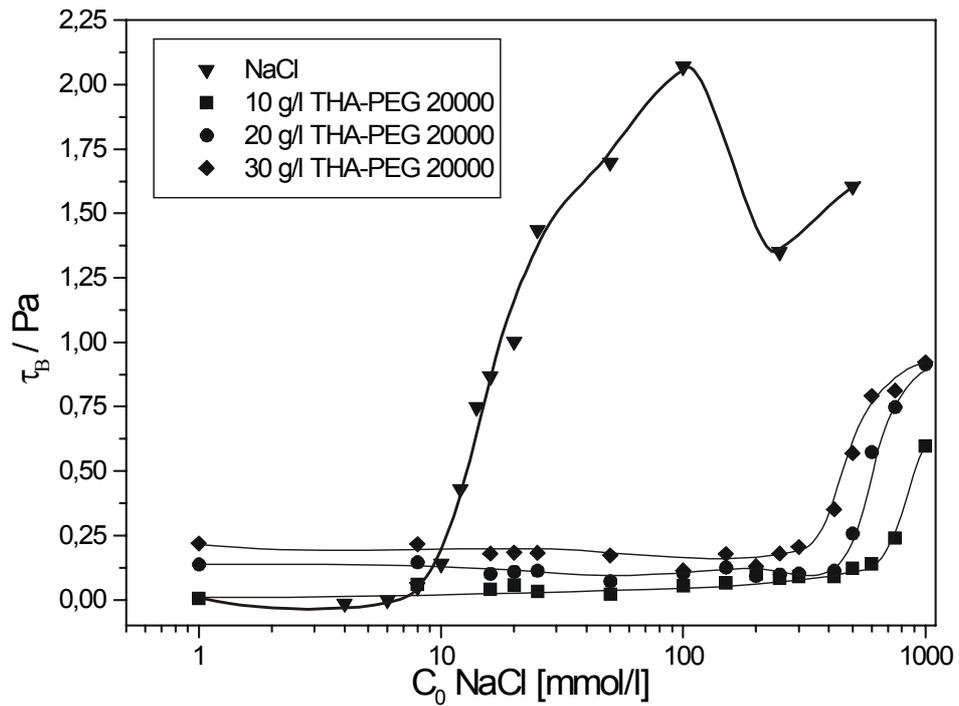
**Abb. 5.131** Fließgrenze: 1proz. Nattiummontmorillonitdispersionen mit HDA-PEG 1500 und Nattiumchlorid



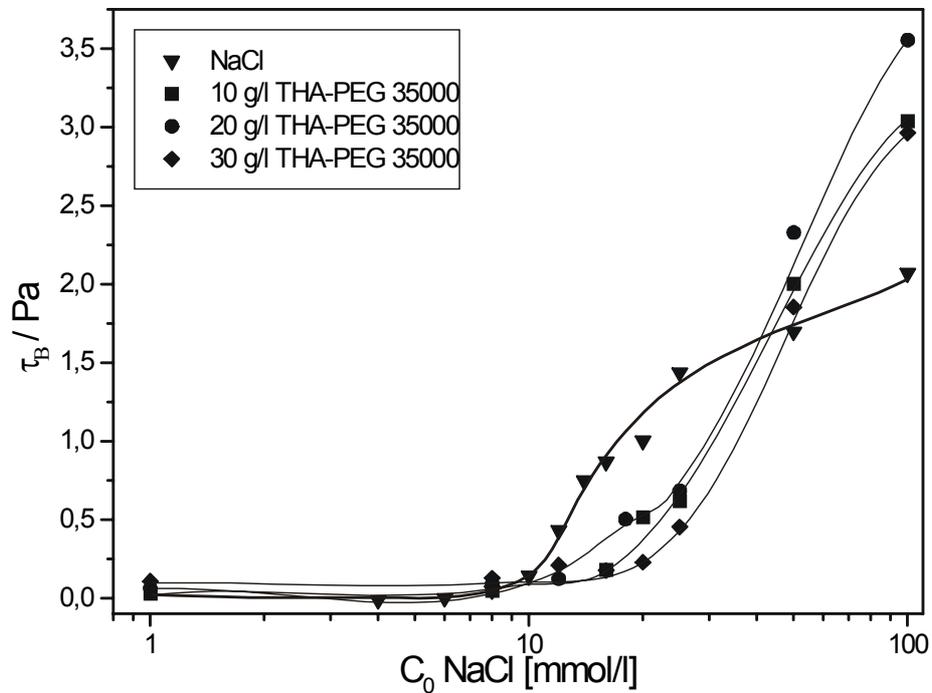
**Abb. 5.132** Fließgrenze: 2proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit HDA-PEG 4000 und Natriumchlorid



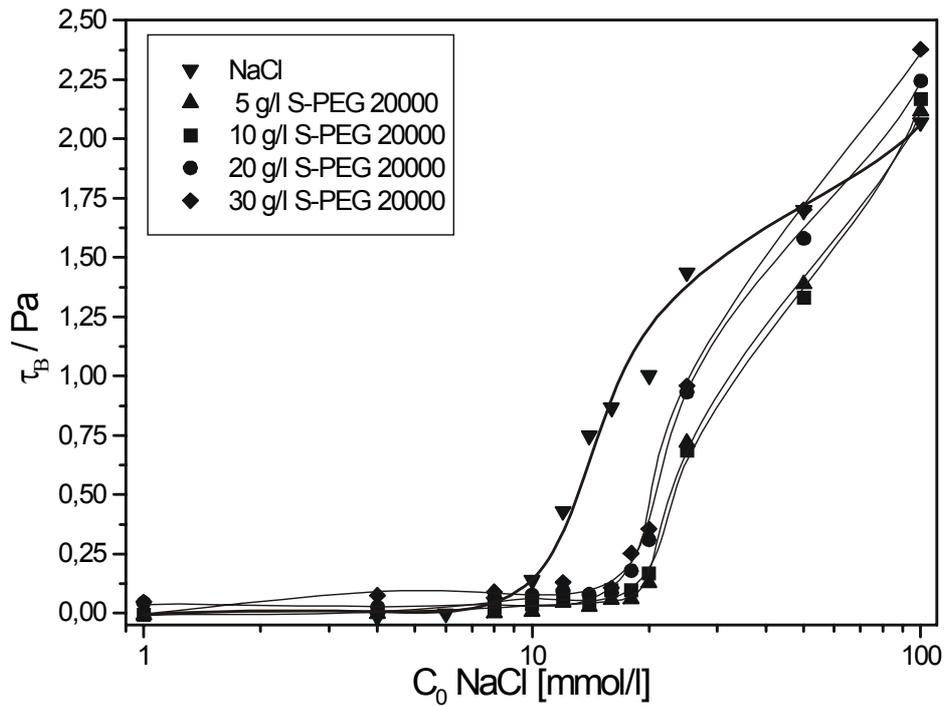
**Abb. 5.133** Fließgrenze: 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 4000 und Natriumchlorid



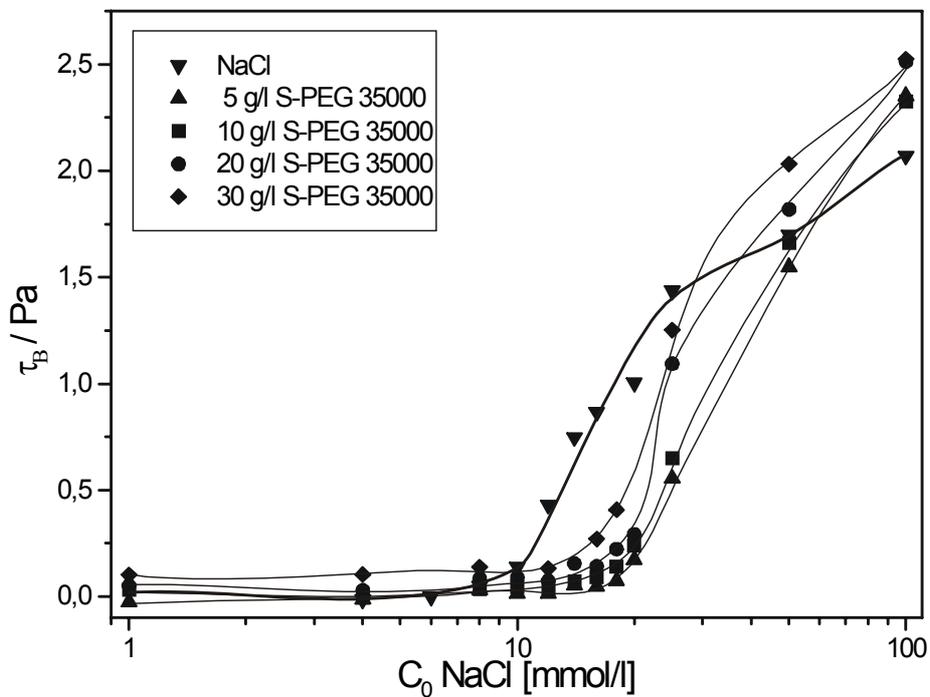
**Abb. 5.134** Fließgrenze: 1proz. Nattiummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 20000 und Nattiumchlorid



**Abb. 5.135** Fließgrenze: 1proz. Nattiummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 35000 und Nattiumchlorid



**Abb. 5.136** Fließgrenze: 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit S-PEG 20000 und Natriumchlorid



**Abb. 5.137** Fließgrenze: 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit S-PEG 35000 und Natriumchlorid

Die Empfindlichkeit gegenüber Salzzugabe nimmt für die Dispersionen, die TMA-PEG 20000 bzw. TMA-PEG 35000 enthalten, mit zunehmendem Polymergehalt ab (Abb. 5.127 bis 5.130). Die Kurven verlaufen sehr ähnlich. Ab dem  $c_k$ -Wert steigt  $\tau_B$  steil an und erhöht sich stetig mit wachsender Natriumionenkonzentration.

Die Salzstabilität der HDA-PEG 1500 und HDA-PEG 4000haltigen Dispersionen nimmt noch deutlicher zu, als bei den TMA-PEGs (Abb. 5.131 und 5.132). Die Proben, die 20 g/l HDA-PEG 1500, 20 g/l bzw. 30 g/l HDA-PEG 4000 beinhalten, sind besonders unempfindlich gegen Salzzugabe.

Auch THA-PEG 4000, 20000 und 35000 wirken stabilisierend auf Natriummontmorillonitdispersionen (Abb. 5.133 bis 5.135). THA-PEG 20000haltige Dispersionen sind relativ unempfindlich gegenüber Salzzugabe, wobei sich die Stabilisierungswirkung mit steigendem Polymergehalt wieder verringert. Die Fähigkeit zur Stabilisierung nimmt in der Reihenfolge THA-PEG 20000 > THA-PEG 4000 > THA-PEG 35000 ab. S-PEG 20000 und 35000 sind nur geringfügig in der Lage Natriummontmorillonitdispersionen zu stabilisieren (Abb. 5.136 und 5.137).

In Tab. 5.2 werden die  $c_k$ -Werte der polymerhaltigen Dispersionen verglichen. Polymerfreie Natriummontmorillonitdispersionen haben  $c_k$ -Werte von 12 mmol/l (für 0.5proz. Dispersion), 9 mmol/l (1%) und 8 mmol/l (2%).

**Tab. 5.2**  $c_k$ -Werte polymerhaltiger 1proz. Natriummontmorillonitdispersionen mit NaCl

modifiziertes PEG [g/l]	$c_k$ -Wert [mmol l <sup>-1</sup> NaCl]				
	5	10	20	30	40
TMA-PEG 20000	12	16	25	32	
TMA-PEG 35000	18	24	40	45	
TMA-PEG 35000 <sup>2</sup>	25	40	50		
TMA-PEG 35000 <sup>2</sup>		12	25	32	
HDA-PEG 1500			~ 550	50	25
HDA-PEG 4000 <sup>2</sup>			~ 1000	~ 1000	20
THA-PEG 4000		50	100		
THA-PEG 20000		~ 750	~ 500	~ 300	
THA-PEG 35000		20	18	20	
S-PEG 20000	25	25	20	20	
S-PEG 35000	25	25	18	16	

<sup>2</sup> 0.5proz. Natriummontmorillonitdispersionen

<sup>2</sup> 2proz. Natriummontmorillonitdispersionen

5.2.4.2 Polymerhaltige Calciummontmorillonitdispersionen mit Natriumchlorid

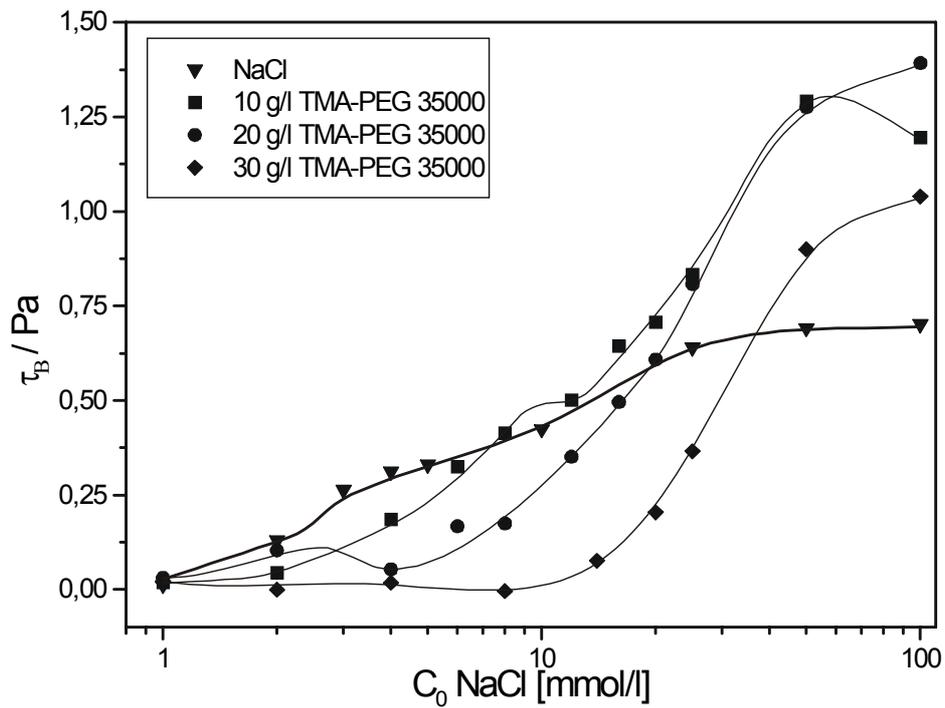


Abb. 5.138 Fließgrenze: 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit TMA-PEG 35000 und Natriumchlorid

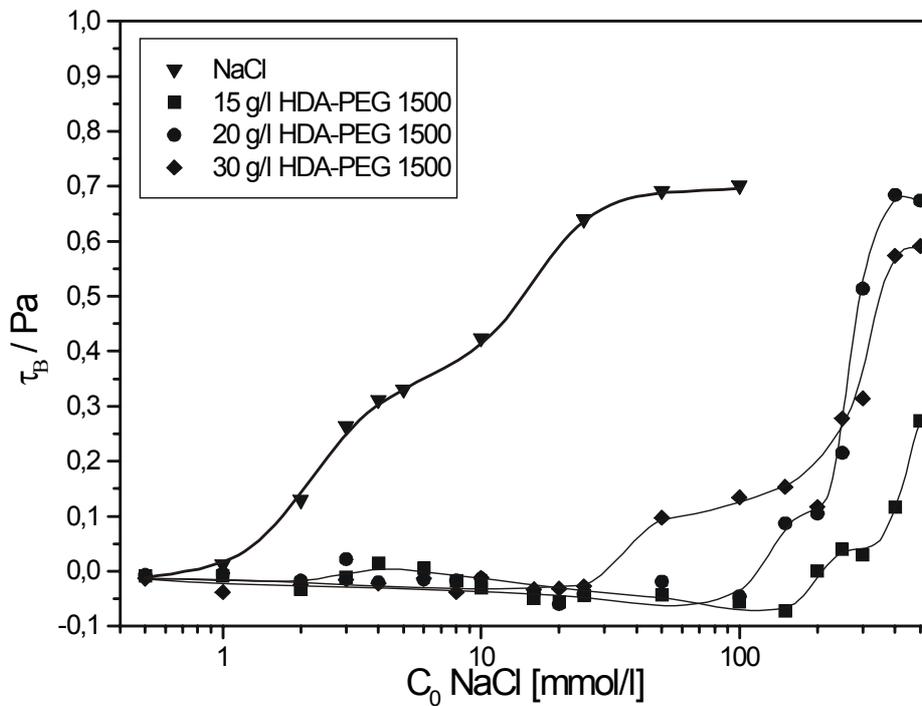
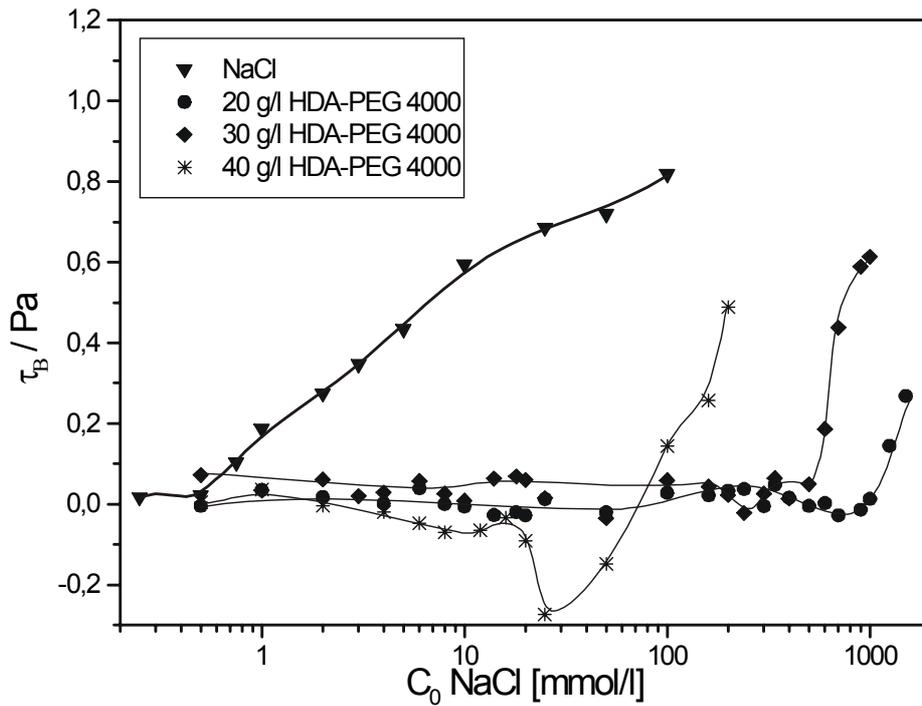
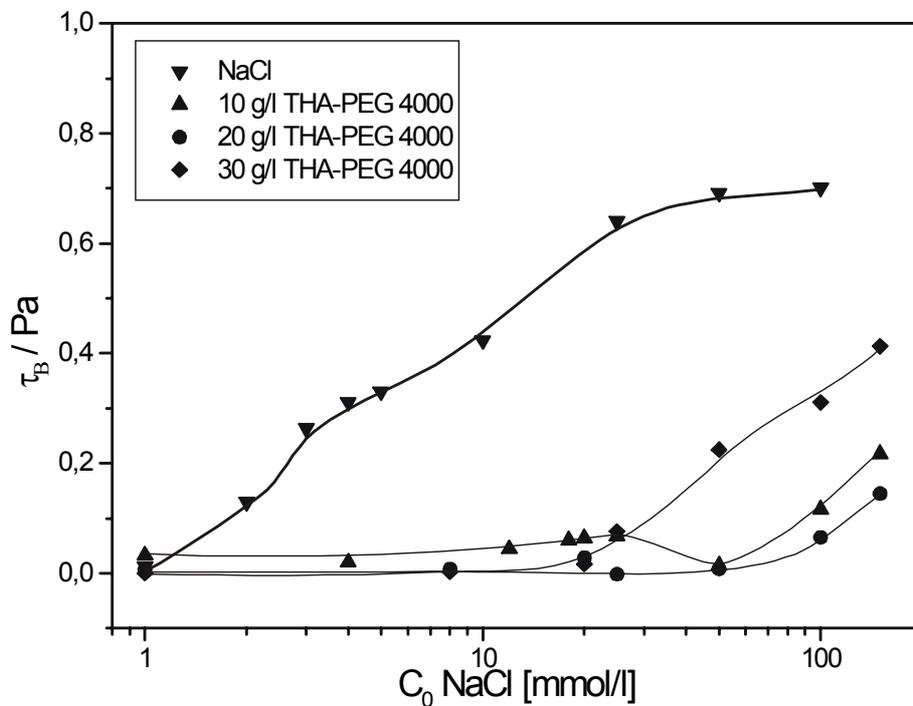


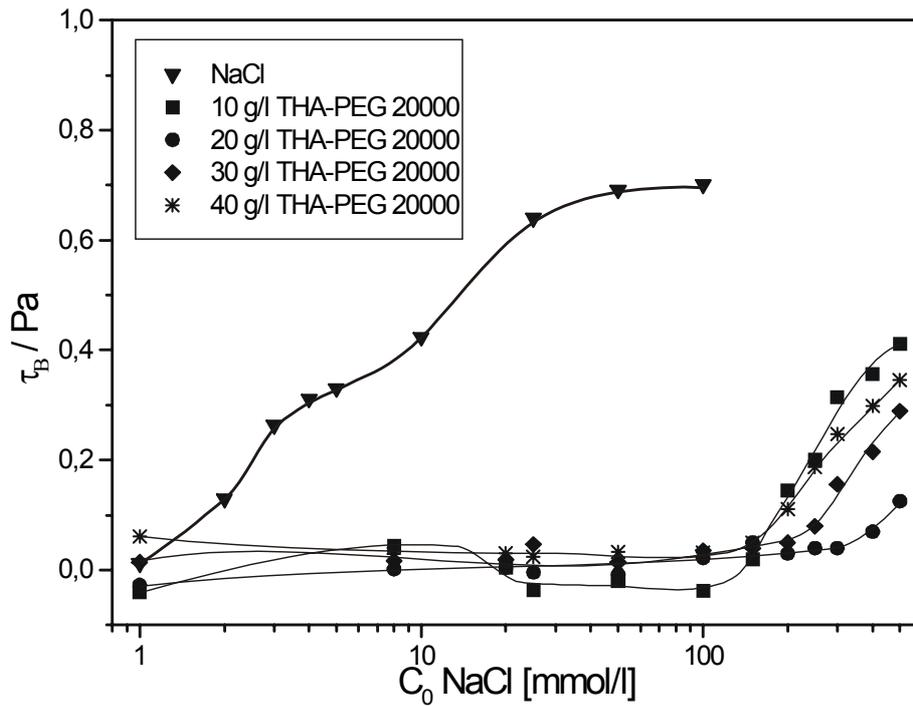
Abb. 5.139 Fließgrenze: 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit HDA-PEG 1500 und Natriumchlorid



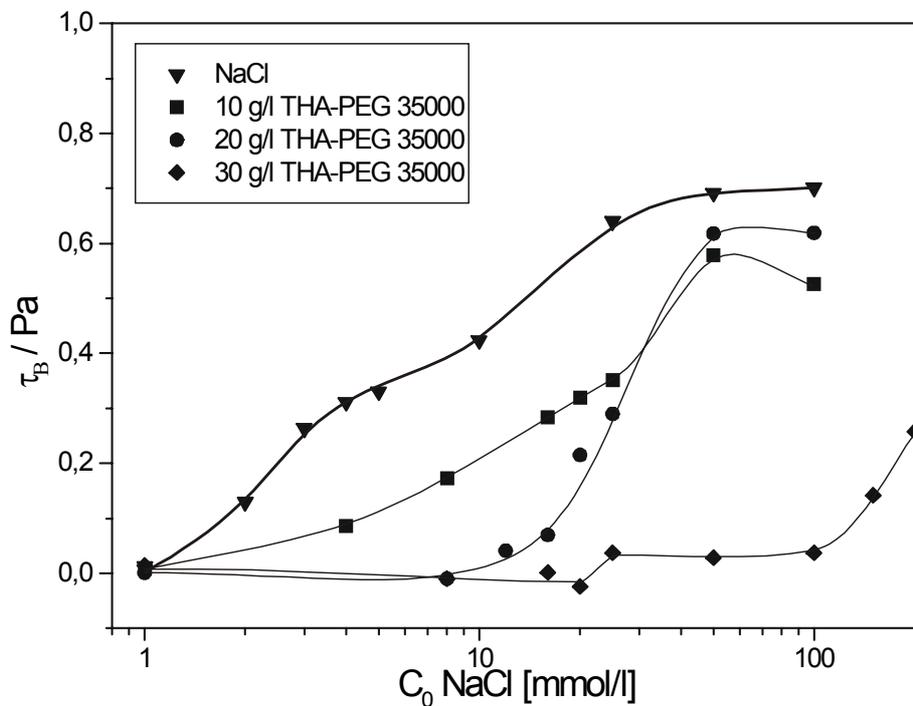
**Abb. 5.140** Fließgrenze: 3proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit HDA-PEG 4000 und Natriumchlorid



**Abb. 5.141** Fließgrenze: 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 4000 und Natriumchlorid



**Abb. 5.142** Fließgrenze: 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 20000 und Natriumchlorid



**Abb. 5.143** Fließgrenze: 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit THA-PEG 35000 und Natriumchlorid

Auch Calciummontmorillonitdispersionen lassen sich, wenn auch nur geringfügig, durch TMA-PEG 35000 stabilisieren (Abb. 5.138). Analog zum Natriummontmorillonit nimmt auch hier die stabilisierende Wirkung bei höheren Polymergehalten zu. HDA-PEG 1500 und 4000haltige Calciummontmorillonitdispersionen (Abb. 5.139 und 5.140) sind schon deutlich unempfindlicher gegen Natriumionenzusatz. Die stabilisierende Wirkung nimmt mit zunehmendem Polymergehalt ab. Auch die THA-PEGs verhalten sich mit Calciummontmorillonit ähnlich (Abb. 5.141 bis 5.143) wie mit Natriummontmorillonit. Die Stabilisierung ist wieder mit THA-PEG 20000 am größten. Die THA-PEG 4000haltigen Dispersionen, denen 25 mmol/l bzw. 50 mmol/l Natriumchlorid zugesetzt werden, zeigen dilatantes Fließverhalten.

In Tab. 5.3 werden die  $c_k$ -Werte der polymerhaltigen Dispersionen verglichen. Polymerfreie Calciummontmorillonitdispersionen haben  $c_k$ -Werte von 2 mmol/l (für 1proz. Dispersion) und 0.75 mmol/l (3%).

**Tab. 5.3**  $c_k$ -Werte polymerhaltiger 1proz. Calciummontmorillonitdispersionen mit NaCl

modifiziertes PEG [g/l]	$c_k$ -Wert [mmol l <sup>-1</sup> NaCl]				
	15	10	20	30	40
TMA-PEG 35000		4	6	20	
HDA-PEG 1500	~ 400		~ 150	50	
HDA-PEG 4000 <sup>1</sup>			~ 1000	~ 600	25
THA-PEG 4000		100	100	25	
THA-PEG 20000		~ 200	~ 500	~ 300	~ 200
THA-PEG 35000		4	20	~ 150	

## 5.3 Diskussion

### Zustandsdiagramme: Natriummontmorillonit

Das Zustandsdiagramm von Natriummontmorillonit mit Natriumchlorid zeigt ein Erscheinungsbild, wie es auch schon in früheren Arbeiten für Natriummontmorillonite unterschiedlicher Herkunft ermittelt worden ist (PENNER 1998, ABEND 1999). Bei geringen Feststoffgehalten werden nach dem Überschreiten des  $c_k$ -Wertes grobe Flok-

<sup>1</sup> 3proz. Calciummontmorillonitdispersionen

ken beobachtet. Attraktive Gele werden erst ausgebildet, wenn der Feststoffgehalt hoch genug ist, um raumerfüllende Bänderstrukturen zu formieren. Wird die Natriumionenkonzentration weiter erhöht, werden infolge der Kontraktion der Bänderstrukturen wieder Flocken registriert (Abb. 5.2).

Ein repulsives Gel bildet sich nur bei hohen Feststoffgehalten und geringen Natriumionenkonzentrationen. Wird die Natriumionenkonzentration erhöht, nimmt der sekundäre elektroviskose Effekt ab und ein Minimum bei den rheologischen Eigenschaften wird durchschritten (Abb. 5.3 und 5.5). Weiterer Salzzusatz bewirkt den Aufbau des attraktiven Gels. Die dafür notwendige Salzkonzentration verringert sich im Gegensatz zu sphärischen Teilchen bei zunehmendem Feststoffgehalt (MOURCHID et al. 1995).

Die Phasendiagramme für die TMA-PEGs und Natriummontmorillonit ändern sich in charakteristischer Art und Weise in Abhängigkeit von der Kettenlänge und somit der Ladung der zugesetzten Polymere (Abb. 5.94 bis 5.97). TMA-PEG 1500 verhält sich dabei eher wie ein zweifach positiv geladenes organisches Kation als wie ein Polymer. Die Koagulation bei schon geringen Polymergehalten kann durch die Erhöhung der Ionenstärke und dem damit verbundenem Zusammenbruch der stabilisierenden Wirkung der diffusen Ionenschicht erklärt werden. TMA-PEG 1500 bildet mit Natriummontmorillonit sehr steife Gele aus, die durch eine hohe Fließgrenze (Abb. 5.6) und ausgeprägt thixotropes (Abb. 5.7) und elastisches Verhalten (Abb. 5.8) gekennzeichnet werden. Bei niedrigen Feststoffgehalten gehen die attraktiven Gele infolge der Schichtung der Bänderstrukturen in Flocken über. Die koagulierende Wirkung der TMA-PEGs auf Natriummontmorillonitdispersionen nimmt in der Reihenfolge TMA-PEG 1500 > 4000 > 20000 > 35000 ab. Während TMA-PEG 4000 noch attraktive Gele bildet, zeigen TMA-PEG 20000 und 35000 nur Flockenbildung bei hohen Feststoff- und Polymergehalten bzw. überhaupt keine Koagulation. Diese Beobachtung bestätigt die Abhängigkeit der Fließeigenschaften von der Ladungsmenge der zugesetzten Polymere. TMA-PEG 1500 und 4000haltige Natriummontmorillonitdispersionen weisen keine repulsiven Eigenschaften auf, da diese relativ hoch geladenen Moleküle schon in kleinen Konzentrationen den sekundären elektroviskosen Effekt verringern.

In Gegenwart von HDA-PEG 1500 koagulieren die Natriummontmorillonitdispersionen schon bei geringen Polymerzugaben (Abb. 5.98). Wenn der Polymergehalt einen bestimmten Wert überschreitet, werden die Tonmineralteilchen umgeladen

(Kap. 6) und die Dispersionen somit restabilisiert. Dies ergibt sich aus der Fähigkeit zur Selbstassoziation, da HDA-PEG 1500 eindeutig tensidischen Charakter besitzt. Man darf allerdings nicht außer Acht lassen, daß es sich wie TMA-PEG 1500 ebenfalls um relativ kleine, zweifach positiv geladene Moleküle handelt, wodurch der große Gelbereich bei höheren Feststoffgehalten erklärt werden kann. Das gleiche gilt, mit gewissen Einschränkungen, auch für HDA-PEG 4000. Bei beiden Polymeren ist eine Überlagerung von sterischer und elektrostatischer Stabilisierung denkbar.

CABANE et al. (1997) bestimmten ein Phasendiagramm für Siliciumdioxid und PEG mit der Molmasse 2 000 000, das denen mit Natriummontmorillonit und HDA-PEG 1500 und 4000 sehr ähnlich ist. Sie erklären die Koagulation bei geringen Polymergehalten durch die unvollständige Belegung der Oberfläche mit Polymermolekülen. Daher „teilen“ sich beispielsweise zwei Partikel ein Makromolekül und werden so verbrückt. Erst bei einer vollständigen Belegung der Oberfläche mit Polymeren werden die Dispersionen restabilisiert, weil der osmotische Druck die polymerumhüllten Partikel auseinander drängt. Auch andere Autoren beschreiben die Verbrückungsflockung bei unvollständiger Belegung der Oberfläche (z.B. KILLMANN und ADOLPH 1995, JANEX et al. 1997, ZAMAN 2000) und die Restabilisierung bei voller Belegung (MOSQUET et al. 1999).

HDA-PEG 20000 und 35000 koagulieren die Natriummontmorillonitdispersionen infolge von Verbrückungsflockung. Eine Verbrückung kann auch eintreten, wenn die adsorbierten Polymere unterschiedlicher Teilchen miteinander wechselwirken. Diese Wechselwirkungen können durch die unpolaren C<sub>16</sub>-Ketten zustande kommen. Die dabei gebildeten Aggregate sind jedoch nicht sehr stark, was sich durch geringe Fließgrenzen (Abb. 5.22 und 5.25) und Hystereseflächen (Abb. 5.23 und 5.26) belegen läßt. Die Hystereseflächen sind bei geringer Polymerkonzentration negativ. Dieser Befund spricht für eine scherinduzierte Verbrückung der Teilchen (OTSUBO und WATANABE 1987, LIU et al. 1994). Durch die Scherung werden den positiv geladenen Endgruppen der Polymere mehr frei Stellen auf der Teilchenoberfläche zugänglich. Die Polymermoleküle werden außerdem gestreckt und somit die in den Polymerknäueln versteckten positiven Ladungen für eine Verbrückung zugänglich (KULICKE 1986). Dies stimmt mit der zuvor getroffenen Aussage bezüglich der im Polymerknäuel versteckten Ladungen bei HDA-PEG 20000 und 35000 überein (Kap. 3.3). Bei steigender Oberflächenbelegung durch Polymere nimmt die Hysteresefläche ab und wird schließlich positiv, weil die Zerstörung von Aggregaten bei der Scherung in

Konkurrenz zum Aufbau von Aggregaten tritt. Bei einer hohen Oberflächenbelegung können keine weiteren Kontakte zwischen nichtadsorbierten Polymeren und der Oberfläche geknüpft werden. Die Restabilisierung bei geringen Feststoffgehalten und hohen Polymergehalten ist wieder auf die vollständige Belegung der Oberfläche zurückzuführen. Eventuell kommen zusätzlich „depletion effects“ in Frage (NAPPER 1983).

Mit THA-PEG 1500 wird der Solbereich bei geringen Polymerkonzentrationen schnell durchschritten und geht schon sehr schnell in ein attraktives Gel zwischen Polymerkonzentrationen von 4 und 6 g/l über (Abb. 5.102). Aufgrund der vier positiven Ladungen, die jedes Molekül trägt, erfolgt die Destabilisierung ähnlich wie beim TMA-PEG 1500 durch Ladungsneutralisation. Die dabei gebildeten Gele weisen die größten Fließgrenzen, Hystereseflächen und elastischen Eigenschaften aller gemessenen Proben auf (Abb. 5.28 bis 5.30). Ebenso verhalten sich THA-PEG 20000 und 35000 wie die entsprechenden TMA-PEGs (Abb. 5.104 und 5.105). THA-PEG 4000 ist dagegen nicht mit TMA-PEG 4000 vergleichbar (Abb. 5.103). Es bildet mit Natriummontmorillonit erst ab 3 % Feststoffgehalt Flocken aus. Attraktive Gele, wie mit TMA-PEG 4000, werden nicht beobachtet. Es scheint, als ob die Tonmineralteilchen erst verbrückt werden können, wenn sie einander nahe genug sind, was erst bei höheren Feststoffgehalten der Fall ist.

Die Koagulation mit S-PEG 1500 ist hauptsächlich den Natriumionen, die als Gegenionen zu dem „PEG-Anion“ fungieren, zuzuschreiben. Das Phasendiagramm für S-PEG 1500 (Abb. 5.106) sieht dem für Natriumchlorid sehr ähnlich. Rechnet man für S-PEG 1500 die zugesetzte Polymermenge in die Menge der zugesetzten Natriumionen um, erhält man exakt die gleichen  $c_k$ -Werte wie für reines Natriumchlorid. Ein Polymergehalt von 6 g/l entspricht beispielsweise einer Natriumionenkonzentration von ca. 8 mmol/l. Der  $c_k$ -Wert für Natriumchlorid liegt bei 9 mmol/l (1proz. Dispersion). Für S-PEG 4000 liegen die berechneten Natriumionenkonzentrationen (20 g/l Polymer  $\equiv$  10 mmol/l Natriumionen) unter den experimentell bestimmten  $c_k$ -Werten (Abb. 5.107). S-PEG 4000 übt offensichtlich eine geringe stabilisierende Wirkung auf Natriummontmorillonitdispersionen aus. Die S-PEG 20000 und 35000haltigen Dispersionen sind stabil (Abb. 5.108 und 5.109). Hier reicht die Natriumionenkonzentration (20 g/l S-PEG 20000  $\equiv$  2 mmol/l Natriumionen, 20 g/l S-PEG 35000  $\equiv$  1 mmol/l Natriumionen) nicht aus, um koagulierend zu wirken. Die Polymere

sind ebenfalls nicht in der Lage, die Tonmineralplättchen zu verbrücken. Sie verhalten sich wie unmodifizierte PEGs (DAU 1996).

### **Zustandsdiagramme: Calciummontmorillonit**

Calciummontmorillonitdispersionen koagulieren schon bei sehr geringen Natriumionenkonzentrationen (Abb. 5.110). Dabei werden allerdings nur Flocken und keine attraktiven Gele beobachtet. Die Calciumionen verhindern dabei raumerfüllende Bänderstrukturen. Sicherlich spielen bei der Koagulation Ionenaustauschreaktionen eine Rolle. Die hohen  $c_k$ -Werte von 250 mmol/l für Calciummontmorillonit und Natriumchlorid, wie sie von TOMBÁ CZ et al. (1989) angegeben wurden, konnten nicht bestätigt werden. Sie bestimmten allerdings die Stabilität in Gegenwart von Hexameta-phosphat.

Die verschiedenen TMA-PEGs koagulieren Calciummontmorillonitdispersionen häufig schon bei sehr geringen Polymergehalten von unter 1 g/l (Abb. 5.111 bis 5.114). Die attraktiven Gele, die mit TMA-PEG 1500 gebildet werden, weisen eine hohe Festigkeit auf (Abb. 5.48 bis 5.50). Die Koagulationsmechanismen sind wieder auf Ladungsneutralisation und Verbrückung zurückzuführen. Für die kurzkettigen TMA-PEGs spielt sicherlich überwiegend die relativ hohe positive Ladung eine Rolle, während bei den niedrig geladenen, langkettigen TMA-PEGs hauptsächlich die Verbrückungsflockung in Frage kommt. Mit TMA-PEG 35000 ist bei höheren Polymerkonzentrationen wieder eine Restabilisierung zu beobachten, wahrscheinlich infolge vollständiger Belegung der Oberfläche (MOSQUET et al. 1995, CABANE et al. 1997). Außerdem dringen die Polymere in die Schichtzwischenräume ein (Kap. 4) und separieren, zumindest zu einem Teil, die Silicatschichten voneinander.

Die Zustandsdiagramme von Calciummontmorillonit und den verschiedenen HDA-PEGs (Abb. 5.115 bis 5.118) sehen ähnlich aus, wie die Phasendiagramme von Natriummontmorillonit. Alle HDA-PEGs koagulieren bei ähnlich geringen Polymermengen wie die TMA-PEGs. Für HDA-PEG 1500 und 4000 ist wieder eine Restabilisierung bei mittleren Polymermengen zu beobachten. Die Ergebnisse aus den Röntgendiffraktogrammen (Kap. 4.2.2) und den Adsorptionsisothermen (Kap. 3.2.2) belegen, daß diese Polymere sehr gut in die Schichtzwischenräume eindringen. Für

HDA-PEG 20000 und 35000 gelten die gleichen Aussagen, die für Natriummontmorillonit mit den langkettigen HDA-PEGs getroffen worden sind.

Kräftige Aggregate entstehen beim Calciummontmorillonit durch die Koagulation mit THA-PEG 1500 (Abb. 5.66 bis 5.68). Sie sind jedoch lange nicht so stabil wie beim Natriummontmorillonit. THA-PEG 1500 dringt kaum in die Schichten von Calciummontmorillonit ein, da es infolge der höheren Ladungsdichte in den Öffnungen der Schichtzwischenräume hängen bleibt. Die Teilchenzahl ist beim Calciummontmorillonit geringer und damit auch die Anzahl an Kontaktflächen für eine Verbrückung. Mit THA-PEG 4000, 20000 und 35000 tritt eine Restabilisierung der koagulierten Proben ein (Abb. 5.120 bis 5.122). Diese ist mit THA-PEG 20000 besonders ausgeprägt. Hier spielt wieder die Umladung der Teilchen und die vollständige Belegung der Oberfläche mit Polymermolekülen eine Rolle.

Mit den S-PEGs kommt die Koagulation einerseits durch die zugesetzten Natriumionen zustande. Mit S-PEG 4000, 20000 und 35000 werden Gele gebildet, wie sie nur durch Natriumionenzusatz beim Calciummontmorillonit nicht beobachtet werden. Es müssen also auch die negativ geladenen S-PEGs die Montmorillonitplättchen verbrücken können. Die Kontakte können über die zweiwertigen Calciumionen erfolgen.

### **Salzeinfluß: Natriummontmorillonitdispersionen**

Bei der Betrachtung der Salzstabilität von TMA-PEG 20000 und 35000haltigen Dispersionen fällt eine deutliche Abhängigkeit von der Menge des zugesetzten Polymers auf (Abb. 5.127 bis 5.130). Die Dispersionen sind stabiler, wenn die Polymerkonzentration größer wird. Polyethylenglycole legen sich, wenn sie in geringen Mengen zugesetzt werden, flach auf die Tonmineraloberfläche (z.B. BURCHILL et al. 1983, LIN et al. 2001). Erst ab einem gewissen Polymergehalt bilden sich Schlaufen und Polymerschwänze, die in die Lösung hineinragen und so die kolloidalen Teilchen auf Abstand halten. Eine ausreichende Belegung der Partikeloberfläche ist für die sterische Stabilisierung von entscheidender Bedeutung (NAPPER 1983, KILLMANN und ADOLPH 1995, JANEX et al. 1997, CABANE et al. 1997).

Die Salzstabilität der untersuchten Natriummontmorillonitdispersionen, die mit TMA-PEG stabilisiert wurden, ist jedoch nicht sehr ausgeprägt. Relativ geringe Natri-

umionenkonzentrationen von weniger als 50 mmol/l genügen, um die polymerhaltigen Proben zu destabilisieren. KILLMANN und ADOLPH (1986) berichteten, daß die Dicke der Polymerschicht von entscheidender Bedeutung für die sterische Stabilisierung ist. Sie haben die Salzstabilität von Siliciumdioxid in Gegenwart von ungeladenen Polyethylenglycolen untersucht. Ab einer Polymerhülle von 5 nm Dicke, welche erst bei PEGs mit Molmassen über 160 000 erhalten wurde, trat eine sterische Stabilisierung ein. Wahrscheinlich ist die Dicke der Polymerschicht für TMA-PEG 20000 und 35000 zu gering, um auch gegenüber höheren Salzkonzentrationen stabilisierend zu fungieren.

HDA-PEG 1500 und 4000 wirken schon deutlich stabilisierender auf Natriummontmorillonitdispersionen, sofern sie nicht in zu hohen Konzentrationen zugesetzt werden (Abb. 5.131 und 5.132). Dispersionen, denen 20 g/l HDA-PEG 1500, 20 g/l HDA-PEG 4000 und 30 g/l HDA-PEG 4000 zugesetzt wurden, sind besonders stabil gegenüber Natriumionen. Die  $c_k$ -Werte liegen bei ca. 550 mmol/l für HDA-PEG 1500 und ca. 1000 mmol/l für HDA-PEG 4000. Neben der sterischen Stabilisierung bei diesen Polymeren tritt sicherlich auch noch die elektrostatische Stabilisierung infolge von Umladung (Kap. 6) der Montmorillonitplättchen auf. Für eine sterische Stabilisierung spricht die hohe adsorbierte Menge von HDA-PEG 1500 und 4000 (Abb. 3.4), während eine zusätzliche elektrostatische Stabilisierung zumindest bei HDA-PEG 1500 erfolgt (Abb. 6.2). Die geringere Salzstabilität bei höheren Polymerkonzentrationen (z.B. 40 g/l) ist auf den zunehmenden Einfluß der Verarmungsdestabilisierung zurückzuführen.

Während THA-PEG 35000 sich wie die TMA-PEGs verhält (Abb. 5.135), zeigen die THA-PEG 20000haltigen Dispersionen eine ungewöhnlich hohe Salzstabilität (Abb. 5.134). Dieser Befund könnte mit der relativ hohen adsorbierten Polymermenge (Tab. 3.1) im Gegensatz zu TMA-PEG 20000 interpretiert werden. Die Dicke der adsorbierten Polymerschicht ist in diesem Fall dicker. Die Salzstabilität nimmt sowohl bei THA-PEG 4000 wie auch für THA-PEG 20000 mit zunehmendem Polymergehalt ab („depletion effects“).

Mit S-PEG 20000 und 35000 werden die Dispersionen noch weniger stabilisiert als mit den TMA-PEGs gleicher Molmasse (Abb. 5.136 und 5.137). Die Dicke der adsorbierten Schicht (Abb. 3.6) und die damit verbundene sterische Stabilisierung mit diesen Polymeren ist wesentlich geringer. Außerdem sind diese anionisch modifizierten PEGs bei weitem nicht so stark an die Tonmineraloberfläche gebunden

wie die kationischen PEGs. Daher ist eine Verdrängung der S-PEGs von der Oberfläche durch Natriumionen denkbar.

### **Salzeinfluß: Calciummontmorillonitdispersionen**

Calciummontmorillonitdispersionen verhalten sich mit TMA-PEG 35000, HDA-PEG 1500 und 4000 analog zu den Natriummontmorillonitdispersionen. Während mit TMA-PEG 35000 eine geringe sterische Stabilisierung erfolgt, tritt unter dem Einfluß von HDA-PEG 1500 auch die elektrostatische Stabilisierung auf (Abb. 6.6). TMA-PEG 35000haltige Calciummontmorillonitdispersionen sind um so stabiler, je mehr Polymer zugegen ist (Abb. 5.138).

Für die beiden kurz-kettigen HDA-PEGs ist wieder das Gegenteil der Fall. Hier sinkt die Salzstabilität mit steigender Polymerkonzentration. Betrachtet man die hohe adsorbierte Menge (Tab. 3.2) und die Schichtabstände (Tab. 4.1) der HDA-PEG 1500 und 4000haltigen Proben, kann die Annahme getroffen werden, daß diese HDA-PEGs in die Schichten zwischen die Calciummontmorillonittactoide eindringen und diese trennen. Diese Aussage läßt sich auch optisch belegen: Calciummontmorillonitdispersionen, die diese Polymere enthalten, neigen nicht so stark zur Sedimentation wie die Calciummontmorillonitdispersionen ohne Polymerzusatz.

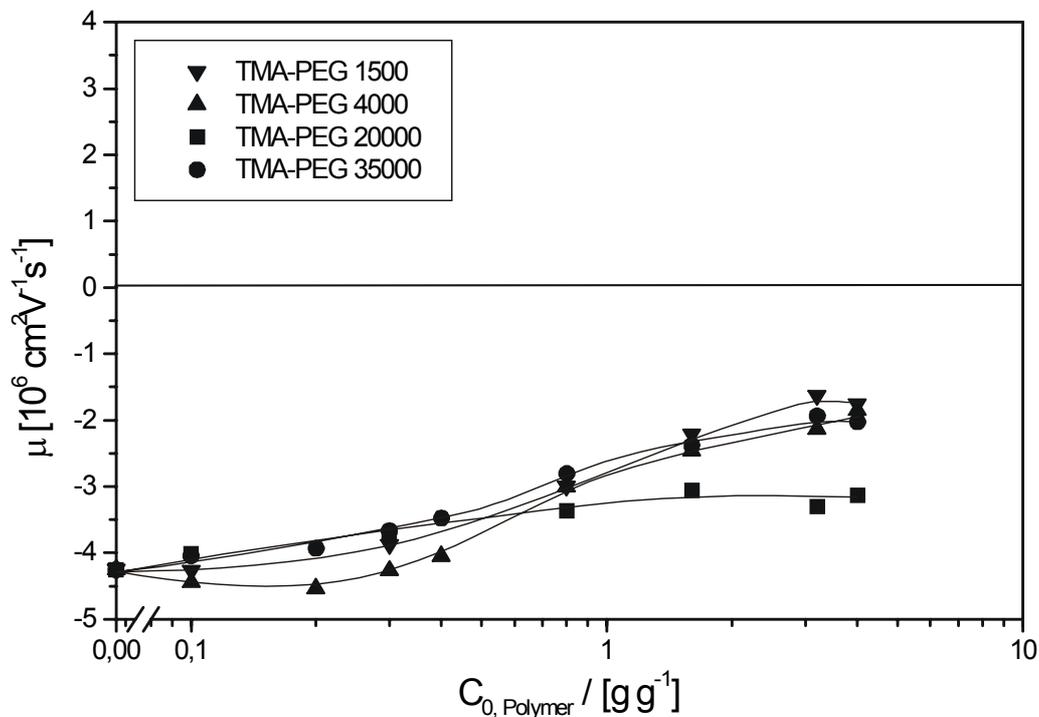
THA-PEGhaltige Dispersionen (Abb. 5.141 bis 5.143) haben ebenfalls die gleichen Eigenschaften wie die Natriummontmorillonitdispersionen. Auch diese Polymere dringen zwischen die Calciummontmorillonitschichten und bewirken eine zumindest teilweise Delamination.

## 6 Elektrophoretische Mobilität

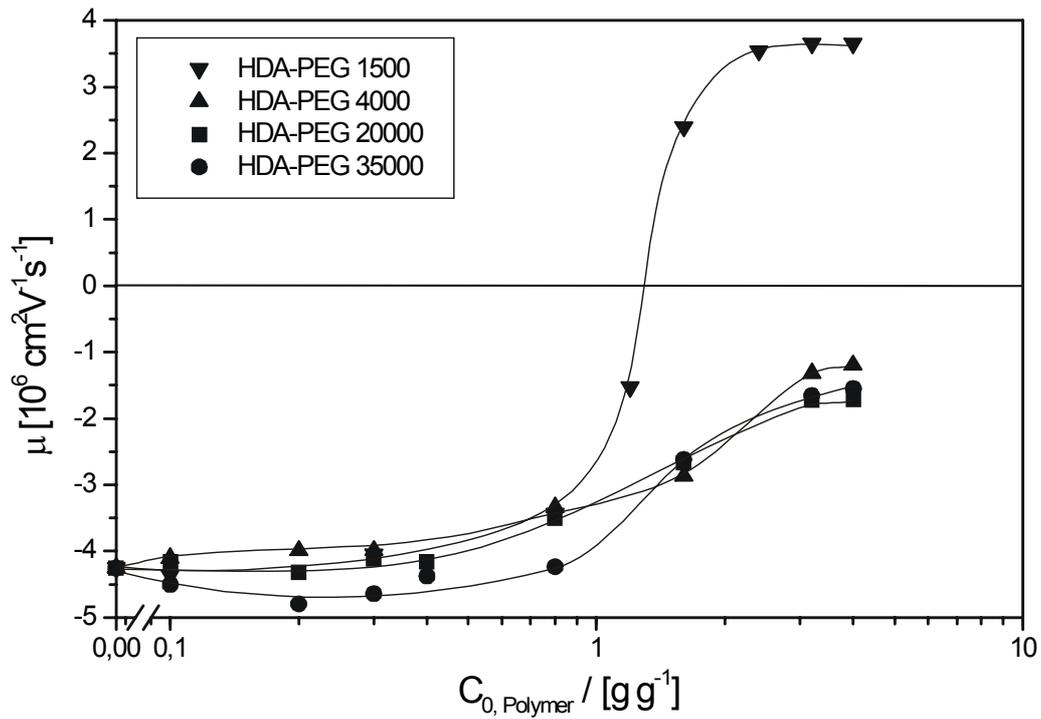
Elektrolyte können sich sehr unterschiedlich auf die elektrophoretische Mobilität von Montmorillonitdispersionen auswirken. Die Mobilität kann, wie von der DLVO-Theorie gefordert, bei steigendem Elektrolytgehalt bis zum isoelektrischen Punkt abnehmen, da bei höherer Ionenstärke das Potential steiler abfällt. Tenside laden Montmorillonitdispersionen um, so daß der isoelektrische Punkt überschritten wird. In wenigen Fällen bleibt die Mobilität konstant bei steigendem Elektrolytgehalt (PENNER 1998). Diese unterschiedlichen Phänomene treten auch in der Gegenwart von Polymeren auf (z.B. DURAND-PIANA et al. 1987, BOTTERO et al. 1988, MOSQUET et al. 1999).

### 6.1 Ergebnisse

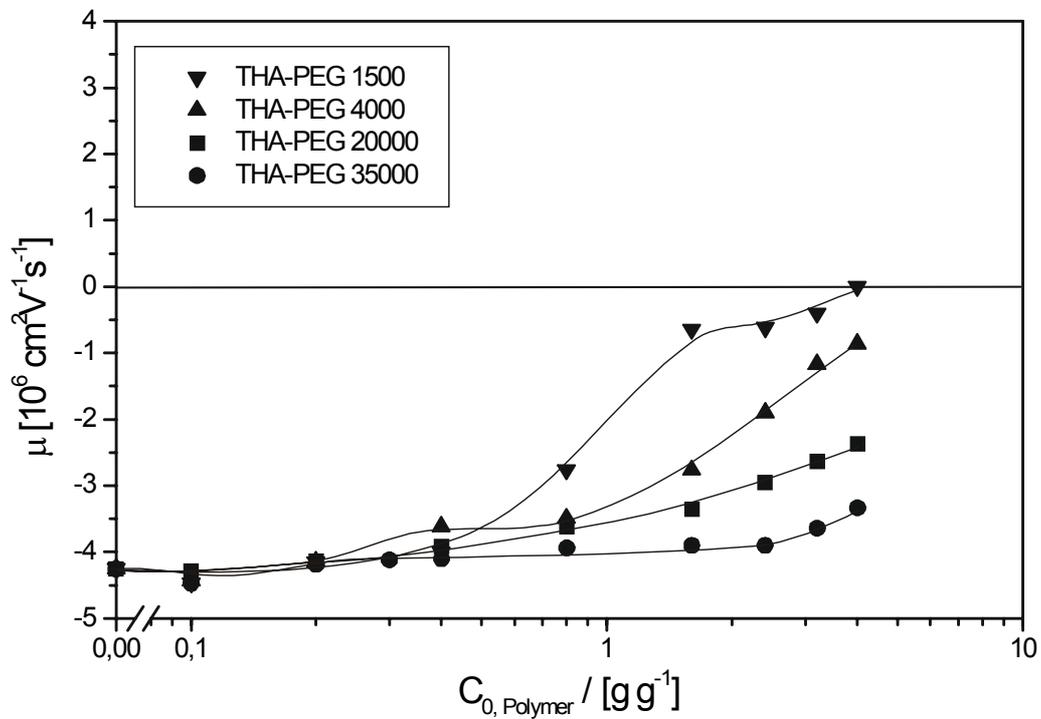
#### 6.1.1 Natriummontmorillonitdispersionen und modifiziertes PEG



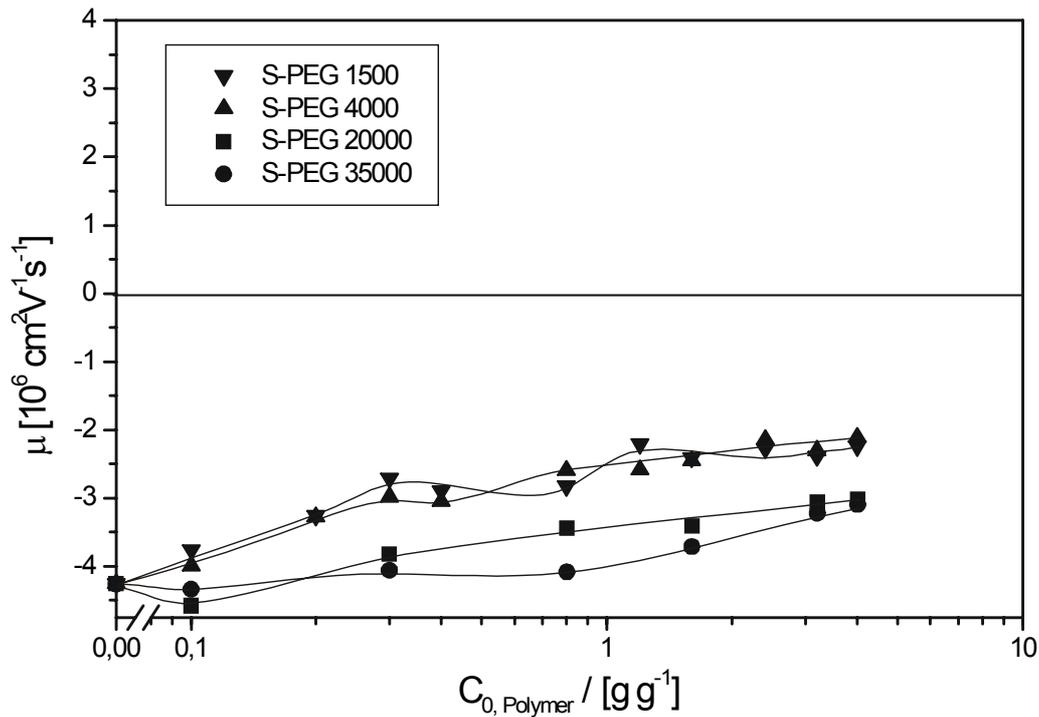
**Abb. 6.1** Elektrophoretische Mobilität: Natriummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$



**Abb. 6.2** Elektrophoretische Mobilität: Natriummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$



**Abb. 6.3** Elektrophoretische Mobilität: Natriummontmorillonitdispersionen und THA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$



**Abb. 6.4** Elektrophoretische Mobilität: Natriummontmorillonitdispersionen und S-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$

Die Mobilitäten der Natriummontmorillonitdispersionen nehmen mit steigender TMA-PEG – Konzentration stetig zu. Für TMA-PEG 1500, 4000 und 35000 werden in etwa die gleichen Endwerte bei den höchsten Polymerkonzentrationen gemessen. Die Mobilität der TMA-PEG 20000haltigen Dispersion liegt bei höheren Polymergehalten tiefer als die der anderen TMA-PEGs. Mit HDA-PEG 1500 werden die Dispersionen ab einer Polymerkonzentration von ca. 1.3 g/g umgeladen. Bei den drei anderen HDA-PEGs bleiben die Mobilitäten weiterhin negativ. Sie steigen zwar stärker an als mit TMA-PEG, liegen aber unterhalb des isoelektrischen Punktes. Bei den THA-PEGhaltigen Dispersionen ist eine deutliche Abhängigkeit der Mobilitäten von der Molmasse der PEGs erkennbar. Je höher die Molmasse der THA-PEGs, desto geringer ist die Auswirkung auf die Mobilität. Der Ladungsnullpunkt wird mit THA-PEG 1500 erreicht. Durch die S-PEGs ergibt sich wieder ein gleichförmiger Anstieg der Mobilitäten bei zunehmendem Polymergehalt. Dabei liegen die Endwerte der kurz-kettigen S-PEGs höher als die der langkettigen Polymere.

6.1.2 Calciummontmorillonitdispersionen und modifiziertes PEG

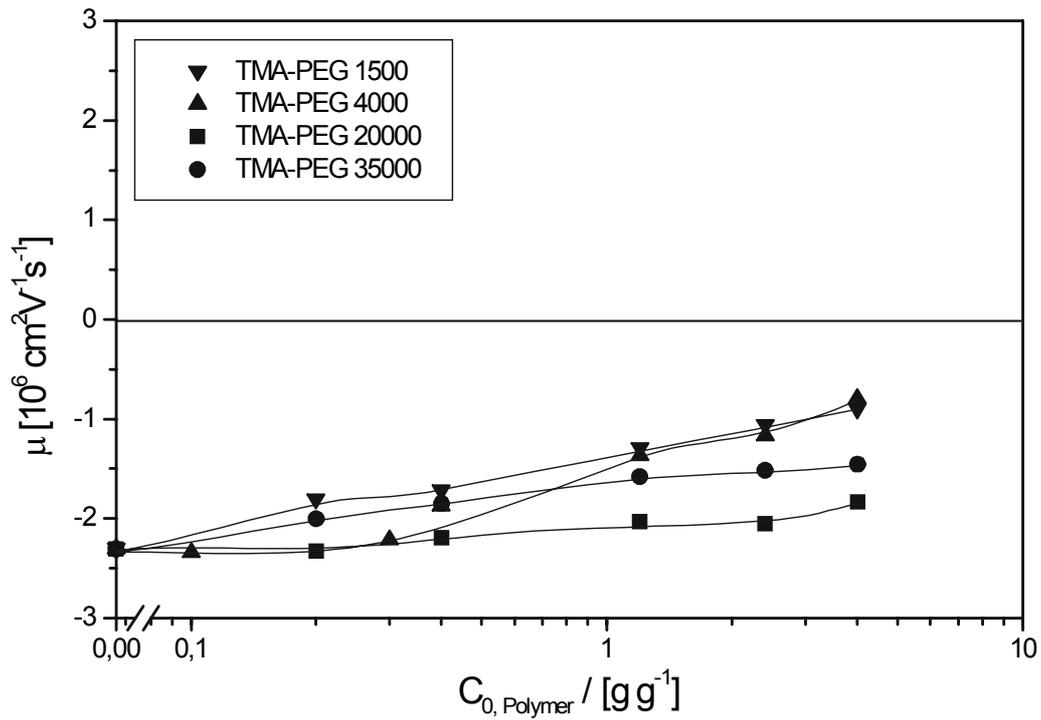


Abb. 6.5 Elektrophoretische Mobilität: Calciummontmorillonitdispersionen und TMA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$

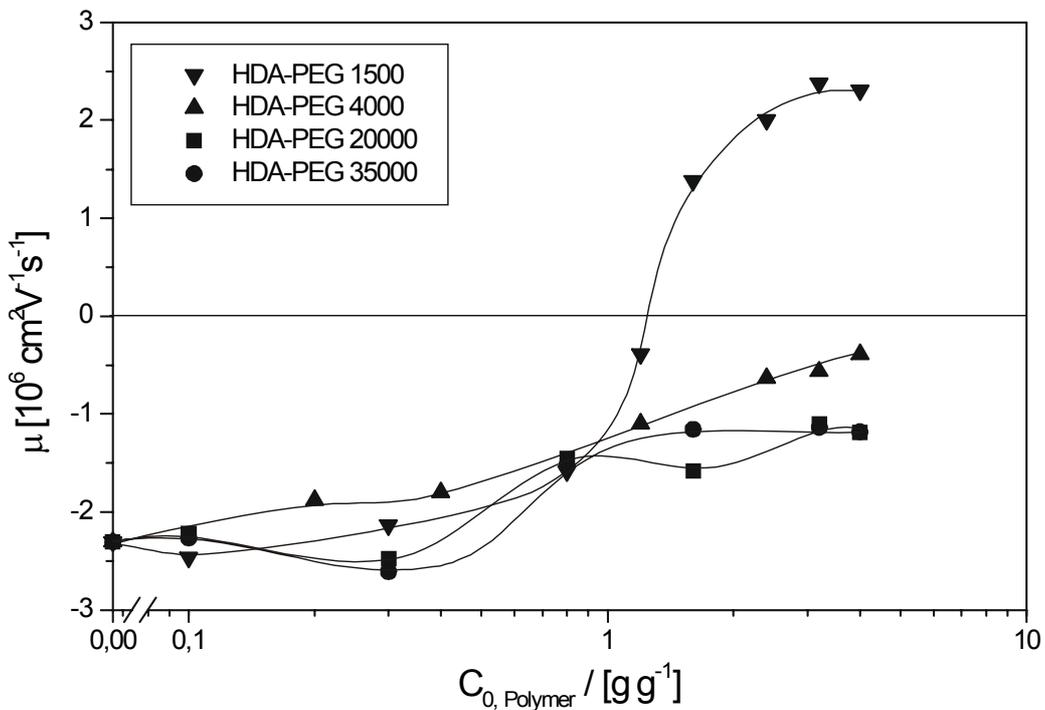
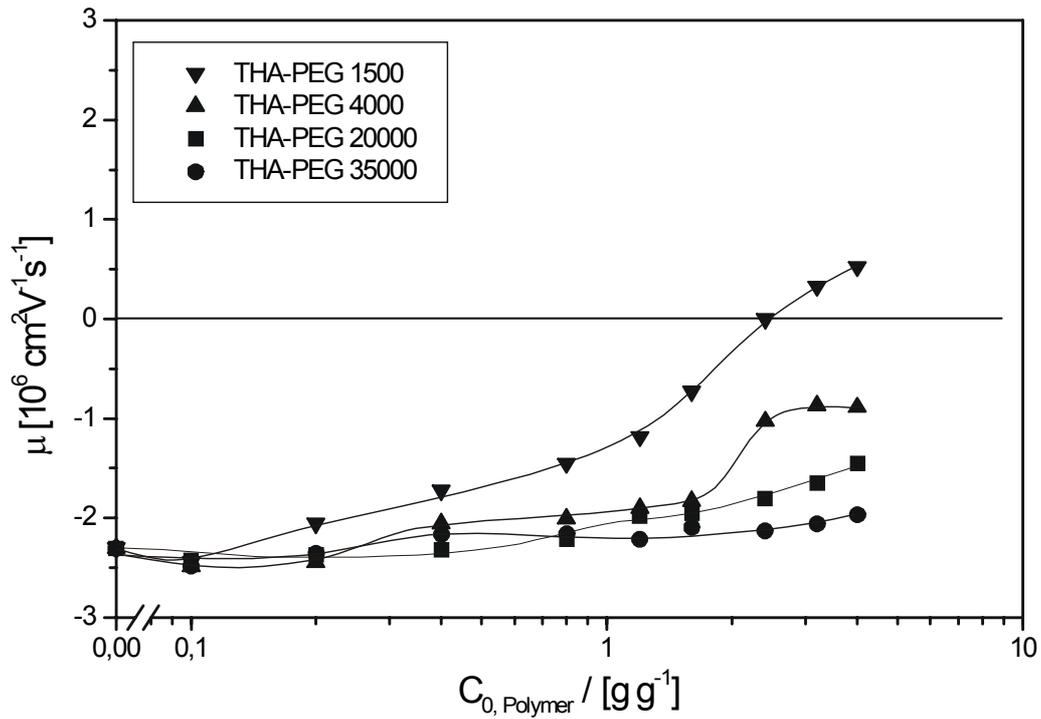
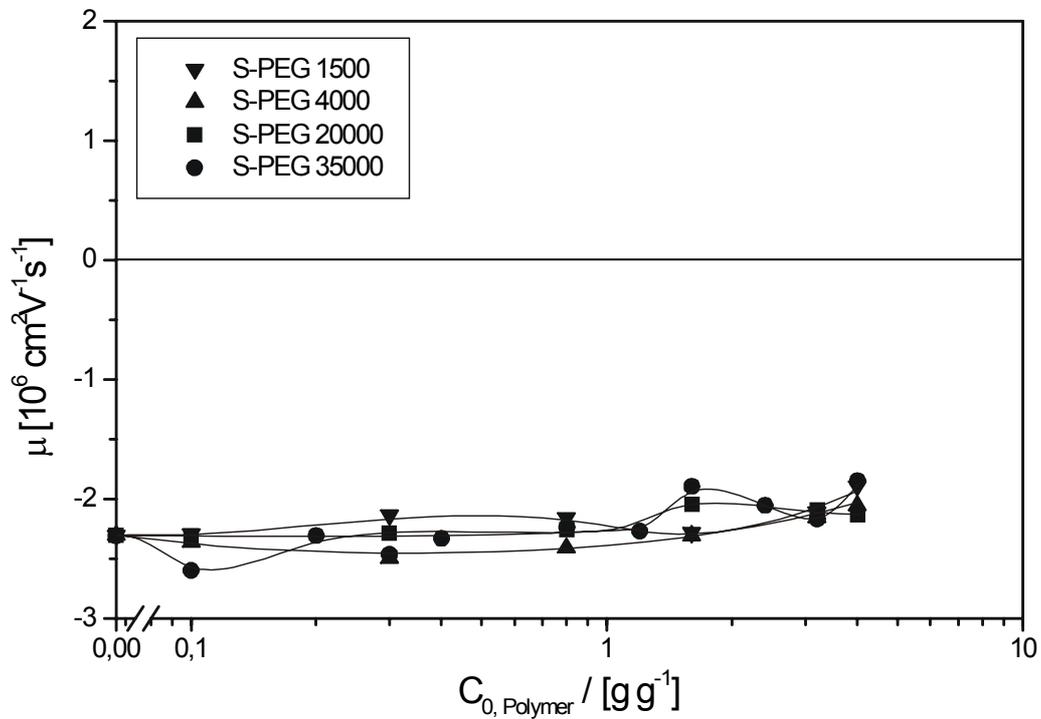


Abb. 6.6 Elektrophoretische Mobilität: Calciummontmorillonitdispersionen und HDA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$



**Abb. 6.7** Elektrophoretische Mobilität: Calciummontmorillonitdispersionen und THA-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$



**Abb. 6.8** Elektrophoretische Mobilität: Calciummontmorillonitdispersionen und S-PEG als Funktion der zugesetzten Polymermenge  $c_0$

Bei den Calciummontmorillonitdispersionen tritt für die unterschiedlichen Polymere – die S-PEGs einmal ausgenommen - eine deutliche Molmassenabhängigkeit der Mobilitäten auf. Dabei zeigen Dispersionen, die kurzkettige PEGs enthalten, deutlich höhere Mobilitäten als Dispersionen mit langkettigen PEGs. HDA-PEG 1500 lädt die Dispersionen ebenfalls ab einer Polymerkonzentration von ca. 1.3 g/g um. Mit THA-PEG 1500 erfolgt auch eine Umladung, allerdings erst bei höheren Polymergehalten. Mit den S-PEGs werden die Mobilitäten bei steigender Polymerkonzentration nicht signifikant verändert.

## 6.2 Diskussion

Mit den kurzkettigen TMA-PEGs verringern sich die Mobilitäten sowohl der Natriummontmorillonit- als auch der Calciummontmorillonitdispersionen stärker als mit den langkettigen TMA-PEGs (Abb. 6.1 und 6.5). Hier spielt sicherlich die zunehmende Kompensation der negativen Oberflächenladung durch die kationischen Trimethylammonium - Gruppen eine Rolle. Dagegen ändern sich die Mobilitäten in Gegenwart der anionischen S-PEGs kaum (Abb. 6.4 und 6.8). Diese nur geringen Mobilitätsänderungen können sich durch den steigenden Natriumionengehalt ergeben. Andererseits bewirkt die Polymeradsorption eine Vergrößerung der Partikel, wodurch die Mobilitäten ebenfalls abfallen (BOTTERO et al. 1988).

Die THA-PEGhaltigen Dispersionen sind in ihrer Mobilität sehr stark von der Molmasse der zugesetzten Polymere abhängig (Abb. 6.3 und 6.7). Auch hier spielt die zunehmende Kompensation der Oberflächenladungen eine Rolle, die für die kurzkettigen THA-PEGs besonders ausgeprägt ist. Mit THA-PEG 1500 wird beim Natriummontmorillonit der isoelektrische Punkt erreicht, während die Calciummontmorillonitdispersionen sogar umgeladen werden.

Eine deutlich Umladung wird auch mit HDA-PEG 1500 (Abb. 6.2 und 6.6) gemessen. Eine Umladung tritt immer dann auf, wenn Moleküle adsorbiert werden, die zur Selbstassoziation neigen (PENNER 1998). Dies ist beim HDA-PEG 1500 eindeutig der Fall, da diese Moleküle lange, unpolare Reste tragen. Etwas verwunderlich erscheint, daß die Dispersionen, denen HDA-PEG 4000 zugesetzt wurden, scheinbar keine Umladung erfahren. Allerdings muß in Betracht gezogen werden, daß Moleküle bei dem starken Verdünnen (hundertfach!) der Proben vor der Messung desorbieren.

Gerade bei den HDA-PEGs, wo sicherlich Moleküle nur durch hydrophobe Wechselwirkungen mit direkt an der Partikeloberfläche gebundenen Polymeren eingehen, ist dies zu erwarten. Diese Möglichkeit der Desorption besteht immer dann, wenn Moleküle nicht direkt auf der Oberfläche des Montmorillonits gebunden sind (PENNER 1998). Eine weitere Möglichkeit, wäre die Adsorption der HDA-PEGs in Form von Mizellen. Durch das starke Verdünnen wird die CMC unterschritten, und die Polymere können von der Oberfläche desorbieren.

## 7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß von kationisch bzw. anionisch modifizierten Polyethylenglycolen auf die Stabilität von Montmorillonitdispersionen untersucht. Hierfür wurde ein bayerischer Calciumbentonit nach TRIBUTH und LAGALY (1986a, 1986b) gereinigt und in die Natriumform überführt. Ein Teil des so erhaltenen Natriummontmorillonits wurde durch Ionenaustausch zurück in die Calciumform verwandelt. Die PEGs wurden durch den Austausch der beiden endständigen Hydroxylgruppen gegen Trimethylammonium- (TMA-PEG), Hexadecyl dimethyl-ammonium- (HDA-PEG), Trimethylammonium hexyldimethylammonium- (THA-PEG) bzw. Sulfonatgruppen (S-PEG) modifiziert.

Die Adsorptionsisothermen, welche alle vom high-affinity Typ sind, zeigen bei modifizierten PEGs gleicher Sorte, daß die kurzkettigen Polymere in einer deutlich höheren Menge als die langkettigen Polymere gebunden werden. Außerdem nimmt die maximal adsorbierte Menge in der Reihenfolge HDA-PEG > THA-PEG > TMA-PEG > S-PEG ab. Die Polymere, die zur Selbstassoziation neigen (HDA-PEG, THA-PEG), werden in einem besonders hohen Maße adsorbiert. Die Kationenaustauschisothermen weisen darauf hin, daß die kationischen Polymere sowohl am Calciummontmorillonit als auch am Natriummontmorillonit durch Kationenaustausch gebunden werden. Für die Adsorption der anionischen S-PEGs spielen hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen eine Rolle.

Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen bei lufttrockenen Natriummontmorillonit-Polymer-Komplexen bei geringen Polymermengen die Ausbildung einer Polymermonoschicht zwischen den Silicatschichten. Die Polymere liegen dabei in einer Zickzack-Konformation auf der Silicatoberfläche. Bei größeren Polymermengen kann nicht sicher unterschieden werden, ob sich eine Polymerdoppelschicht in Zickzack Konformation oder aber eine Polymerhelix im Zwischenschichtraum bildet. Die Röntgendiffraktogramme mit verbreiterten Reflexen lassen vermuten, daß der Schichtzwischenraum beim Calciummontmorillonit nicht so gut für die längerkettigen PEGs zugänglich ist. Dies gilt auch für THA-PEG 1500 mit Natrium- sowie Calciummontmorillonit.

Einige der modifizierten PEGs wirken in Natriummontmorillonitdispersionen überhaupt nicht (TMA-PEG, THA-PEG und S-PEG mit der Molmasse 35000 und S-PEG 20000) bzw. nur bei hohen Polymerkonzentrationen (TMA-PEG 20000, THA-PEG 4000 und 20000, S-PEG 4000) destabilisierend. Besonders stark koagulierend wirken TMA-PEG 1500 und 4000, THA-PEG 1500 und S-PEG 1500. Mit diesen Polymeren, bilden die Dispersionen schon ab 1 % Feststoffgehalt besonders steife Gele. Die höchsten Fließgrenzen, Hystereseflächen und elastische Komplianzen aller gemessenen Proben werden bei den THA-PEG 1500haltigen Dispersionen gefunden. Während HDA-PEG 20000 und 35000 die Natriummontmorillonitdispersionen durch Verbrückungsflockung destabilisieren, werden HDA-PEG 1500 und 4000haltige Dispersionen ab einem bestimmten Polymergehalt wieder restabilisiert.

Auf Calciummontmorillonitdispersionen wirken alle Polymere koagulierend. Dabei werden mit TMA-PEG 1500, THA-PEG 1500 und S-PEG 1500 wieder sehr steife Gele, auch schon bei 1 % Feststoffgehalt, formiert. Beim Calciummontmorillonit ist die Verbrückungsflockung durch alle Polymere ausgeprägt. Dispersionen, denen TMA-PEG 35000, HDA-PEG 1500 und 4000, und THA-PEG mit Molmassen von 4000, 20000 und 35000 zugesetzt wird, zeigen bei höheren Polymergehalten eine Restabilisierung.

Aufgrund der rheologischen Ergebnisse können Zustandsdiagramme für die einzelnen Polymer-Montmorillonit Systeme aufgestellt werden. In diesen Zustandsdiagrammen lassen sich stabile Dispersionen in Sole und repulsive Gele einteilen, während bei koagulierten Proben zwischen Flocken und attraktiven Gelen unterschieden werden kann.

Aus den Phasendiagrammen kann entnommen werden, welche der Polymere mit den Montmorillonitdispersionen stabile Dispersionen bilden. Diese Dispersionen wurden auf ihre Stabilität gegenüber Natriumionenzusatz überprüft. Dabei zeigen Natriummontmorillonitdispersionen, die TMA-PEG 20000 und 35000, THA-PEG 4000 und 35000 bzw. S-PEG 20000 und 35000 enthalten, nur eine geringe Salzstabilität. THA-PEG 20000haltige Dispersionen besitzen durch die bessere sterische Stabilisierung eine deutlich höhere Salzstabilität. Mit HDA-PEG 1500 und 4000 tritt bei mittleren Polymerkonzentrationen eine sehr hohe Unempfindlichkeit gegenüber Natriumionenzugabe auf. Hier wird die sterische durch die elektrostatische Stabilisierung infolge der Umladung der dispergierten Teilchen verstärkt.

Auch Calciummontmorillonitdispersionen lassen sich durch bestimmte modifizierte PEGs stabilisieren. Während TMA-PEG 35000, THA-PEG 4000 und 35000 wieder nur gering stabilisierend wirken, verfügen THA-PEG 20000, HDA-PEG 1500 und 4000haltige Dispersionen wieder über eine ausgesprochen hohe Salzstabilität von bis zu 1000 mmol/l.

Die Messung der elektrophoretischen Mobilitäten zeigt, daß einzig HDA-PEG 1500 und THA-PEG 1500 die Montmorillonitteilchen umladen. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß bei der Verdünnung der Proben nicht stark genug adsorbierte Polymere von der Partikeloberfläche desorbieren und so bei der Messung nicht erfaßt werden.

Die vorliegenden Messungen zeigen, daß die Eigenschaften der polymerhaltigen Dispersionen nicht nur durch die Molmassen der zugesetzten Polymere begründet sind, sondern sehr stark von der Art der geladenen Kopfgruppe abhängen. Die Fließeigenschaften der Montmorillonitdispersionen mit THA-PEG 20000, HDA-PEG 1500 und 4000 sind sicherlich überall dort von praktischem Interesse, wo eine hohe Stabilität gegenüber Salzen gefordert ist. Außerdem lassen sich besonders steife Calciummontmorillonitdispersionen schon bei sehr geringen Feststoffgehalten herstellen, was durch einfache Elektrolytzugabe nicht gelingt.

## 8 Literaturverzeichnis

ABEND S, BONNEKE N, GUTSCHNER U, LAGALY G (1998) Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides, *Coll. Polym. Sci.* **276**, 730-737.

ABEND S (1999) Die Aggregation von Tonmineralen und ihr Einfluß auf feststoffstabilisierte Emulsionen, *Dissertation*, Universität Kiel.

ABEND S, LAGALY G (2000) Sol-gel transitions of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.* **16**, 201-227.

AMMANN L (2000) Aufbereitung und Charakterisierung von Bentoniten, *Diplomarbeit*, Universität Kiel.

AMMANN L (2002) Persönliche Mitteilung.

ARANDA P, RUIZ-HITZKY E (1992) Poly (ethylene oxide) – silicate intercalation materials, *Chem. Mater.* **4**, 1395-1403.

ARANDA P, GALVAN JC, CASAL B, RUIZ-HITZKY E (1992) Ionic conductivity in layer silicates controlled by intercalation of macrocyclic and polymeric oxyethylene compounds, *Electrochimica Acta* **37**, 1573-1577.

ARANDA P, RUIZ-HITZKY E (1999) Poly (ethylene oxide) /  $\text{NH}_4^+$  - smectite nanocomposites, *Appl. Clay Sci.* **15**, 119-135.

BARNES HA, HUTTON JF, WALTERS K (1989) An Introduction to Rheology, Rheology Series Bd. 3, *Elsevier*, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo.

BERARDELLI ML, BIONDI C, DE ROSSI M, FONSECA G, GIOMINI M (1972) Polymethonium-silver iodide compounds as high-conductivity solid electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **119**(1), 114-120.

BILLINGHAM J, BREEN C, YARWOOD J (1997) Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an in situ study using ATR-FTIR, *Vibrational Spectroscopy* **14**, 19-34.

BOTTERO JY, BRUANT M, CASES JM, CANET D, FIESSINGER F (1988) Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: Relation between adsorption,  $\zeta$  potential, turbidity, enthalpy of adsorption data and  $^{13}\text{C}$ -NMR in aqueous solution, *J. Colloid Interf. Sci.* **124** (2), 515-527.

BRANDENBURG U, LAGALY G (1989) Rheological properties of sodium montmorillonite dispersions, *Appl. Clay Sci.* **3**, 263-279.

BREEN C, THOMPSON G, WEBB M (1999) Preparation, thermal stability and decomposition routes of clay Triton-X 100 composites, *J. Mater. Chem.* **9**, 3159-3165.

BÜCKMANN AF, MORR M, JOHANSSON G (1981) Functionalization of poly (ethylene glycol) and monomethoxy-poly (ethylene glycol), *Makromol. Chem.* **182**, 1379-1384.

BUJDÁK J, HACKETT E, GIANNELIS EP (2000) Effect of layer charge on the intercalation of poly (ethylene oxide) in layered silicates: implications on nanocomposite polymer electrolytes, *Chem. Mater.* **12**, 2168-2174.

BURCHILL S, HALL PL, HARRISON R, HAYES MHB, LANGFORD JI, LIVINGSTON WR, SMEDLEY RJ, ROSS DK, TUCK JJ (1983) Smectite-Polymer interactions in aqueous systems, *Clay Miner.* **18**, 373-397.

CABANE B, WONG K, LINDNER P, LAFUMA F (1997) Shear induced gelation of colloidal dispersions, *J. Rheol.* **41**, 531-547.

CALLAGHAN IC, OTTEWILL RH (1974) Interparticle forces in montmorillonite gels, *Disc. Faraday Soc.* **57**, 110-118.

CHEN JS, CUSHMAN JH, LOW PF (1990) Rheological behavior of Na-montmorillonite suspensions at low electrolyte concentration, *Clays Clay Miner.* **38**, 57-62.

CHENU C, JAUNET AM (1990) Modifications de l'organisation texturale d'une montmorillonite calcique liées à l'adsorption d'un polysaccharide, *C. R. Acad. Sci. Paris 310 Série II*, 975-980.

DAU J (1996) Einfluß modifizierter Polyethylenglycole auf kolloidale Montmorillonitdispersionen, Dissertation, Universität Kiel.

DAU J, LAGALY G (1998) Surface modification of bentonites, II. Modification of montmorillonite with cationic poly(ethylene oxides), *Croatica Chemica Acta* **71** (4), 983-1004.

DUBIN PL, GRUBER JH, LIULIN X, ZHANG H (1992) The effect of cations on the interaction between dodecylsulfate micelles and poly(ethyleneoxides), *J. Coll. Interf. Sci.* **148**, 35-41.

DURAND-PIANA G, LAFUMA F, AUDEBERT R (1987) Flocculation and adsorption properties of cationic polyelectrolytes toward Na-montmorillonite dilute suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* **119** (2), 474-480.

EWALD W (1993) Die Porosität der n-Alkylammoniummontmorillonite, *Diplomarbeit*, Universität Kiel.

FITZSIMMONS RF, POSNER AM, QUIRK JP (1970) Electron microscopic and kinetic study of the flocculation of calcium montmorillonite, *Israel J. Chem.* **8**, 301-314.

FRIEND JP, HUNTER RJ (1971) Plastic flow behavior of coagulated suspensions treated as a reptations phenomenon, *J. Colloid Interf. Sci.* **37**, 548-556.

FULLER LG, GOH TB, OSCARSON DW, BILIADERIS CG (1995) Flocculation and coagulation of Ca- and Mg-saturated montmorillonite in the presence of a neutral polysaccharide, *Clays Clay Miner.* **43**, 533-539.

GILES CH, MACEWAN TH, NAKHWA SN, SMITH D (1960) Studies in Adsorption, Part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

GOETZ PJ, PENNIMAN JG (1976) A new technique for electrophoretic measurements, *Am. Lab. No 10*.

GREENLAND DJ (1963) Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite, *J. Colloid. Sci.* **18**, 647-664.

GÜVEN N (1992) Molecular aspects of clay-water interactions, in: GÜVEN N, POLLASTRO RM (ED), CMS workshop lectures, Vol 4, *The Clay Minerals Society*, Boulder, Colorado.

HARRIS DJ, BONAGAMBA TJ, SCHMIDT-ROHR K (1999) Conformation of poly (ethylene oxide) intercalated in clay and MoS<sub>2</sub> studied by Two-Dimensional Double-Quantum NMR, *Macromolecules* **32**, 6718-6724.

HEATH D, TADROS TH F (1983) Influence of pH, electrolyte and poly(vinyl alcohol) addition on the rheological characteristics of aqueous dispersions of sodium montmorillonite, *J. Colloid Interf. Sci.* **93**, 307-319.

HOFMANN U, HAUSDORF A (1952) Neue Erkenntnisse auf dem Gebiet der Thixotropie, insbesondere bei tonhaltigen Gelen, *Kolloid Z. Z. Polymere* **125**, 86-99.

HOFMANN A, FAHN R, WEISS A (1957) Thixotropie bei Kaolinit und interkristalline Quellung bei Montmorillonit, *Kolloid Z. Z. Polymere* **151**, 97.

JANEX ML, CHAPLAIN V, COUNORD JL, AUDEBERT R (1997) Influence of adsorbed polymers on the removal of mineral particles from a planar surface, *Coll. Polym. Sci.* **275**, 352-363.

JOHANSSON G (1970) Studies on aqueous dextran poly (ethylene glycol) two phase systems containing charged poly (ethylene glycol), I. Partition of albumins, *Biochim. Biophys. Acta* **222**, 381-389.

KASPERSKI KL, HEPLER CH T, HEPLER LG (1986) Viscosities of dilute aqueous suspensions of montmorillonite and kaolinite clays, *Can. J. Chem.* **64**, 1919-1924.

KILLMANN E, ADOLPH H (1995) Flocculation of colloidal silica under the influence of PEO adsorption, *Coll. Polym. Sci.* **273**, 1071-1079.

KJELLANDER R, MARCELJA S, QUIRK JP (1988) Attractive double-layer interactions between calcium clay particles, *J. Colloid Interf. Sci.* **126**, 194-211.

KUPPA V, MANIAS E (2001) Computer simulation of  $\text{Li}^+$  / Poly (ethylene oxide) in nanometer confinements, *Polymeric Materials: Science & Engineering* **85**, 556-557.

KULICKE WM (Hrsg.) (1986) Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, *Hüthig und Wepf*, Basel, Heidelberg, New York.

LAGALY G, WEISS A (1971) Anordnung und Orientierung kationischer Tenside auf ebenen Silicatoberflächen. IV. Anordnung von n-Alkylammoniumionen auf niedrig geladenen Silicatschichten, *Kolloid Z. Z. Polymere* **243**, 48-55.

LAGALY G (1986) Colloids, *Ullmann A7, Verlag Chemie*, Weinheim.

LAGALY G (1986a) in KULICKE WM (Hrsg.) Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, *Hüthig und Wepf*, Basel, Heidelberg, New York.

LAGALY (1989) Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Appl. Clay Sci.* **4**, 105-123.

LAGALY G, KÖSTER HM (1993) in JASMUND K, LAGALY G (Hrsg.) Tonminerale und Tone, *Steinkopff Verlag*, Darmstadt.

LAGALY G (1993) in JASMUND K, LAGALY G (Hrsg.) Tonminerale und Tone, *Steinkopff Verlag*, Darmstadt.

LAGALY G, SCHULZ O, ZIMEHL R (1997) Dispersionen und Emulsionen, *Steinkopff Verlag*, Darmstadt.

LENT B VAN, ISRAELS R, SCHEUTJENS JMHM, FLEER GJ (1990) Interactions between hairy surfaces and the effect of free polymer, *J. Colloid Interf. Sci.* **137**, 380.

LEVY R, FRANCIS CW (1975) Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite, *J. Coll. Interf. Sci.* **50**, 442-450.

LIN JJ, CHENG IJ, WANG R, LEE RJ (2001) Tailoring basal spacings of montmorillonite by poly (oxyalkylene) diamine intercalation, *Macromolecules* **34**, 8832-8834.

LIU SF, LAFUMA F, AUDEBERT R (1994) Rheological behavior of moderately concentrated silica suspensions in the presence of adsorbed poly (ethylene oxide), *Coll. Polym. Sci.* **272**, 196-203.

MANNE S (1997) Visualizing self-assembly: Force microscopy of ionic surfactant aggregates at solid-liquid interfaces, *Progr. Coll. Polym. Sci.* **103**, 226-233.

MEIER LP, KAHR G (1999) Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine, *Clays Clay Miner.* **47**, 386-388.

MEZGER T (2000) Das Rheologie-Handbuch, *Vincentz Verlag*, Hannover.

MOSQUET M, CHEVALIER Y, LE PERCHEC P, GUICQUERO J-P (1997) Functional polyethylene oxides as dispersing agents, *New J. Chem.* **21**, 143-145.

MOSQUET M, CHEVALIER Y, LE PERCHEC P, FOISSY A, GUICQUERO J-P (1999) The mechanism of fluidization of concentrated calcium carbonate slurries by poly (oxyethylene) diphosphonates, *Coll. Polym. Sci.* **277**, 1162-1171.

MOURCHID A, DELVILLE A, LAMBARD J, LÉCOLIER E, LEVITZ P (1995) Phase diagramm of colloidal dispersions of anisotropic charged particles: Equilibrium properties, structure, and rheology of laponite suspensions, *Langmuir* **11**, 1942-1950.

MURRAY HH (1999) Clays for our future in: KODAMA H, MERMUT AR, TORRANCE JK (EDS) *Clays for our future Proc. 11<sup>th</sup> Int. Clay Conf.*, Ottawa, Canada, 1997 published by ICC97 Organizing Comitee, Ottawa, Canada, 1-11.

NAPPER DH (1983) Polymeric stabilisation of colloidal dispersions, in: OTTEWILL RH, ROWELL RL (ED), *Colloid Science, Vol. 3, Academic Press*, London.

OGATA N, KAWAKAGE S, OGIHARA T (1997) Poly (vinyl alcohol)-clay and poly (ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 573-581.

OLPHEN H VAN (1977) An introduction to clay colloid chemistry, 2<sup>nd</sup> Ed. *John Wiley & Sons*, New York, London, Sydney, Toronto.

OLPHEN H VAN (1992) Particle associations in clay suspensions and their rheological implications, in *CMS workshop lectures, Vol. 4, Clay-water interface and its rheological implications*, GÜVEN N, POLLASTRO RM (ED), *The Clay Minerals Society*, Boulder, Colorado, 191-210.

OSS CJ VAN, GIESE RF, COSTANZO PM (1990) DLVO and non-DLVO interactions in hectorite, *Clays Clay Miner.* **38**, 151-159.

OTSUBO Y, WATANABE K (1987) Effect of polymer bridging on the flow behavior of silica suspensions, *J. Coll. Interf. Sci.* **122**, 346-353.

PARFITT RL, GREENLAND DJ (1970a) The adsorption of Poly(ethylene glycol) on clay minerals, *Clay Miner.* **8**, 305-315.

PARFITT RL, GREENLAND DJ (1970b) The adsorption of polysaccharides by montmorillonite, *Solid Sci. Soc. Am. Proc.* **34**, 862-866.

PARFITT RL, GREENLAND DJ (1970c) Adsorption of water by montmorillonite – poly(ethylene glycol) adsorption products, *Clay Miner.* **8**, 317-324.

PARREIRA HC, LUKENBACH ER, LINDEMANN MKO (1979) Physical properties of solutions of Bis-quaternary ammonium bromides, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **56**, 1015-1021.

PENNER D (1994) Heterokoagulation von Montmorillonit- und Hydrotalkitdispersionen, Diplomarbeit, Universität Kiel.

PENNER D (1998) Das Aggregationsverhalten von Montmorillonitdispersionen unter dem Einfluß organischer und anorganischer Elektrolyte, *Dissertation*, Universität Kiel.

PERMIEN T, LAGALY G (1994a) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: I Flow behaviour of sodium-bentonite in water-alcohol, *Clay Miner.* **29**, 751-760.

PERMIEN T, LAGALY G (1994b) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: IV Sodium montmorillonite in the presence of acids, *Appl. Clay Sci.* **9**, 251-263.

PERMIEN T, LAGALY G (1994c) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: V Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants, *Clays Clay Miner.* **43**, 229-236.

PERMIEN T, LAGALY G (1995) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: II Flow behaviour of Wyoming bentonite in water-alcohol, *Clay Miner.* **29**, 761-766.

PERKEL R, ULLMAN R (1961) Adsorption of poly (dimethylsiloxanes) from solution, *J. Polym. Sci.* **54**, 127-148.

RAND B, PEKENC E, GOODWIN JW, SMITH RW (1980) Investigation into the existence of edge-face coagulated structures in Na-montmorillonite suspensions, *J. Chem. Soc. Faraday I* **76**, 225-235.

RUBIO J, KITCHENER JA (1976) The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica, *J. Coll. Interf. Sci.* **57**, 132-142.

RUIZ-HITZKY E, ARANDA P (1990) Polymer-Salt intercalation complexes in layer silicates, *Adv. Mater.* **2**, 545-547.

RUIZ-HITZKY E (1993) Conducting polymers intercalated in layered solids, *Adv. Mater.* **5**, 334-340.

RUIZ-HITZKY E, ARANDA P, CASAL B, GALVÁN JC (1995) Nanocomposite materials with controlled ion mobility, *Adv. Mater.* **7**, 180-185.

SCHEUTJENS JMHM, FLEER GJ (1979) Statistical theory of the adsorption of interacting chain molecules, I. Partition function, segment density distribution and adsorption isotherms, *J. Phys. Chem.* **83**, 1619-1635.

SCHMIDT CU (1993) Stabilisierung und Destabilisierung von Tonmineraldispersionen durch organische Stoffe, *Dissertation*, Universität Kiel.

SCHRAMM G (1995) Einführung in die Rheologie und Rheometrie, *Gebr. Haake GmbH*, Karlsruhe.

SCHRAMM LL, KWAK JCT (1982) Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspensions, *Clays Clay Miner.* **30**, 40-48.

SJÖBLOM J, SKODWIN T, HOLT F, NILSEN FP (1997) Colloid chemistry and modern instrumentation in offshore petroleum production and transport, *Colloids and surfaces A* **123/124**, 593-607.

SOHM R, TADROS TF (1989) Viscoelastic properties of sodium montmorillonite (Gel-white H) suspensions, *J. Coll. Interf. Sci.* **132**, 62-71.

TADOKORO H, CHATANI Y, YOSHIHARA T, TAHARA S, MURAHASHI S (1964) Structural studies on polyether,  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$ . II. Molecular structure of polyethylene oxid, *Macromol. Chem.* **73**, 109-127.

TAKAHASHI Y, TADOKORO H (1973) Structural studies of polyethers,  $[-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$  X. Crystal structure of poly (ethylene oxide), *Macromolecules* **6**, 672-675.

THENG BKG (1979) Formation and properties of clay-polymer complexes, in: *Development in soil science Bd.9, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.*

THENG BKG (1982) Clay-polymer interactions: Summary and perspectives, *Clays Clay Miner.* **30**, 1-10.

TOMBÁ CZ E, BALÁ ZS J, LAKATOS J, SZÁ NTÓ F (1989) Influence of the exchangeable cations on stability and rheological properties of montmorillonite suspensions, *Coll. Polym. Sci.* **267**, 1016-1025.

TRIBUTH H, LAGALY G (1986a) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen I. Aufbereitung der Proben im Labor, *GIT Fachz. Lab.* **30**, 524-529.

TRIBUTH H, LAGALY G (1986b) Aufbereitung und Identifizierung von Boden- und Lagerstättentonen II. Korngrößenanalyse und Gewinnung von Tonsubfraktionen, *GIT Fachz. Lab.* **30**, 771-776.

VAIA RA, VASUDEVAN S, KRAWIEC W, SCANLON LG, GIANNELIS EP (1995) New polymer electrolyte nanocomposites; melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates, *Adv. Mater.* **7**, 154-156.

VAIA RA, SAUER BB, OLIVER KT, GIANNELIS EP (1997) Relaxation of confined chains in polymer nanocomposites: glass transition properties of poly (ethylene oxide) intercalated in montmorillonite, *J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys.* **35**, 59-67.

VALI H, BACHMANN L (1988) Ultrastructure and flow behavior of colloidal smectite dispersions, *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 278-291.

VINCENT B (1974) The effect of adsorbed polymers on dispersion stability, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **4**, 193-277.

VOLPERT E, SELB J, CANDAU F, GREEN N, ARGILLIER JF, AUDIBERT A (1998) Adsorption of hydrophobically associating polyacrylamides on clay, *Langmuir* **14**, 1870-1979.

WHALLEY WR, MULLINS CE (1991) Effect of the saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions, *Clay Miner.* **26**, 11-17.

WU J, LERNER MM (1993) Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na-montmorillonite and polyethers, *Chem. Mater.* **5**, 835-838.

ZAMAN AA (2000) Effect of polyethylene oxide on the viscosity of dispersions of charged silica particles: interplay between rheology, adsorption, and surface charge, *Coll. Polym. Sci.* **278**, 1187-1197.

ZHAO X, URANO K, OGASAWARA S (1989) Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solution on montmorillonite clays, *Colloid Polym. Sci.* **267**, 899-906.

ZIESMER S (1999) Stabilität kolloidaler Montmorillonitdispersionen in Gegenwart von kationischen Polyethylenglycolen, *Diplomarbeit*, Universität Kiel.

## Lebenslauf

Name: Sönke Ziesmer

Wohnort: Dorfstraße 3, 24211 Schellhorn

Geburtsdatum: 2. April 1972

Geburtsort: Preetz

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1978 - 1982 Grundschule Schellhorn  
1982 - 1988 Theodor-Heuss-Realschule Preetz  
1988 - 1991 Fachgymnasium Preetz, sozialwirtschaftlicher  
Zweig  
31. Mai 1991: Abitur

Zivildienst: 09/1991 bis 10/1992

Studium: Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-  
Universität zu Kiel  
Beginn: Wintersemester 1992/93  
Vordiplom: 1994  
Diplom: 22. März 1999

Promotion: seit April 1999

zusätzliche Tätigkeit: seit 01/2000 Tätigkeit als wissenschaftlicher Angestellter