

# **Porenstruktur und Adsorptionsverhalten von Tonmineralen**

**Dissertation**

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

Vorgelegt von

**Enno Bojemüller**

**Kiel 2003**

Referent: .....

Koreferent: .....

Tag der mündlichen Prüfung: .....

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

.....

Der Dekan

## Danksagung

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Lagaly möchte ich für die interessante Themenstellung, die stets wohlwollende Unterstützung und die Freiheit eigene Ideen zu verfolgen, herzlich danken.

Meiner Frau Andrea danke ich für die wertvolle Unterstützung während und gerade in der Endphase dieser Arbeit. Unserem Sohn Marvin Leonard möchte ich für die Ruhe danken, obwohl der Papa nebenan am Schreibtisch saß. Meinen Eltern danke ich für die ständige Unterstützung während meines Studiums und dieser Arbeit.

Klaus Beneke danke ich für die Gefriertrocknung meiner Proben und für die tiefen Einblicke in die Geschichte der Kolloidchemie. Dr. Klaus Pranzas danke ich herzlich für die Neutronenstreuexperimente sowie der Auswertung der Messungen. Dr. Günter Kahr möchte ich für die Quecksilberdruckporosimetriemessungen danken, Dr. Sven Abend für die STXM-Aufnahmen in Stony Brook, New York, Dr. Jovica Zorjanovic für die Messungen an der Scheibenzentrifuge. Angela Büttner sei für die REM-Aufnahmen gedankt.

Monika Schneeweiß danke ich für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme, Uschi Cornelissen für die Elementaranalysen. Reinhard Wesing, Stefan Göttische und Herrn Melzer aus der Werkstatt möchte ich für die technische Hilfe und die vielen wertvollen Tips danken.

Weiterhin danke ich Julia Schorat und Niehong Dai für die Hilfe bei einigen Experimenten.

Der Arbeitsgruppe danke ich für das schöne Arbeitsklima und die vielen anregenden fachlichen Diskussionen, besonders auch während der Colloids 2000 in Budapest.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Poröse Materialien und Gasadsorption</b>	<b>3</b>
2.1 Porentypen	3
2.2 Physisorption von Gasen auf Oberflächen	4
2.3 Isothermentypen und Hystereseformen	5
2.3.1 Typ I Isothermen	6
2.3.2 Typ II Isothermen	7
2.3.3 Typ IV Isothermen	7
2.4 Porengrößen	8
2.5 Hysteresetypen	10
<b>3 Material</b>	<b>13</b>
3.1 Bentonite	13
3.2 Montmorillonite	13
3.3 Synthetischer Hectorit	13
3.4 Farbrüße	13
3.5 Reagentien	14
<b>4 Methoden</b>	<b>15</b>
4.1 Adsorption und Desorption	15
4.2 Quecksilberporosimetrie	16
4.3 Pulverdiffraktometrie	17
4.4 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)	17
4.5 Bestimmung des Sedimentvolumens	18
4.6 Rasterröntgenmikroskopie (Soft Transmission X-Ray Microscopy, STXM)	18
4.7 Teilchengrößenbestimmungen	19
4.7.1 Scheibenzentrifuge	19
4.7.2 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	19
4.8 Gefriertrocknung	20
4.9 Präparation der Latexdispersionen	20
4.10 Darstellung der Hybridmaterialien aus Latices und synthetischem Hectorit	21

4.11 Darstellung der Hybridmaterialien aus Latices und Montmorillonit	22
4.12 Darstellung eines Latex in einer Montmorillonitdispersion	22
<b>5 Die Gasadsorption und Textur von Bentoniten, Smectiten und Hybridmaterialien</b>	<b>23</b>
5.1 Sprühgetrockneter Montmorillonit	23
5.2 Gefriergetrockneter Montmorillonit	25
5.2.1 Stickstoffadsorptionsmessungen	26
5.2.2 Zyklische Messungen	28
5.3 Rohbentonite	30
5.4 Kalzinierte Bentonite und Smectite	30
5.5 Heterokoagulation mit positiv geladenen Latices	31
5.6 Hybridmaterialien mit negativ geladenen Latices	32
5.7 Hybridmaterialien mit Farbrüßen	34
5.8 Synthetischer Hectorit	35
5.9 Gefriergetrockneter synthetischer Hectorit	36
5.9.1 Stickstoffadsorptionsmessungen	36
5.9.2 Zyklische Messungen	37
5.10 Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latices	38
<b>6 Kalzinierte Bentonite und Smectite</b>	<b>39</b>
6.1 Kohlenstoffgehalt	39
6.2 SANS-Messungen	40
6.3 Quecksilberporosimetrie	41
6.4 Gasadsorptionsmessungen	42
6.4.1 Natriumbentonit M40a	42
6.4.2 Natriumbentonit M40b	43
6.4.3 Natriummontmorillonit M40a	44
6.4.4 Calciumbentonit M47	45
6.4.5 Calciumbentonit M48	47
6.4.6 Calciumbentonit M50	48
6.4.7 Natriummontmorillonit M48	49
6.4.8 Diskussion	51
6.5 Adsorption von Alkoholen an kalzinierte Bentonite und Montmorillonite	51
6.5.1 Natriumbentonit M40a	52

6.5.2 Natriumbentonit M40b	53
6.5.3 Natriummontmorillonit M40a	53
6.5.4 Calciumbentonit M47	54
6.5.5 Calciumbentonit M48	55
6.5.6 Calciumbentonit M50	55
6.5.7 Natriummontmorillonit M48	56
6.5.8 Diskussion	56
6.6 Desorption	58
6.6.1 Natriumbentonit M40a	58
6.6.2 Natriumbentonit M40b	59
6.6.3 Natriummontmorillonit M40a	61
6.6.4 Calciumbentonit M47	62
6.6.5 Calciumbentonit M48	62
6.6.6 Calciumbentonit M50	64
6.6.7 Natriummontmorillonit M48	65
6.6.8 Diskussion	66
6.7 pH-Werte	66
6.8 Das Sedimentvolumen kalzinierter Bentonite	67
6.8.1 Natriumbentonit M40b	67
6.8.2 Calciumbentonit M47	68
6.8.3 Calciumbentonit M48	69
6.8.4 Calciumbentonit M50	69
6.8.5 Diskussion	70
6.9 Koagulation von Bentonit und Montmorillonit mit Aluminiumionen	71
6.10 Teilchengrößenbestimmungen	72
6.10.1 Natriummontmorillonit M40a	73
6.10.2 Natriummontmorillonit M48	73
6.10.3 Natriumbentonit M40a	74
6.10.4 Natriumbentonit M40b	75
6.10.5 Calciumbentonit M47	75
6.10.6 Calciumbentonit M48	75
6.10.7 Calciumbentonit M50	76
6.10.8 Diskussion	77

<b>7 Hybridmaterialien aus Montmorillonit und Latices</b>	<b>79</b>
7.1 Pulverdiffraktogramme	79
7.2 SANS-Messungen	83
7.3 STXM-Aufnahmen	86
7.4 Gasadsorptionsmessungen	88
7.4.1 Montmorillonit und negativer PMMA-Latex	88
7.4.2 Montmorillonit und positiver PMMA-Latex	92
7.4.3 Montmorillonit und negativer PMMA/EGDMA-Latex	96
7.4.4 Montmorillonit und positiver PS-Latex	98
7.4.5 Montmorillonit und negativer PS-Latex	103
7.4.6 Montmorillonit und positiver BMA-Latex	104
7.4.7 Montmorillonit und negativer BMA-Latex	105
7.4.8 Montmorillonit und NIPAM (2-) / (2+)-Latices	106
7.4.9 Latexpräparation in Montmorillonitdispersionen	107
<b>8 Hybridmaterialien aus Bentoniten, Montmorillonit und Farbrußen</b>	<b>111</b>
8.1 Hybridmaterialien mit Farbruß SS 100	113
8.2 Hybridmaterialien mit Farbruß SS 4	122
8.3 Hybridmaterialien mit Farbrußen FW 2V, bzw. FW 285	121
8.4 Diskussion	122
<b>9 Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latices</b>	<b>123</b>
9.1 Hybridmaterialien mit positivem PMMA-Latex	123
9.2 Hybridmaterialien mit negativem PMMA-Latex	124
9.3 Kalzinierte Hybridmaterialien mit positivem PMMA-Latex	125
9.4 Kalzinierte Hybridmaterialien mit negativem PMMA-Latex	126
9.5 Diskussion	127
9.6 Adsorption von Alkoholen	128
9.7 Diskussion	130
<b>10 Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>11 Literatur</b>	<b>137</b>

# 1 Einleitung

Ein wichtiges Themengebiet der Kolloid- und Grenzflächenchemie ist die Herstellung mesoporöser Materialien. Die gezielte Adsorption von Molekülen nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip oder die größenabhängige selektive Umsetzung eines Reaktanden im Gemisch verschiedener Komponenten stellt hohe Anforderungen an das Material. Neben der Erzeugung spezieller Porenradien im Mikro- und Mesoporenbereich soll das Porenvolumen meist möglichst große Werte annehmen. Um eine optimale Ausnutzung der Oberfläche oder der Adsorptionsplätze zu gewährleisten, soll die Verteilung der Hohlräume maximal, die Wandstärke dagegen minimal sein. Dies führt im Extremfall zu Porenwänden, die einige Atomabstände nicht überschreiten, somit aber mechanisch wenig beanspruchbar sind (Rouquerol et al., 1999).

Neben den templatunterstützt erzeugten MCM-Materialien mit Porengrößen im Bereich von 1.5 bis 10 nm und den SBA-Materialien mit Poren im Bereich von 7 bis 15 nm im Durchmesser sorgten die Pillared Clays vor einiger Zeit für Aufsehen. Als billiges Material liegen ihnen Tonminerale zugrunde. Die idealerweise eine Tonmineralschicht dicken Wände halten durch die von der Kristallitstruktur bedingten Flexibilität vielfältigen Beanspruchungen stand. Die u.a. erhofften verbesserten katalytischen Eigenschaften brachten allerdings noch keinen Durchbruch. Dennoch ist das Gebiet der Tonminerale ein hoffnungsvolles Feld zur Erzeugung von billigen porösen Materialien, da die von sich aus katalytisch wirksamen Oberflächen der Schichtsilicate zusätzlich mit verschiedensten Metallionen oder organischen Adsorbentien veredelt werden können. Die alleinige Schwierigkeit besteht in der Anforderung, die Anordnung der Tonmineralkristallite möglichst statistisch und dauerhaft zu gestalten um eine große zugängliche Oberfläche und ein mechanisch stabiles Gerüst zu erzeugen. Die Erzeugung von Bänderstrukturen (Weiss, 1962) in Dispersion durch mehrwertige Metallionen kann durch Gefriertrocknung im trockenen Zustand aufrechterhalten werden, in Gegenwart von Feuchtigkeit bricht aber auch dieses Gerüst zusammen und die Kristallite verschieben sich gegeneinander.

In Dispersion kann Montmorillonit in vollständig delaminiertem Zustand zugängliche Oberflächen von bis zu 750 m<sup>2</sup>/g erreichen (Lagaly et al., 1997) und diese auch für Adsorptionsreaktionen zur Verfügung stellen. An der Luft getrocknetes Tonmineral ordnet sich dagegen zu einer von Montmorillonitplättchen abgeschlossenen dicht gepackten laminaren Struktur an, die Oberflächen verringern sich auf Werte unter fünf m<sup>2</sup>/g. Eine Herausforderung besteht deshalb darin, ein neues Material zu erzeugen, das zwar aus Tonminerallamellen



aufgebaut ist, aber nicht mehr die Eigenschaften der gegeneinander beweglichen Anordnung der Plättchen aufweist. Außerdem sollte bereits in trockenem Zustand eine weitgehend vollständige Delamination erfolgt sein, damit Adsorbatmoleküle oder katalytisch umzusetzende (gasförmige) Reaktanden nicht erst zwischen die Schichten wandern müssen und jede Umsetzung extrem verlangsamen würden.

Eine weitere Frage stellt sich: Sind die auf Tonmineralen basierenden Materialien, die meist eine deutliche Mesoporenhysterese mit einem Schlitzporenradius im Bereich von 2.5 bis 3 nm Durchmesser aufweisen, tatsächlich mesoporös? Sollte sich bei so starken strukturellen Änderungen wie der Wasserabgabe aus der Zwischenschicht und der Oktaederschicht und der cis-trans-Vakanzen Umlagerungen beim Erhitzen der Tonminerale nicht auch die Größe der Mesoporen zumindest in einem engen Bereich verändern? Wo sind eigentlich die Mesoporen in einem solch flexiblen System?

Viele Tonminerale sind mikroporös. Tritt das Mikroporenvolumen durch Verwerfungen an den Rändern von Kristallitstapeln auf oder sind die Zwischenschichtbereiche bis zu einem gewissen Grad von Stickstoff oder anderen Adsorptiven erreichbar? Damit könnte sich das Mikroporenvolumen eines Tonminerals durch geringfügige Behandlung verändern. Auf der Oberfläche der Montmorillonitschichten sind durch die Ränder der Siliciumoxiddetraeder begrenzte sechseckige bitrigonale Lücken angeordnet, die zum Teil mit Gegenionen belegt sind. Je nach Wertigkeit und Größe des Metallions, sowie abhängig vom Belegungsgrad, könnten auch diese strukturellen Vertiefungen als Mikroporen fungieren und ein Porenvolumen durch zurückgezogene oder abgebröckelte Schichten an den Rändern der Kristallitstapel vortäuschen.

## 2 Poröse Materialien und Gasadsorption

### 2.1 Porentypen

Porosität tritt in verschiedenen materialbedingten Formen auf. Während ideal kugelförmige Teilchen zu einem von regelmäßigen Hohlräumen durchzogenen Material aggregieren, vergleichbar einer idealen Kugelpackung mit Oktaeder- und Tetraederlücken, bilden sich bei unregelmäßigen Primärpartikeln Netzwerke von ungeordneten Hohlräumen ohne einheitlichen Porenradius. Plättchenförmige Partikel aggregieren eher zu Substanzen mit schlitzförmigen Poren.

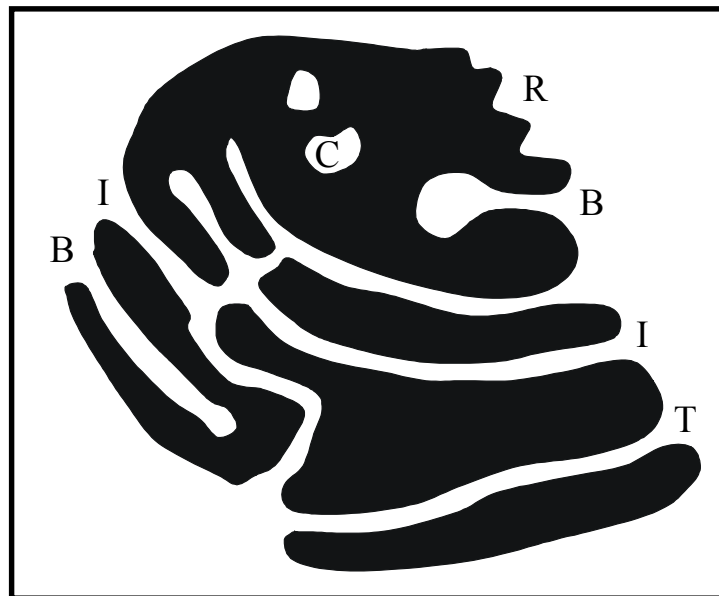


Abb. 2.1: Korn mit Oberflächenrauigkeit (R), geschlossenen Poren (closed pores) (C), einseitig geöffneten Poren (blind pores) (B), untereinander verbundenen Poren (interconnected pores) (I) und eindimensional durchgehenden Poren (through pores) (T), basierend auf Rouquerol et al. (1994; 1999)

Die Einteilung der Porentypen (Rouquerol et al., 1994; 1999) lässt sich an einem einfachen Bild eines Korns beschreiben (Abb. 2.1). Man unterscheidet dabei zwischen einseitig geöffneten Poren (blind pores, bzw. dead-end pores, B), die nur eine Verbindung zur Oberfläche haben und z. B. bei röhrenförmigen, einseitig geschlossenen Fullerenen (Rouquerol et al., 1999) auftreten können. Eindimensional durchgehende Poren (through pores, T) kommen in MCM-41 und SBA-15 Materialien als fast ideale Zylinderporen vor (Alfredsson et al., 1994; Schüth und Schmidt, 2002), untereinander verbundene Poren (interconnected pores) als poröses Netzwerk in Zeolithen (A, Faujasit, ZSM-5), sowie MCM-48 (Kokotailo et al., 1978; Puppe, 1984). Ein zweidimensionales Netzwerk von schlitzförmigen untereinander verbun-

denen Poren tritt in den mikroporösen Pillared Clays auf (Gil und Montes, 1994; Zhu et al., 1994; Remy et al., 1996; Berger et al., 1997).

### 2.2 Physisorption von Gasen auf Oberflächen

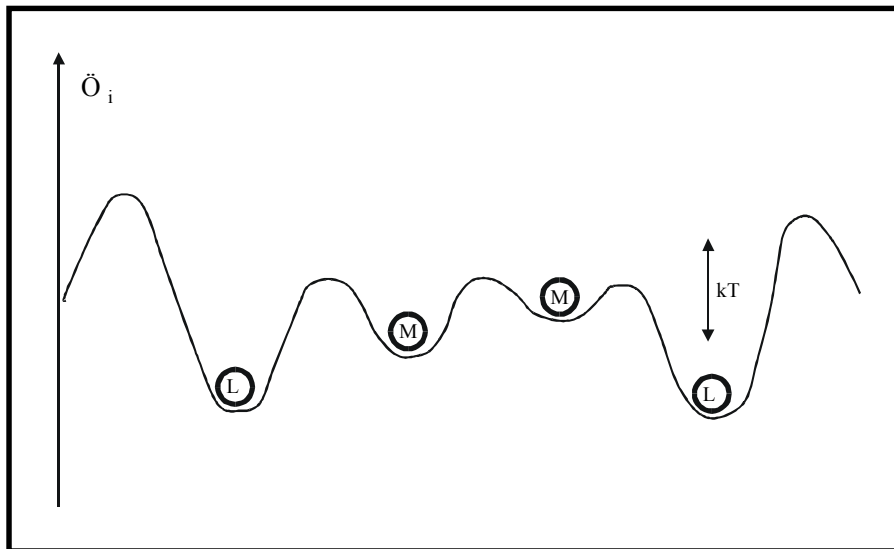


Abb. 2.2: Verteilung von adsorbierten Molekülen auf einer hypothetische Oberfläche, ausgedrückt als potentielle Energie  $\Phi_i$ , lokalisiert (L) und mobil (M), basierend auf Rouquerol et al. (1999)

Wird ein Gasmolekül auf einer Oberfläche adsorbiert, ist es keineswegs an seinen Adsorptionsplatz gebunden, sondern je nach Oberflächenbeschaffenheit beweglich. Die Translationsbewegung ist abhängig von der Amplitude der Oszillationsbewegung ( $\Phi_i$ ) auf der Oberfläche und der vorhandenen thermischen Energie. Sind die Variationen in  $\Phi_i$  wesentlich kleiner als die mittlere thermische Energie  $kT$ , kann die Energiebarriere zwischen den einzelnen Adsorptionsplätzen leicht überschritten werden. Die Adsorbatmoleküle haben dann zwei Translationsfreiheitsgrade und können als mobil (M) angesehen werden. Ist die Energiebarriere dagegen größer als  $kT$ , gelten die adsorbierten Moleküle als lokalisiert (L) und verbringen die meiste Zeit auf bestimmten Adsorptionsplätzen (Abb. 2) (Rouquerol et al., 1999; Sing, 2000). Diese Lokalisierung hindert die Moleküle aber nicht daran von einem Adsorptionsplatz auf einen anderen zu springen. Die Adsorbatmoleküle befinden sich also in ständiger Bewegung auf der Oberfläche des Adsorbents. Die Ausbildung einer dichtgepackten lokalisierten Monoschicht auf der Oberfläche ist demnach nicht wahrscheinlich, wodurch das Eindringen von Adsorbatmolekülen zwischen z. B. Tonmineralschichten bei größeren  $p/p^\circ$ -Verhältnissen vorstellbar ist. Auch die Zeitkomponente wird dabei eine Rolle spielen. Mit

zunehmender Equilibrierungszeit findet eine größere Zahl von Adsorbatmolekülen die Eingänge zu den Schichtzwischenräumen und kann diese auch aufweiten.

### 2.3 Isothermentypen und Hystereseformen

Die Einteilung der Gasadsorptionsisothermen in fünf Typen (BDDT, Brunauer et al., 1940; Brunauer, 1945) wurde 1985 auf sechs erweitert und von der IUPAC übernommen (Abb. 2.3) (Sing et al., 1985).

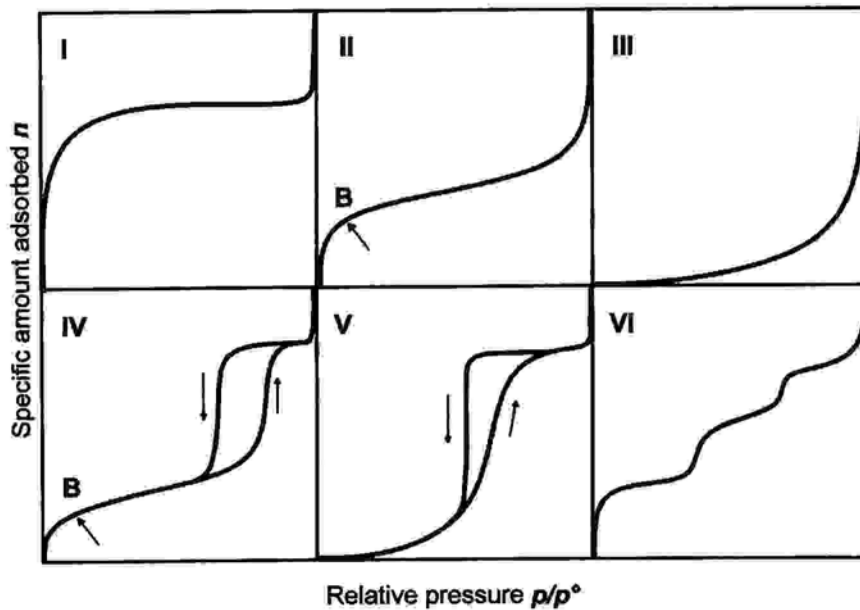


Abb. 2.3: Sechs Haupttypen der Gasadsorption nach der IUPAC-Klassifizierung (Sing et al., 1985)

**Typ I** wird von mikroporösen Substanzen hervorgerufen und zeigt ein nahezu horizontales Plateau nach Füllung der Mikroporen. **Typ II** beschreibt die Mehrschichtadsorption nach dem Erreichen der monomolekularen Adsorbatschicht am Punkt B bis zur einsetzenden Kondensation bei  $p/p^\circ = 1$ . Unporöse Substanzen zeigen völlige Reversibilität bei der Desorption. Mesoporen verursachen eine Hysterese (**Typ IV** und **V**). **Typ III** und **V** treten selten auf und beschreiben schwache Adsorbat-Adsorbens Wechselwirkungen. **Typ VI** zeigt die stufenweise Ausbildung einzelner Adsorbatschichten.

Das Auftreten immer neuer Sonderfälle der Isothermentypen I, III und IV machte eine weitere Einteilung in eine Unterklassifizierung nötig (Abb. 2.4).

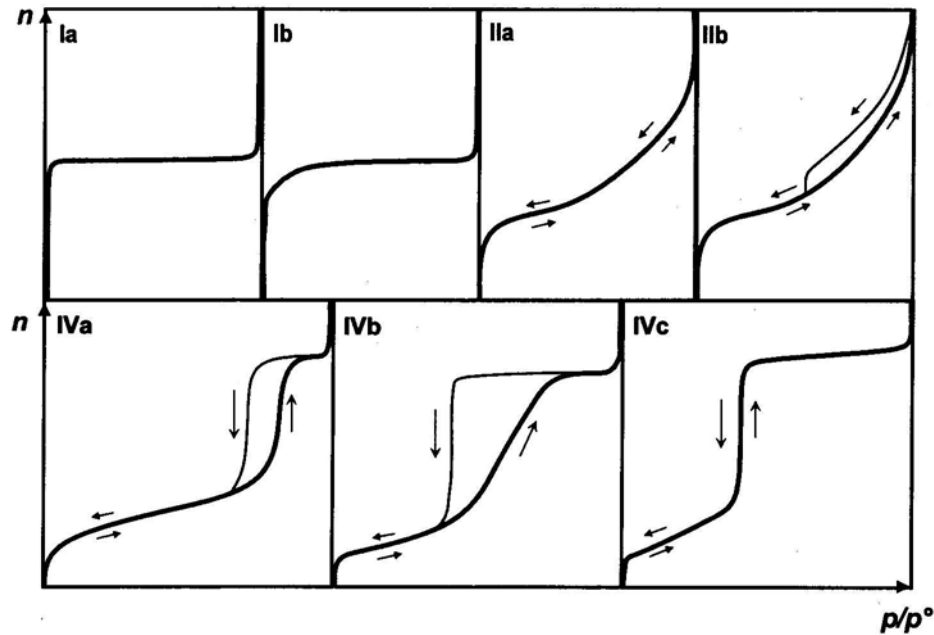


Abb. 2.4: Unterklassifizierung der Gasadsorptionsisothermen der Typen I, III und IV

### 2.3.1 Typ I Isothermen

Das Hauptmerkmal einer vollständig reversiblen **Typ I Isotherme** ist das lange Plateau parallel zur  $p/p^\circ$ -Achse. Es beschreibt eine relativ gering ausgeprägte Mehrschichtadsorption auf der äußeren Oberfläche. Die Füllung der Ultramikroporen (molekulare Dimensionen, primary micropore filling) findet bei kleinstem  $p/p^\circ$ -Verhältnis statt und verursacht ein scharfes Knie bei der **Typ Ia Isotherme**. Idealerweise weist die Substanz ein großes Volumen uniformer Mikroporen und eine kleine äußere Oberfläche auf. Diese Isothermenform tritt bei großen Zeolitkristalliten auf.

In Anwesenheit von Supermikroporen findet ein kooperativer Porenfüllmechanismus statt (cooperative filling, Gregg und Sing, 1982). Das lineare Plateau wird bei größeren  $p/p^\circ$ -Werten erreicht, oftmals erst bei 0.3 (Typ Ib). Die Auswertung nach der BET Methode (Brunauer et al., 1938) versagt hier. Die t-plots der **Ib Isothermen** sind durch gleichzeitiges Füllen der Poren und Belegung der äußeren Oberfläche gekrümmt und schlecht auswertbar. Oft reicht die Porenradienverteilung bis in den Mesoporenbereich, die zugängliche Oberfläche wird dadurch vergrößert, und zusätzlich kann Mesoporenhysterese auftreten. Besteht das Material aus kleinen aggregierten mikroporösen Partikeln, die eine deutliche äußere Oberfläche aufweisen, ergibt sich eine Mischisotherme mit Typ II ohne signifikantes Plateau im mittleren Bereich (Rouquerol et al., 1999).

### 2.3.2 Typ II Isothermen

Der vollständig reversible **Typ IIa** wird normalerweise durch Monoschicht-Mehrschichtadsorption auf einer offen zugänglichen Oberfläche eines unporösen, eventuell makroporösen oder bis zu einem bestimmten Grad mikroporösen Pulvers hervorgerufen. Die Isothermenform beschreibt eine energetisch heterogene Adsorbens-Adsorbat Wechselwirkung, die zugängliche Oberfläche weist unterschiedliche Adsorptionszentren auf. Ein scharfer Punkt B und der daraus resultierende hohe C-BET Wert indizieren die Ausbildung einer gut definierten Monoschicht, während ein schlecht identifizierbarer Punkt B auf eine Überlappung der Mono- und Mehrschichtbelegung hinweist.

**Typ IIb** Isothermen zeigen eine **Hysterese des Typs H3** (s. u.) und treten generell bei Aggregaten von plättchenförmige Primärteilchen auf, die flexible Schlitzporen bilden. Bei großem  $p/p^\circ$ -Verhältnis tritt bei beiden Typen kein Plateau auf. Durch verschobene Kapillarkondensation findet auf der Oberfläche Mehrschichtadsorption bis zu einem hohen  $p/p^\circ$ -Verhältnis statt, die Isotherme geht dabei direkt in die Kondensation über. In dieser Arbeit soll u.a. gezeigt werden, dass die Adsorbatmoleküle dabei auch zwischen die Schichten von Tonmineralplättchen wandern können. Sobald die Adsorption beendet ist ändert sich der Zustand des Adsorbats und die Desorption verläuft auf einem anderen Weg. Die Hysteresen der Isothermen schließen sich erst in einem kritischen Bereich unter  $p/p^\circ \approx 0.45$ . Das Kondensat wird unterhalb eines bestimmten Druckes instabil und verlässt das Gerüst, dieser Effekt ist zusätzlich abhängig von der chemischen Beschaffenheit der Porenwand (Thommes et al., 2000; Rouquerol et al., 1999). Zur Gruppe dieser Substanzen gehören auch Tonminerale und bestimmte plättchenförmige Pigmente (Rouquerol et al., 1999).

### 2.3.3 Typ IV Isothermen

In der originalen IUPAC Klassifizierung war das Charakteristikum der Typ IV Isotherme die Hysterese. Bei hohem  $p/p^\circ$ -Verhältnis zeigt dieser Isothermentyp vor dem Erreichen der Kondensation generell ein Plateau. Durch Auftreten unterschiedlicher Isothermenformen und auch hysteresefreien Typen wurde eine Unterklassifizierung nötig.

Der **Typ IVa** zeigt eine relativ schmale **H1 Hysterese** (s. u.) mit in diesem Bereich fast vertikal und parallel verlaufendem Adsorptions- und Desorptionszweig. Hervorgerufen wird die Form der Adsorption durch vorverschobene Kondensation des Adsorptivs in Mesoporen. Die Verschiebung der Desorption wird durch in den Poren auf das Adsorbat wirkende Kapillarkräfte und ebenfalls auftretender Oberflächenspannung bedingt. Substanzen mit idealen Zylinderporen (Durchmesser  $> 3$  nm) zeigen diese Hystereseform (MCM-41, SBA-15).

Der **Typ IVb** mit weitaus weniger steil ansteigendem Adsorptionsast und einem vertikalen Hystereseschluss im Bereich  $p/p^\circ \approx 0.45$  basiert dagegen auf einem uneinheitlichem Porensystem. Diese **H2 Hysterese** (s. u.) ist wesentlich breiter als die H1 Form des Typs IVa. Während das Adsorptiv im Verlauf der Adsorption langsam in die Hohlräume eindiffundiert und die Auffüllung der Poren durch Ausbildung eines Plateaus vor der Kondensation anzeigt, ändert sich im Verlauf der Desorption der Zustand des Adsorbats im Porensystem (Rouquerol et al., 1999). Das Kondensat kann das Porensystem erst mit Überschreitung der quasiflüssig-gasförmig Grenzlinie als Fluidum verlassen (Thommes et al., 2000).

Das gleiche Prinzip liegt auch dem **Typ IVc** zugrunde. Im Gegensatz zum Typ IVa ist der Porenradius dieser Materialien so klein, dass der Porenfüllmechanismus kooperativ und unterhalb von  $p/p^\circ = 0.4$  erfolgt. Während des Durchlaufens der Desorption läuft der Übergang vom quasiflüssigen in den quasigasförmigen Zustand ohne Einfluss auf den Verlauf der Isotherme ab. Das Adsorbat ist zwar noch in den Poren angeordnet, kann jedoch bei Erreichen des  $p/p^\circ$ -Verhältnisses der Füllung ohne Verschiebung zum Adsorptionsast gasförmig entweichen. Die Grenze für Stickstoff liegt bei  $p/p^\circ > 0.42$  und bei einem sich daraus ergebenden Porendurchmesser von ca. 3.5 nm. Durch kleinere Porendurchmesser wird der Anstieg der Adsorption zu kleineren  $p/p^\circ$ -Verhältnissen verschoben. Je uniformer die Porengröße, desto steiler der Anstieg. Dieser Effekt ist abhängig vom Adsorptiv und von der Temperatur (Rouquerol et al., 1999).

Es können auch Mischformen der Isothermentypen auftreten und einzelne Merkmale ineinander übergehen lassen.

### 2.4 Porengrößen

<u>Bezeichnung:</u>	<u>Durchmesser:</u>
Ultramikroporen:	kleiner 0.7 nm
Supermikroporen:	0.7 bis 2 nm
Mesoporen:	2 bis 50 nm
Makroporen:	größer 50 nm

Die Einteilung in Porenklassen basiert vorwiegend auf dem Adsorptionsverhalten von Stickstoff und dessen mittleren Moleküldurchmesser von ca. 0.4 nm. Während die **Ultramikroporen** bis 0.7 nm im „primary micropore filling“ bei  $p/p^\circ = 10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  aufgefüllt werden und bei diesem Durchmesser ein Minimum in der Packungsdichte einnehmen, findet die Belegung der **Supermikroporen** über einen größeren  $p/p^\circ$ -Bereich bis in die

Mehrschichtadsorption auf der Oberfläche statt. Die Füllung erfolgt in einem kooperativen Prozess (secondary cooperative filling). Aufgrund des größeren zur Verfügung stehenden Raumes in der Pore wird eine weitaus höhere Packungsdichte des Stickstoffs erreicht. In Schlitzporen liegen die Stickstoffmoleküle generell in besserer Raumauffüllung vor, die Anordnung unterscheidet sich aber durch Einwirkung des Adsorptionspotentials der Porenwände von der Anordnung im normalen flüssigen Zustand. Aus diesem Grund wird der in den Poren und zwischen Tonmineralschichten adsorbierte Stickstoff in dieser Arbeit als quasi-flüssig bezeichnet. Die Bestimmung der Mikroporenradien kann durch t-plot- oder  $\alpha_s$ -Diagramme erfolgen (Lippens und de Boer, 1964; Lecloux und Pirard, 1979).

Der Bereich der **Mesoporen** wird durch die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung begrenzt, die den Dampfdruck von Flüssigkeiten mit der Oberflächenkrümmung in Verbindung setzt. Am oberen Ende der Skala (50 nm) kann nicht mehr von einem gekrümmten Meniskus des in der Porenkapillare vorliegenden Adsorbats ausgegangen werden, während am unteren Ende (2 nm) gerade noch fünf Stickstoffmoleküle nebeneinander liegen und keine gekrümmte Flüssigkeitsoberfläche, sondern eher eine Molekülansammlung bilden. Für Stickstoff kann der Porenradius gemäß

$$r_K = -\frac{0.415}{\log(p/p^\circ)}$$

berechnet werden (Rouquerol et al., 1999). Der Kelvin-Radius  $r_K$  [nm] beinhaltet dabei nicht die t-Schicht, die relativ fest auf der Porenoberfläche adsorbiert ist und bei der Bestimmung der Porengröße zusätzlich berücksichtigt werden muss:

$$r_p = r_K + t$$

Dennoch wird die Gültigkeit der Kelvin-Gleichung in Frage gestellt, da die Krümmung des Meniskus des Adsorbats an der Porenwand sicherlich größer sein wird als in der Porenmitte und die Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Radius enger Poren nicht geklärt ist (Rouquerol et al., 1999). Naono et al. (1996) haben die Anwendbarkeit der Kelvin-Gleichung bei Porendurchmessern von 1-2 nm generell in Frage gestellt und eine neue Methode vorgestellt.

Schlitzporenweiten können nach der Methode von Innes (1957) bestimmt werden. Der Meniskus kann nicht mehr als rund angenommen werden. In der einfachsten Form ist er halbzylinderförmig. Die Porenweite  $w_p$  wird dann nach

$$w_p = r_K + 2t$$

berechnet.



## 2.5 Hysteresetypen

Hysteresen, die im Bereich der Mehrschichtadsorption der Adsorptionsisothermen auftreten, sind generell mit Kapillarkondensation verbunden. Die meisten mesoporösen Adsorbentien weisen charakteristische und reproduzierbare Hysteresen auf (de Boer, 1958; Sing et al., 1985).

Durch das Auftreten unterschiedlicher Hystereseformen musste auch hier eine Unterteilung vorgenommen werden.

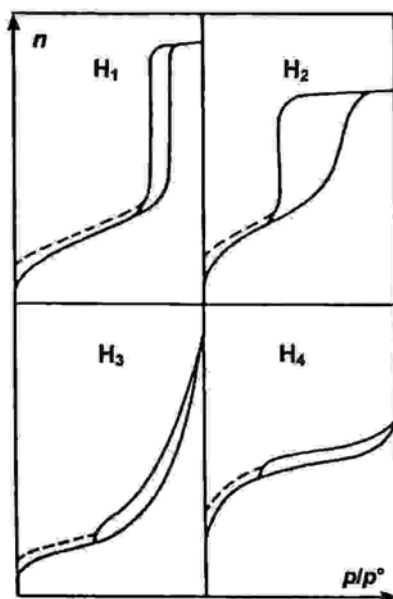


Abb. 2.5: IUPAC-Einteilung der Hysteresetypen (Sing et al., 1985)

Mit der klassischen Thermodynamik kann das Auftreten der beiden unterschiedlichen Zweige nicht erklärt werden. Die Bildung einer Hysterese lässt also den Schluss zu, dass im Verlauf der Adsorption gut definierte metastabile Zustände vorliegen müssen. Beim **Hysteresetyp H1**, der von einer engen Verteilung gleichgroßer Poren hervorgerufen wird (MCM 41), tritt diese Metastabilität im Verlauf der Adsorption zwischen dem Punkt des Hystereseschlusses mit der Desorption und dem weiter rechts liegenden steilen Anstieg durch die Porenfüllung bei größerem  $p/p^\circ$ -Verhältnis in Erscheinung. Der langsam ansteigende Verlauf der Adsorption vor dem steil vertikalen Anstieg weist auf ein Erreichen der Grenze der Metastabilität der Adsorbatschicht hin, während am Punkt des Hystereseschlusses der Desorption mit der Adsorption die Adsorbatschicht, das Kondensat in den Poren und nichtadsorbiertes Gas miteinander koexistieren. Zwischen beiden Punkten befinden sich Adsorbatschicht und Gas in einem metastabilen Gleichgewicht (Saam und Cole, 1975; Findenegg et al., 1994).

**Typ H2** tritt häufig bei getrockneten Gelen anorganischer Oxide auf. Die Porenstruktur ist komplex und abhängig von der Gestalt der Primärteilchen. Sie bildet ein Netzwerk von miteinander verbundenen Hohlräumen (interconnected pores) unterschiedlicher Formen und Größe, die im Makro-, Meso- und sogar Mikroporenbereich liegen können (s. a. Isotherme IVb). Beide Hysteresen weisen eine definierte obere Grenze auf, bei der das Porensystem vollständig gefüllt ist.

Die Hysterese des **Typs H3** zeigt keine obere Begrenzung und erschwert so die Bestimmung des Porenvolumens. Sie wird von Aggregaten plättchenförmiger flexibler Primärteilchen hervorgerufen (s. Isotherme Typ IIb).

**Typ H4** bildet wie Typ H3 kein Plateau vor Erreichen der Kondensation, die Porenradienverteilung befindet sich aber eher im Mikroporenbereich und wird auch von Aggregaten plättchenförmiger Partikel erzeugt. Murray et al. (1998) haben versucht, das Problem des fehlenden Plateaus und der resultierenden Unbestimmbarkeit des Desorptionsstartpunktes durch Desorptionsmessungen an in flüssigem Adsorbat befindlichem Adsorbens zu umgehen und so eine fortgeschrittene Kondensation bei  $p/p^\circ = 1$  zu simulieren.

Das Auftreten einer Hysterese ist abhängig von der Temperatur. Eine Erniedrigung vergrößert die Hysteresefläche, während eine Erhöhung die Hysterese verschwinden lässt (Findenegg und Groß, 1997; Rouquerol et al., 1999). Auch eine Abhängigkeit vom Adsorptiv ist gegeben. Stickstoff zeigt bei 77 K keine Hysterese auf MCM-41 (4 nm), mit Sauerstoff dagegen tritt eine Hysterese auf (Branton et al., 1994). Limitierender Faktor bei Stickstoff ist der unterste Punkt, an dem sich jede Hysterese schließt (lower closure point). Unterhalb dieses Punktes ist die Isotherme vollständig reversibel.

Detaillierte Angaben zu Porenfüllmechanismen und Porenstrukturanalysen finden sich bei Rouquerol et al. (1999), Gregg und Sing (1982) und bei Bojemüller (1998).



## **3 Material**

### **3.1 Bentonite**

Die verwendeten Bentonite wurden von der Firma Südchemie bezogen und in unveränderter Form verwendet. Die Natriumbentonite M40a (Greenbound) und M40b (Volclay) stammen aus Upton, Wyoming, die Calciumbentonite aus Moosburg, Bayern (M47), Milos, Griechenland (M48) und Ordu, Türkei (M50).

### **3.2 Montmorillonite**

Die Montmorillonite wurden aus Rohbentonit nach der von Mehra und Jackson entwickelten und von Stul und van Leemput verbesserten Methode von eisenhaltigen Bestandteilen, organischem Material, Quarz, anderen Mineralen sowie von amorphen Stoffen von Kloppenburg (M40a) und Ewald (M48) befreit und nach der Korngröße fraktioniert. Durch Dialyse sind alle austauschbaren Ionen durch Natriumionen ersetzt worden. Das gereinigte Material wird als Natriummontmorillonit bezeichnet. Eine genauere Charakterisierung findet sich in der Dissertation von Kloppenburg und Ewald. (Mehra und Jackson, 1960; Stul und van Leemput, 1982; Kloppenburg, 1997; Ewald, 1995). Als generelles Problem der Aufarbeitung könnte das Auswaschen von kleineren Bestandteilen des Bentonits in Form von Montmorillonitkristallen kleinster Größe auftreten. Die feinsten dispergierten Bestandteile sind auch durch längeres Zentrifugieren nicht vollständig in den Bodenkörper zu überführen. Somit muss damit gerechnet werden einen Teil des eigentlich gereinigten Montmorillonits zu verlieren.

### **3.3 Synthetischer Hectorit**

Der synthetische Hectorit (Optigel SH<sup>®</sup>) wurde von der Firma Südchemie bezogen und zeichnet sich durch eine uneinheitliche Teilchengröße ( $< 2 \mu\text{m}$ ) aus.

### **3.4 Farbrüße**

Zum Einsatz kamen Farbrüße FW 285, SS 100, SS 4 und FW 2V, die von der Firma Degussa bezogen wurden.

### 3.5 Reagentien

Tab. 3.1: Reagentien mit Abkürzung und Bezugsquelle

Reagenz	Abkürzung	Bezugsquelle, Qualität
Aluminiumchlorid-Hexahydrat	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck, p.a.
Azobis-N,N'-dimethylenbutyramidin-dihydrochlorid	ADMBA	Wako (VA-044)
tert-Butanol	$\text{C}(\text{CH}_3)\text{OH}$	Merck, p.a.
Butylmethacrylat	BMA	Fluka
Essigsäure	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Fluka, p.a.
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Merck, p.a.
Ethylenglycoldimethacrylat	EGDMA	Fluka
Kaliumperoxodisulfat	KPS	Riedel de Haen, p.a.
(poly-)Methylmethacrylat	(P)MMA	Fluka
N-Isopropylacrylamid	NIPAM	Acros
n-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Merck, p.a.
i-Propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$	Merck, p.a.
(poly-)Styrol	(P)S	BASF, technisch

## 4 Methoden

### 4.1 Adsorption und Desorption

#### Aufnahme der Stickstoffadsorptionsisothermen

Die Stickstoffadsorptionsisothermen wurden mit einer von Ewald (1993) gebauten automatischen Gasadsorptionsapparatur aufgenommen. Die Gleichgewichtszeiten, sowie die bei der Adsorption zugegebene und bei der Desorption entfernte Gasmenge konnte je nach Probenbeschaffenheit und Adsorptionsverhalten individuell eingestellt werden. Auch während der laufenden Messung konnten Anpassungen vorgenommen werden, was einen großen Vorteil gegenüber kommerziell erhältlichen Gasadsorptionsapparaturen darstellt.

Die pulverförmigen Proben wurden vor der Messung zur Entfernung von Feuchtigkeit und Fremdgasen mind. 12 h bei Raumtemperatur (Tonminerale) oder höheren Temperaturen bei  $10^{-4}$  Torr getrocknet und gewogen.

Die Auswertung der Isothermen erfolgte mit einem von Ewald (1993) geschriebenen Programm nach der BET Methode (Brunauer et al., 1938) für die spezifische Oberfläche ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ), der BJH Methode zur Bestimmung des Volumens, der Oberfläche und dem Radius von zylinderförmigen Mesoporen (Barrett et al., 1951) und der Methode von Innes (1957) für schlitzförmige Mesoporen ( $V_{\text{Schlitz}}$ ,  $\mu\text{l}/\text{g}$ ). Das Mikroporenvolumen ( $V_{\text{Mikro}}$ ,  $\mu\text{l}/\text{g}$ ) und die daraus resultierende reale Oberfläche ( $S_{\text{t-plot}}$ ,  $\text{m}^2/\text{g}$ ) wurden nach der t-plot Methode (Lecloux und Pirard, 1979) bestimmt.

Eine Beschreibung der Grundlagen der Gasadsorption findet sich bei Bojemüller (1998), und Ewald (1993; 1995).

#### Adsorption aus der Gasphase

*Die auf Adsorptionsvermögen zu untersuchenden Proben wurden in PE-Zentrifugenröhrchen mit Deckel bis zur Gewichtskonstanz in einem Exsikkator im Ölpumpenvakuum entgast. Die Röhrchen wurden schnellstmöglichst geschlossen und das Gewicht der trockenen Probe bestimmt. Nach erneutem Evakuieren bis zum maximalen Vakuum wurde ein bis zum Sieden des Adsorptivs evakuierter Kolben mit Schliffhahn mit dem Exsikkator verbunden. Zur Adsorption wurden vorsichtig beide Schliffhähne geöffnet, wobei das Adsorptiv durch das im Exsikkator herrschende Vakuum siedete. Nach jeweils sieben Tagen Adsorptionszeit wurde der Exsikkator vorsichtig belüftet, die Proben schnellstmöglich verschlossen und gewogen.*

## Desorptionsmessungen

Für die bei den Bentonitproben durchgeführte Desorptionsmessungen wurden die voll adsorbierten Proben nach dem Wiegen im Ölpumpenvakuum bis zum Erreichen des maximalen Vakuums entgast und gewogen.

### 4.2 Quecksilberporosimetrie

Grundlage dieser Methode ist die geringe Benetzbarkeit der Tonminerale durch Quecksilber, sowie dessen hohe Oberflächenspannung. Das Eindringen in Poren wird durch beide Größen erschwert und erfolgt nur durch äußeren Druck. Wird die Kraft des äußeren Drucks größer als die Oberflächenspannung, dringt Quecksilber in die Pore ein. Probleme bei der Messung können auftreten wenn das poröse Gerüst unter dem angelegten Druck zusammenbricht oder Poren mit engem Hals und großem Bauch vorliegen, die einen zu kleinen Porenradius vortäuschen.

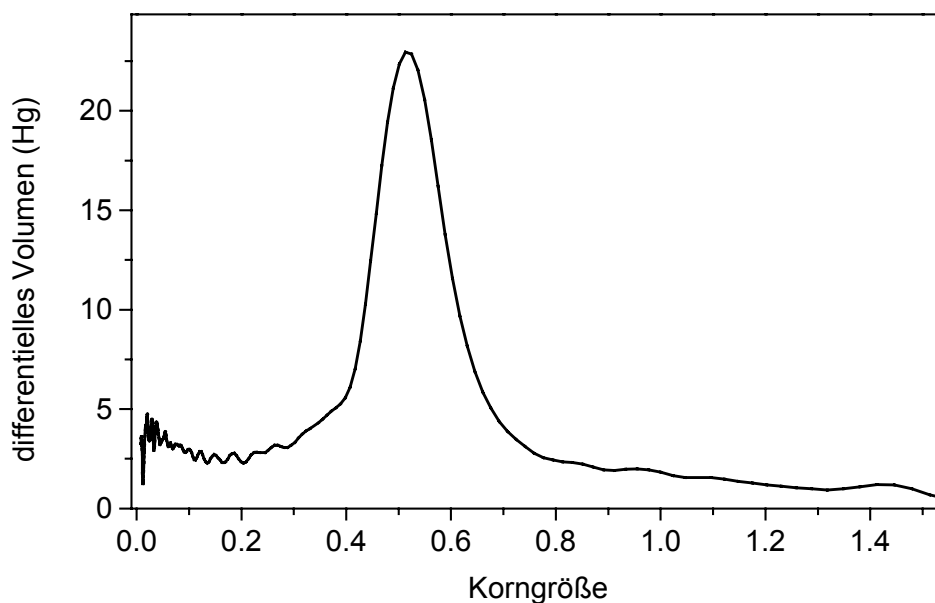


Abb. 4.1: Korngröße der Kristallitstapel von Natriummontmorillonit (M40a) nach Kalzinierung (3 h) bei 550 °C

Durchgeführt wurden die Messungen von Dr. G. Kahr an der ETCH Zürich an einem Porosimeter 2000 WS der Firma Carlo Erba in einem Druckbereich von 1 bis 2000 bar. Die eingewogene Probe wurde entgast, im Vakuum mit Quecksilber befüllt und vermessen. Je größer die Poren in der Struktur, also die Zwischenräume der Partikel, desto größer die Partikel selbst. In den so ermittelten Größenverteilungskurven ist die Korngröße (Subtraktion des Porenvolumens vom Probenvolumen unter Berücksichtigung des Porenradius basierend

*auf einer dichtesten Kugelpackung, persönliche Mitteilung G. Kahr) gegen das differentielle Volumen des in die Probe gepressten Quecksilbers aufgetragen (Abb. 4.1).*

### 4.3 Pulverdiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktion wird der Schichtabstand der Montmorillonitkristallite bestimmt. Er wird durch den (001)-Reflex beschrieben, der in den Netzebenenabstand ( $d$ -Wert), den Schichtabstand, umgerechnet werden kann. Durch Einlagerung organischer Moleküle oder mehrfach hydratisierten Metallionen wird der Schichtabstand aufgeweitet (Lagaly et al., 1993a; Lagaly et al., 1993b).

*Die zu untersuchenden Proben wurden trocken auf den Träger aufgebracht und mit einem Röntgendiffraktometer D 5000 der Firma Siemens über einen Bereich von 2 bis 60° 2 $\theta$  vermessen. (CuK $\alpha$   $\lambda = 0.154$  nm, K $\beta$ -Strahlung mit einem Graphit-Sekundärmonochromator herausgefiltert). Die Kurven wurden mit einem FFT-Filter (Microcal<sup>TM</sup> Origin<sup>TM</sup> software) geglättet.*

### 4.4 Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS)

Die Strukturen von trockenen oder dispergierten kolloidalen Teilchen können mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) untersucht werden (Cebula et al., 1979; Bojemüller et al., 1999). Im Gegensatz zur Röntgenstrahlung können die Neutronen aber ohne Coulomb-Barriere und Vielfach-Streuung tiefer in die Materie eindringen. Sie werden entgegen der Röntgenstrahlung nicht an den Elektronen, sondern an den Atomkernen gebeugt. Die Streuintensität ist nicht abhängig von der Ordnungszahl. Die Neutronen werden auch von verschiedenen Isotopen des selben Elements unterschiedlich stark gestreut, dass z. B. wasserstoffhaltige Verbindungen in D<sub>2</sub>O als Lösungsmittel eindeutig identifizierbar sind (Kontrastvariation).

Der Neutronenstrahl stammt aus einem Hochflussreaktor, dessen Strahlung durch schweres Wasser als Moderator zu thermischen Neutronen gebremst wird und fast genau der Wellenlänge der Cu K $\alpha$  -Linie von  $\lambda = 0.17$  nm (bei RT) entspricht. Diese Wellenlänge kann durch Abkühlung des Strahls mit flüssigem D<sub>2</sub> auf Werte um 1 nm vergrößert werden und so eine bessere Auflösung liefern. Zur Abtrennung der  $\gamma$ -Strahlung durchlaufen die „abgekühlten“ Neutronen einen gekrümmten Neutronenleiter. Ein mechanischer Geschwin-



digkeitsselektor bewirkt eine Monochromatisierung der Neutronen. Nach variabler Kollimatorstrecke treffen die Neutronen auf die Probe. Die Registrierung erfolgt in einer mit  $\text{BF}_3$  gefüllten Ionisationskammer, in der die  $^{11}\text{B}$ -Kerne durch Neutronenfang in  $\alpha$ -strahlende  $^{12}\text{B}$ -Kerne umgewandelt werden. Die entstehenden  $\alpha$ -Teilchen werden detektiert und gezählt.

*Das trockene Material wurde am SANSI-Gerät im GKSS-Forschungszentrum von Dr. K. Pranzas in Geesthacht bei Raumtemperatur in einer Quarzküvette (Probendicke: 1 mm) vermessen. Die Strahlung hatte eine Wellenlänge von 0.85 nm mit einer Auflösung von  $\Delta\lambda/\lambda = 0.1$ . Um die Reichweite des Struvektors  $q$  von 0.04 bis  $2.5 \text{ nm}^{-1}$  abzudecken, wurden Abstände zwischen Probe und Detektor von 70, 180, 450, 700 und 970 cm gewählt.*

### 4.5 Bestimmung des Sedimentvolumens

*Die trockenen Proben wurden in Rollrandgläser eingewogen, in deionisiertem Wasser dispergiert und über Nacht geschüttelt. Die Dispersionen wurden in trockene Vanilleröhrchen (Firma Ostram, Innendurchmesser: 10.4 mm, Höhe 190 mm) gegeben und jeden Tag mit dem Lineal ausgemessen. Das Sedimentvolumen wird relativ zur Gesamthöhe angegeben.*

### 4.6 Rasterröntgenmikroskopie (Soft Transmission X-Ray Microscopy, STXM)

Mittels Röntgenmikroskopie lassen sich zehnfach kleinere Strukturen als mit einem Lichtmikroskop abbilden. Durch Ausnutzung der Röntgenstrahlung aus einem Teilchenbeschleunigerring können die Photonen tiefer in die Struktur eindringen als mit normalen Röntgenquellen erzeugte. Am Röntgenmikroskop in Stony Brook werden weiche, monochromatische Röntgenstrahlen innerhalb des Wasserfensters (543 bis 284 eV) genutzt, um auch wässrige Dispersionen untersuchen zu können. Die Messung an der Kohlenstoffabsorptionskante (290 eV) zeigt die Anordnung organischen, kohlenstoffhaltigen Materials, die Messung unterhalb der Kohlenstoffabsorptionskante blendet die organischen Bereiche aus und andere, bei 280 eV Röntgenstrahlen absorbierende Strukturen werden sichtbar (Neuhäusler, 1999).

*Die Heterokoagulate wurden vor der Messung durch Vereinigung der Montmorillonit- und Latexdispersionen und einstündigem Rühren hergestellt. Die Messungen wurden von Dr.*

*Abend am Stony Brook Scanning Transmission X-ray Microscope (STXM) in New York, in einer von Dr. Neuhäusler entwickelten Kammer für Dispersionen und nasse Proben durchgeführt.*

## **4.7 Teilchengrößenbestimmungen**

### **4.7.1 Scheibenzentrifuge**

Zur Untersuchung der Änderung der Teilchengröße von kalzinierten Tonmineralen wurde eine Scheibenzentrifuge (BI-DCP, Brookhaven) verwendet. Diese Sedimentationsmethode zeichnet sich durch eine hohe Auflösung und Bestimmbarkeit einer polydispersen Verteilung aus. Der Rotor einer hochauflösenden Scheibenzentrifuge besteht zu einem Teil aus einer hohlen transparenten Scheibe, in die die zu untersuchende Dispersion injiziert wird. Durch eine konstante Rotationsgeschwindigkeit sedimentieren die Teilchen größenabhängig, die resultierende Änderung der Teilchenzahl wird mit einem Lichtstrahl gemessen. Die Brechungsindices der zu untersuchenden Teilchen und des Lösungsmittels müssen dabei verschieden sein. Da die Sedimentation der lammellaren Tonminerale durch kein Modell exakt beschrieben werden kann und sich die Teilchengeometrie bei größerer Stapelhöhe ändert, wird hier nur eine qualitative Änderung der Größenverteilung berücksichtigt.

*Die zu untersuchenden Dispersionen wurden stark verdünnt und mittels einer Spritze in den Hohlraum der transparenten Scheibe eingefüllt. Die Rotation wurde direkt zu Beginn der Messung initiiert. Die Kurven wurden z. T. mit einem FFT-Filter (Microcal<sup>TM</sup> Origin<sup>TM</sup> software) geglättet.*

### **4.7.2 Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)**

Die Größenbestimmung der Latexteilchen erfolgte mittels PCS (auch gebräuchlich: dynamische Lichtstreuung, quasielastischer Lichtstreuung QELS, Laser-Doppler-Spektroskopie) (BI-ZetaPlus, Brookhaven Instruments) bei einem festen Streuwinkel von 90° (Hunter, 1987; Lagaly et al., 1997). Das Prinzip beruht auf der ungeordneten Teilchenbewegung durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen. Je größer ein Teilchen ist, desto langsamer bewegt es sich. Das eingestrahlte Laserlicht wird vom Teilchen gestreut, je nach Geschwindigkeit unterscheidet sich die emittierte Welle aufgrund des Doppler-Effektes. Die interferierenden Wellen der kolloidalen Partikel werden detektiert. Mit der Stokes-Einsteinschen Beziehung wird der hydrodynamische Durchmesser des Teilchens ermittelt.

*Die staubfreien Proben wurden vor der Messung auf etwa  $10^{-3}$  g/ml verdünnt, um Teilchen-Teilchen Wechselwirkungen und Mehrfachstreuung auszuschließen. Nach einer Equilibrierungszeit von ca. 10 min erfolgte die Messung in Plexiglasküvetten ( $d = 10$  mm) mit mehrfacher Wiederholung.*

### **4.8 Gefriertrocknung**

*Das Material wurde in deionisiertem Wasser dispergiert, über Nacht geschüttelt und 6 h in Ruhe stehengelassen. In dieser Zeit konnten sich Gerüststrukturen in der Dispersion aufbauen. Die Dispersionen wurden mit flüssigem Stickstoff schockgefroren und von Klaus Beneke in einer BETA 1-8 Gefriertrocknungsanlage der Firma Christ gefriergetrocknet.*

### **4.9 Präparation der Latexdispersionen**

#### **Positiver und negativer BMA-Latex**

Die Darstellung der BMA-Latices ist bei Mielke (1999) beschrieben

#### **Positiver und negativer PMMA-Latex, Teilchendurchmesser 100 nm**

Die Darstellung der PMMA-Latices ist bei Mielke (1999) beschrieben

#### **Negativer PMMA-Latex, Teilchendurchmesser 350 nm**

180 ml bidestilliertes Wasser wurden unter Stickstoffspülung auf 80°C gebracht, dann wurde 30 ml Methylmethacrylat hinzugefügt. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.5 g Kaliumeroxodisulfat und einer Spatelspitze Kaliumdisulfit, gelöst in 40 ml Wasser, initiiert. Das Gaseinleitungsrohr wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei 80°C ca. 2.5 h gerührt. Zum Entfernen grober Bestandteile wurde der Rohlatex durch Glaswolle filtriert.

#### **Positiver PMMA-Latex, Teilchendurchmesser 350 nm**

180 ml bidestilliertes Wasser wurden unter Stickstoffspülung auf 80°C gebracht, dann wurde 30 ml Methylmethacrylat hinzugefügt. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe des 0.5 g im 40ml Wasser gelösten ADMBA initiiert. Danach wurde das Gaseinleitungsrohr entfernt und das Reaktionsgemisch bei 80°C ca. 2.5 h gerührt. Zum Entfernen grober Bestandteile wurde der Rohlatex durch Glaswolle filtriert.

### **Negativer PMMA-EGDMA-Latex, Teilchendurchmesser 100 nm**

180 ml bidestilliertes Wasser wurden unter Stickstoffspülung auf 80°C gebracht, dann wurden 25 ml Methylmethacrylat und 5 ml Ethylenglycoldimethacrylat hinzugefügt. Nach 10 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.5 g Kaliumperoxodisulfat und einer Spatelspitze Kaliumdisulfit, gelöst in 40 ml Wasser, initiiert. Das Gaseinleitungsrohr wurde entfernt und das Reaktionsgemisch bei 80°C ca. 2.5 h gerührt. Zum Entfernen grober Bestandteile wurde der Rohllatex durch Glaswolle filtriert.

### **Positive und negative PS-Latices**

Die Darstellung der PS-Latices ist bei Mielke (1999) beschrieben

### **NIPAM (2+) / (2-)-Latices**

Die Darstellung der NIPAM-Latices ist bei Mielke (1999) beschrieben

### **Reinigung der Rohlatices**

Die Reinigung des Rohllatex erfolgte durch ein- bis zweiwöchige Dialyse, das Ende war am nicht mehr wahrnehmbaren Monomergeruch erkennbar.

### **Bestimmung des Feststoffgehaltes und des Volumenbruchs $\varphi_0$**

Der Feststoffgehalt (g/ml) wurde durch Differenzwägung von jeweils 1 ml bei 70 °C im Tablettenröhrchen im Trockenschrank (24 h) eingetrockneter Dispersion bestimmt. Durch Division des Feststoffgehalts durch die Dichte des Polymers ( $D_{\text{Polystyrol}} = 1.06 \text{ g/cm}^3$ ,  $D_{\text{acrylate}} = 1.18 \text{ g/cm}^3$ ) wird der Volumenbruch  $\varphi_0$  erhalten. Nach der Reinigung muss der Volumenbruch neu bestimmt werden.

## **4.10 Darstellung der Hybridmaterialien aus Latices und synthetischem Hectorit**

*Zur Präparation der Hybridmaterialien wurden jeweils 50 ml 2 %ige Hectoritdispersion (Optigel SH, Südchemie) und Dispersionen von positiv oder negativ geladenem PMMA-Latex (350 nm) aus zwei Tropftrichtern langsam unter Rühren in 50 ml deionisiertem Wasser*

getropft. Die so erhaltenen Mischungen wurden weiter über Nacht im Überkopfschüttler durchmischt und daraufhin bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet. Das trockene Hybridmaterial wurde zu einem Pulver zerkleinert und Stickstoffadsorptionsmessungen unterzogen. Zur Kalzinierung wurden die Proben bei 400 °C im Ofen innerhalb einer halben Stunde auf 550 °C aufgeheizt um ein Entzünden zu vermeiden und dann 5 h bei dieser Temperatur gehalten.

### **4.11 Darstellung der Hybridmaterialien aus Latices und Montmorillonit**

Zur Herstellung der Hybridmaterialien wurden die Latex- und die Montmorillonitdispersion gleichzeitig langsam in deionisiertes Wasser unter Rühren zugetropft. Die Mischung wurde ca. 1 h gerührt und über Nacht im Überkopfschüttler durchmischt. Die Mischungen trockneten bei 70 °C im Trockenschrank ein. Zur Kalzinierung wurden die Proben bei 400 °C im Ofen innerhalb einer halben Stunde auf 550 °C aufgeheizt, um ein Entzünden zu vermeiden und dann 5 h bei dieser Temperatur gehalten.

### **4.12 Darstellung eines Latex in einer Montmorillonitdispersion**

180 ml Montmorillonitdispersion (Feststoffgehalt 0.4, 0.6, 0.8 und 1.0 %) wurden unter Stickstoffspülung auf 80°C gebracht, dann wurden 30 ml Methylmethacrylat hinzugefügt. Nach 10 min. wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.5 g im 40ml Wasser gelöstem ADMBA initiiert. Dabei konnte eine sofortige Flockenbildung beobachtet werden. Nach 2.5 h wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch durch Glaswolle filtriert. Am Rührpaddel hat sich während der Polymerisation ein fester Klumpen abgeschieden. Die Menge dieser Abscheidung stieg mit zunehmendem Montmorillonitgehalt der eingesetzten Dispersion. Die weißliche Polymerlösung wurde gesondert aufbewahrt, es konnte die Bildung von Kolloidkristallen beobachtet werden.

## 5 Gasadsorption und Textur von Bentoniten, Smectiten und Hybridmaterialien

Schon 1954 haben Barrer und MacLeod die Adsorption von polaren und unpolaren Adsorptiven auf Montmorillonit beschrieben. Die polaren Verbindungen intercalierten und verursachten bei der Desorption eine Hysterese über den gesamten  $p/p^\circ$ -Bereich. Die unpolaren Adsorptive, wie z. B. Stickstoff, erzeugten nur eine Hysterese bis zu einem kritischen  $p/p^\circ$ -Verhältnis. Unter Umständen kann aber auch eine Hysterese über den gesamten  $p/p^\circ$ -Bereich auftreten.

Viele Untersuchungen wurden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Montmorillonit gemacht (Thomas und Bohor, 1968; Stul, 1985; van Olphen, 1969). Die spezifische Oberfläche ist jedoch abhängig von der Vorbehandlung und der sich daraus ergebenden Textur. Gefriergetrockneter Montmorillonit zeigt ein völlig anderes Adsorptionsverhalten als sprühgetrockneter (Kap. 5.2.1), bei Hectorit ist dieser Unterschied noch deutlicher ausgeprägt (Kap. 5.9.1). Das Auftreten einer Hysterese ist demnach abhängig von der Anordnung der Lamellen und kann durch eine entsprechende Vorbehandlung entscheidend beeinflusst werden.

In diesem Kapitel sollen verschiedene Anordnungen der Kristallite und die daraus resultierenden Stickstoffadsorptionsisothermen betrachtet werden.

### 5.1 Sprühgetrockneter Montmorillonit

Wird als Trocknungsmethode einer Tonmineraldispersion die Sprühtrocknung angewandt, verdunstet das Dispersionsmittel in einem geheizten Raum, und die trockenen Lamellen rieseln in ein Vorratsgefäß. Dort lagern sie sich statistisch verteilt, aber durch die Größe der Kristallite bedingt in parallel orientierter Struktur an. Das Pulverdiffraktogramm (Abb. 5.1) zeigt einen nur gering ausgeprägten (001)-Reflex. Demnach liegen nur wenig ideal parallel orientierte kohärent streuende Bereiche vor. Die Auswertung der Stickstoffadsorptionsisotherme liefert eine BET-Oberfläche von nur  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , aber trotzdem eine H3 Hysterese mit einem sich daraus ergebenden Porenvolumen. Trotz der ungeordneten Anordnung der Montmorillonitlamellen ist die äußere spezifische Oberfläche bei kleinem  $p/p^\circ$ -Verhältnis sehr klein und die innere Struktur für Stickstoff nicht zugänglich. Abb. 5.2 zeigt eine mögliche Anordnung der flexiblen Kristallite nach der Sprühtrocknung.

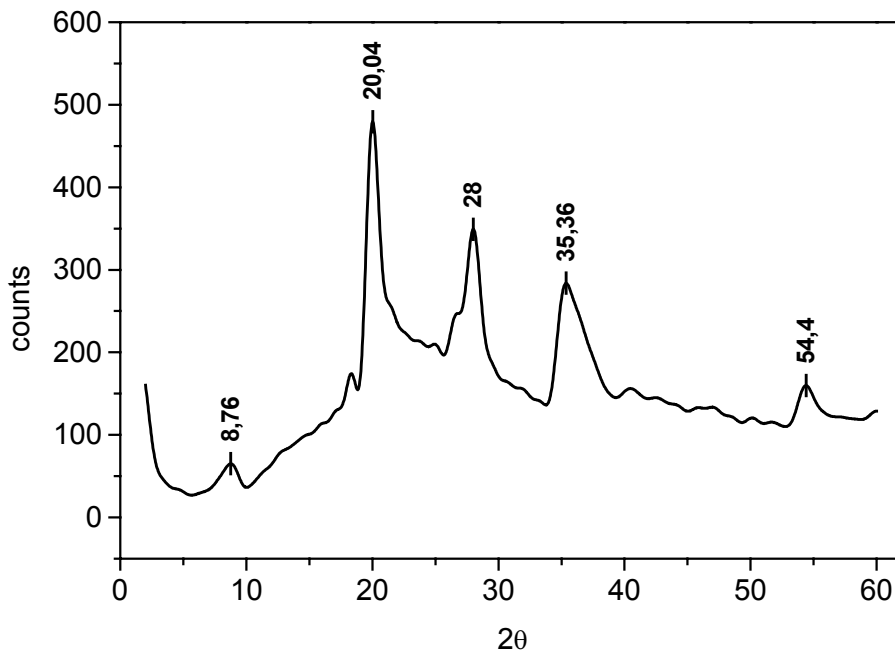


Abb. 5.1: Pulverdiffraktogramm des sprühgetrockneten Natriummontmorillonits

Zabat et al. (1997) haben Natriummontmorillonitfilme mit TEM-Aufnahmen untersucht und ähnliche Strukturen gefunden. Die äußeren Lamellen schließen dabei die inneren Bereiche ab. Bei steigendem Druckverhältnis können dann zunehmend Teile der Adsorbatschicht zwischen die Lamellen wandern, wahrscheinlich können auch einige Stickstoffmoleküle zwischen die Schichten kohärenter Bereiche dringen, worauf schon Barrer (1956) hingewiesen hat. Auch Thomas und Bohor (1968) und Thomas et al. (1970) haben auf ein Eindringen von Stickstoff und  $\text{CO}_2$  zwischen die Montmorillonitelamellen hingewiesen. Die Adsorbatschicht wird dabei kontinuierlich aufgefüllt und die Isotherme steigt langsam ab  $p/p^\circ$  ca. 0.7 unter weiterer Einlagerung von Stickstoff an, um schließlich in die Kondensation überzugehen.

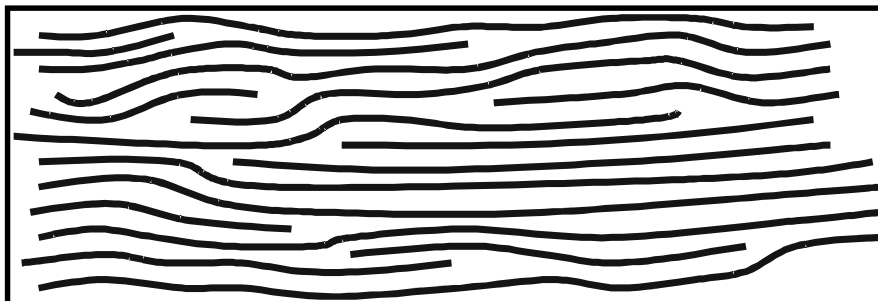


Abb. 5.2: Wahrscheinliche Anordnung von Montmorillonitlamellen nach der Sprühtrocknung. Die inneren Bereiche sind durch darüberliegende Lamellen abgeschlossen.

Es ist vorstellbar, dass dieser Prozess zeitabhängig ist. Mit beginnender Desorption wird die auf der äußeren Oberfläche vorhandene Adsorbatschicht langsam wieder desorbiert, die Eingänge zur inneren Struktur werden ebenfalls entleert. Einige Desorptionsisothermen von Montmorilloniten gehen erst nach einem steilen Abfall in die Hysterese über, abhängig vom Beginn der Desorption auf der  $p/p^\circ$ -Achse. Durch das angelegte Vakuum sollten die flexiblen Lamellen dann die zwischen den Schichten befindlichen quasiflüssigen Bereiche abschließen und eine Desorption dieser Moleküle verhindern. Der in Hohlräumen (cavities) zurückgehaltene Stickstoff weist einen anderen Zustand als in normal flüssiger Form auf und ist abhängig von der Eigenschaft der begrenzenden Wand (Sing, pers. Gespräch). Schreiber et al. (2001) haben in mesoporösen MCM-Materialien das Auftreten von mehreren unterschiedlichen Eisformen untersucht. Auch Stickstoff sollte einer porenwandbedingten Strukturveränderung unterliegen und den Hohlraum bei einem ganz bestimmten Druckverhältnis verlassen. An einem kritischen  $p/p^\circ$ -Verhältnis (oberhalb von 0.42) ändert sich der Zustand des quasiflüssigen Adsorbats durch Überschreiten der flüssig-gasförmig Grenzlinie im Zustandsdiagramm. Das jetzt gasförmig vorliegende und auch wesentlich mehr Platz einnehmende Adsorbat sprengt die Struktur auf und verlässt die Zwischenschichtbereiche. Die Hysterese schließt sich an diesem Punkt und der Desorptionsast verläuft deckungsgleich mit dem Adsorptionsast. Die Anordnung der Kristallite wird dadurch verändert (Kap. 5.2.2).

Schon 1979 haben Broeckhoff und van Beek die sich durch den Hystereseschluss ergebende Porengröße nach Auswertung über die Kelvin-Gleichung als Artefakt gedeutet.

## 5.2 Gefriergetrockneter Montmorillonit

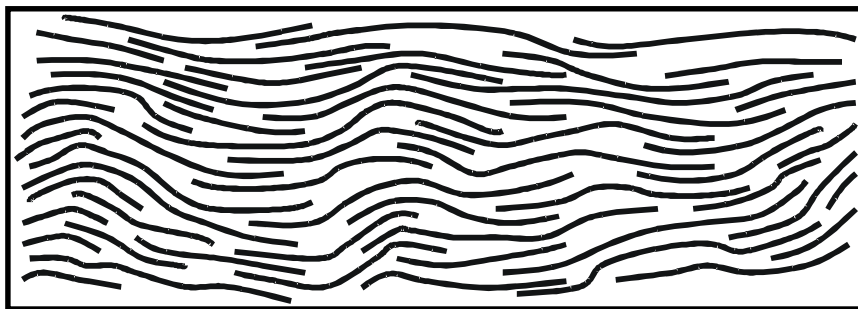


Abb. 5.3: Mögliche Anordnung von gefriergetrocknetem Montmorillonit. Die Bänderstrukturen der Dispersion sind zu einem dichten Gefüge ohne Parallelorientierung zusammengedrückt

In Dispersion delaminiert die Natriumform weitestgehend in isolierte Kristallite, die beim Trocknen durch Aufkonzentrierung Bänderstrukturen einnehmen und meist über Fläche-Fläche Kontakte verknüpft sind (Lagaly, 1986). Bei der Gefriertrocknung wird durch den



Übergang des Dispersionsmittels von fest zu gasförmig vermieden, dass die Kapillarkräfte die Montmorillonitlamellen zusammenziehen. Die in Dispersion vorherrschende Struktur bleibt weitestgehend erhalten. Nakazawa et al. (1987) haben die Abhängigkeit der gebildeten Strukturen von der Konzentration und der Gefriertrate gezeigt. Man nimmt an, dass durch die Fläche-Fläche Kontakte, die nur an den äußeren Enden der Lamellen auftreten, eine Stapelung und Parallelorientierung der Kristallite verhindert wird. Die Bänderstrukturen können während der Mehrschichtadsorption zwar von Stickstoff durchdrungen und auseinandergepresst werden, erzeugen bei der Desorption aber keine Hysterese (Abb. 5.4). Das Adsorbat wird nicht in Hohlräumen zurückgehalten, es kann das relativ offene Gerüst leicht wieder verlassen. Weil die Struktur bei niedrigen  $p/p^\circ$ -Verhältnissen noch relativ gut durch außen liegende Lamellen abgeschlossen ist, resultiert eine geringe BET-Oberfläche von  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ . Durch zusätzlich vorhandene Fläche-Kante Kontakte ist das Gerüst jedoch aufgelockert und dem Stickstoff ist eine größere Oberfläche zugänglich als in der sprühgetrockneten Form. Ben Rhaiem et al. (1987) haben anhand von TEM Aufnahmen gezeigt, dass die Schichten der lamellaren Bereiche von Natriummontmorillonit vier bis zehn Kristallite enthalten und hochflexibel sind, Faisander et al. (1998) haben die Zunahme der Schichtstapel mit steigender Elektrolytkonzentration einwertiger Ionen beschrieben.

Durch Mahlen des gefriergetrockneten Montmorillonits z. B. in einer Kugelmühle wird die dichte Anordnung aufgebrochen und das zusammenhängende Gefüge in Bruchstücke zerschlagen. Parallel orientierte Bereiche sind jetzt zugänglich und erzeugen bei der Desorption eine Hysterese. Die BET-Oberfläche des aufbereiteten und gemahlene M48-Montmorillonits liegt mit ca.  $35 \text{ m}^2/\text{g}$  im Bereich der Natrium-Rohbentonite.

### 5.2.1 Stickstoffadsorptionsmessungen

Sprühgetrockneter Natriummontmorillonit zeichnet sich durch eine sehr geringe BET-Oberfläche von ca. 2 bis  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  aus und zeigt dennoch eine beachtliche Hysterese im Mesoporenbereich (Abb. 5.4). Das sich daraus ergebende Schlitzporenvolumen von ca.  $20 \text{ }\mu\text{l}/\text{g}$  und die Schlitzporenoberfläche von ca.  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  scheinen physikalisch nicht sinnvoll, da die BET-Oberfläche die Mesoporenoberfläche beinhaltet, diese jedoch wesentlich größer ist. Es ist also nicht sinnvoll, bei Montmorillonit von einem Mesoporenvolumen zu sprechen. Wodurch wird die Hysterese aber bedingt? Im Sprühtrocknungsprozess wird eine Dispersion durch eine feine Düse in einen aufgeheizten Raum gepresst. Das Dispersionsmittel verdampft und die Montmorillonitlamellen werden in das Sammelgefäß geblasen. Dort ordnen sie sich jedoch nicht in statistischer Verteilung, sondern in paralleler Orientierung an.

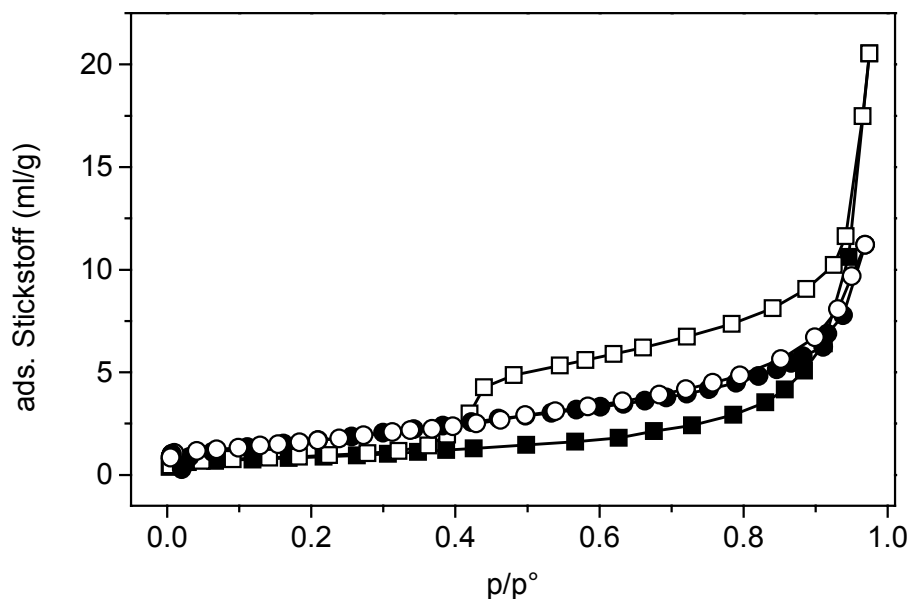


Abb. 5.4: Stickstoffadsorptionsisothermen von sprüh- (Ads: ■; Des: □) und gefriergetrocknetem (Ads: ●; Des: ○) Natriummontmorillonit

Bei der Gasadsorptionsmessung sind innere Schichten durch das angelegte Vakuum nicht zugänglich und liefern keinen Beitrag zur Oberfläche. Im Bereich der Kondensation delaminieren die Lamellen dann durch eindringenden Stickstoff.

Das zu Beginn der Desorption angelegte Vakuum läßt den äußersten Teil des intercalierten Stickstoffs entweichen. Danach verschließen die flexiblen Lamellen durch Zusammentreffen der äußersten Ränder den weiteren Schichtzwischenraum und verhindern so ein weiteres Entweichen des quasiflüssigen Stickstoffs aus dem Schichtzwischenraum. An einem bestimmten  $p/p^\circ$ -Verhältnis überschreitet der Stickstoff die flüssig-gasförmig Grenze im Phasendiagramm, deren Lage durch das Adsorptionspotential und die Wandbeschaffenheit beeinflusst wird. An diesem Punkt entweicht der in den Schichtzwischenräumen zurückgehaltene Stickstoff und ruft den Hystereseschluss hervor. Der vermeindliche, nach der Kelvin-Gleichung bestimmbare Porenradius ist deshalb eher ein qualitatives Maß für die Flexibilität und Größe der Montmorillonitlamellen. Auch die Oberflächenbeschaffenheit und das dadurch auf den Stickstoff wirkende Adsorptionspotential spielen hier eine Rolle.

Wird die Struktur des Montmorillonits durch eine mehr statistische Anordnung der Lamellen verändert und die Zahl der parallel orientierten Bereiche verringert, sollte die Hysterese eine andere Form annehmen. Wird eine 3 %ige Montmorillonitdispersion gefriergetrocknet, bleiben die delaminierten Strukturen in der Dispersion weitgehend erhalten. Die Adsorptionsmessung zeigt deshalb auch fast keine Hysterese mehr, da keine Schichtzwischenräume mehr von Stickstoff belegt werden können. Die in der Dispersion auftretenden Bänderstrukturen (Lagaly et al., 1993b) schließen aber auch hier nach dem

Trocknen die inneren Lamellen ab und führen ebenfalls zu einer geringen BET-Oberfläche ( $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Sie überlappen aber nicht weit genug, um Hohlräume zu bilden, die den Stickstoff während der Desorption zurückhalten können. Die theoretische, in verdünnter Dispersion annähernd erreichbare Oberfläche von Montmorillonit von  $740$  bis  $750 \text{ m}^2/\text{g}$  (Lagaly et al., 1997) ist im trockenen Zustand nie erreichbar.

### 5.2.2 Zyklische Messungen

Bei der Gasadsorptionsmessung von gefriergetrockneten Bentonit- und Montmorillonitproben fiel auf, dass sich die Struktur der Proben im Kolben nach der Messung verändert hatte (Bojemüller, 1998). Während das gefriergetrocknete Material faserig und zusammenhängend war, ließ es sich nach der Messung als grobes Pulver aus dem Messkolben entfernen. Die vernetzten Strukturen müssen also aufgebrochen worden sein. Wird sprühgetrockneter Montmorillonit mehrmaligen Stickstoffadsorptionsmessungen unterzogen, verändern sich die Ergebnisse deutlich. Die BET-Oberfläche des Desorptionszweiges steigt mit der Zahl der Messungen an, die Hysterese im Niederdruckbereich nimmt dabei zu (Abb. 5.5). Vor der sechsten Messung wurde die Probe vor dem erneuten Evakuieren mehrere Tage offen im Kolben liegengelassen, um einen Luftfeuchtigkeitszutritt zu ermöglichen. Die BET-Oberfläche sinkt dabei wieder stark ab. Zwischen der siebten und achten Messung lagen mehrere Wochen, die das Material unter Vakuum gehalten wurde. Während dieser Zeitspanne trat auch hier wieder eine Strukturumordnung auf.

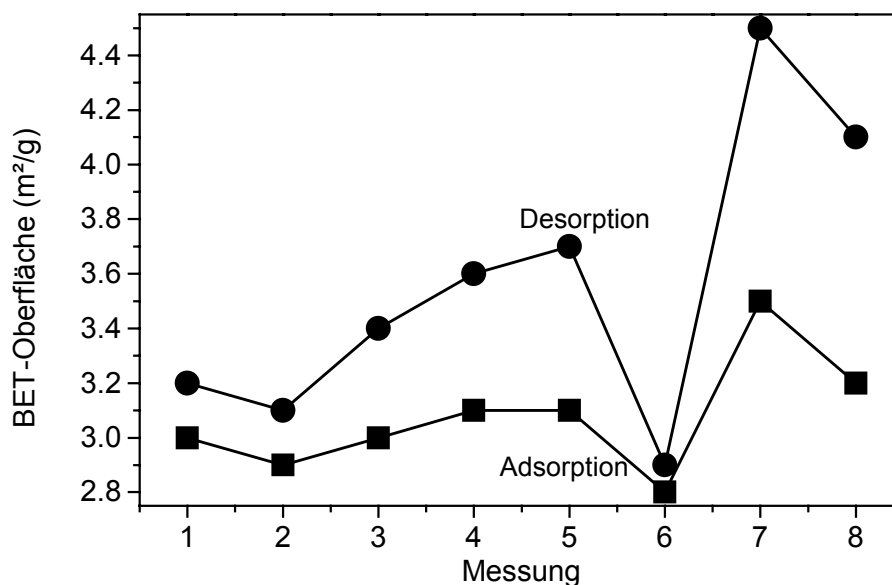


Abb. 5.5: BET-Oberfläche (Ads.: ■, Des.: ●) von wiederholten Messungen an Natriummontmorillonit (M40a)

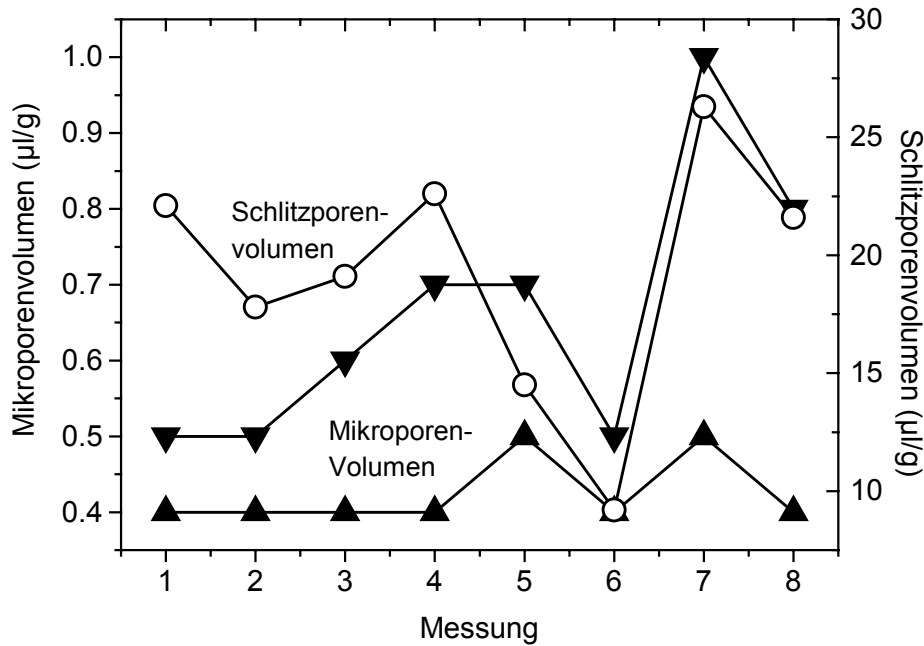


Abb. 5.6: Mikroporenvolumen (Ads.: ▲, Des.: ▼) und Schlitzporenvolumen (○) von wiederholten Messungen an Natriummontmorillonit (M40a)

Das Mikroporenvolumen aus dem Desorptionszweig weist den gleichen Verlauf wie die BET-Oberfläche auf. Auch das Schlitzporenvolumen als Maß für den zwischen den Schichten zurückgehaltenen Stickstoff verändert sich mit der Zahl der Messungen (Abb. 5.6). Die Lage des Hystereseschlusses verschiebt sich deutlich (Abb. 5.7).

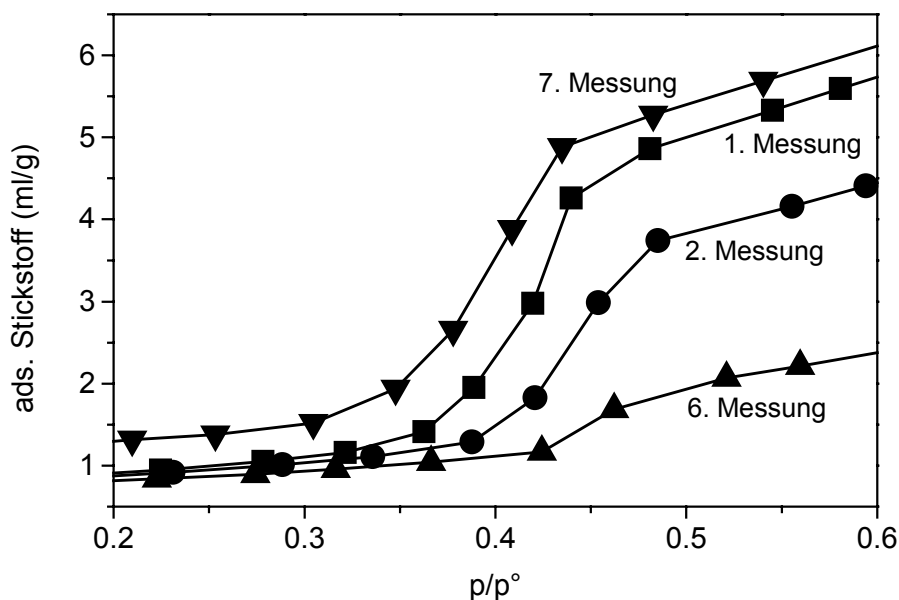


Abb. 5.7: Stickstoffdesorptionsisothermen (Ausschnitt) von wiederholten Messungen (1. Messung: ■, 2.: ●, 6.: ▲, 7.: ▼) an Natriummontmorillonit (M40a)

Beim Entweichen des quasiflüssigen Stickstoffs aus den Zwischenschichtbereichen werden die Schichten auseinandergesprengt und die Struktur zu einer lockeren, besser zugänglichen

Anordnung hin verändert. Dieses äußert sich in der Zunahme der BET-Oberfläche und des Mikroporenvolumens. Hat der Montmorillonit Zeit, sich unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit oder im Vakuum zu reorganisieren und eine stärker texturierte Anordnung einzunehmen, nimmt damit die Zugänglichkeit der Kristallitoberflächen wieder ab (Messung 6). In der darauffolgenden Messung hatte der Stickstoff wieder die Möglichkeit, stärker in die Schichtzwischenräume vorzudringen und eine größere Hysterese zu erzeugen. Die Messergebnisse zeigen, dass die Montmorillonitlamellen sich während der Stickstoffadsorptionsmessung in ihrer Anordnung verändern und das Ergebnis der Messung sehr empfindlich von der Vorbehandlung abhängt.

### 5.3 Rohbentonite

Durch zwischen den Schichtstapeln eingelagerte Quarzteilchen, Huminstoffe und Eisenoxide ist eine Durchdringbarkeit des Gefüges für Stickstoff gewährleistet, zusätzlich werden dadurch Mikroporen erzeugt. Die BET-Oberfläche der Natriumbentonite ist dementsprechend bis zu 10-fach größer als beim reinen Montmorillonit (Kap. 6).

### 5.4 Kalzinierte Bentonite und Smectite

Durch die Kalzinierung der Bentonite und Montmorillonite wird das Zwischenschichtwasser schlagartig verdampft und die Struktur durch entweichenden Dampf aufgeweitet. Je nach Höhe der Temperatur werden Bruchstücke aus der Oktaederschicht gelöst und in das lockere Gefüge abgegeben. Beide Effekte, die Bildung von Kanälen durch entweichendes Wasser und die Auflockerung der Struktur durch Bruchstücke, bewirken eine bessere Durchdringbarkeit für Stickstoff. Die abgebröckelten Schichten schaffen Eingänge zu den Zwischenschichtbereichen. Es ist auch denkbar, dass abgebröckelte Aluminiumspezies schon in diesem Stadium Kristallite aneinander binden. Zum einen steigt die BET-Oberfläche an (sprühgetrockneter Montmorillonit M40a: von 2 m<sup>2</sup>/g (unbehandelt) auf 12,9 m<sup>2</sup>/g, 350 °C, Ads.), zum anderen kann bei hohem p/p<sup>o</sup>-Verhältnis mehr Stickstoff zwischen die Schichten wandern und eine größere Hysterese erzeugen (Montmorillonit M40a: von 19 µl/g (unbehandelt), auf 25,6 µl/g, 350 °C). Bei noch höherer Temperatur setzt die Oktaederschichtwasserabgabe ein und ein zweites Maximum der BET-Oberfläche (16 m<sup>2</sup>/g, 500 °C) und des Porenvolumens (47 µl/g, 500 °C) tritt in Erscheinung. Bei nur geringfügig höheren Temperaturen sintern die Lamellen zusammen und die Zwischenschichtbereiche sind nicht mehr für Stickstoff erreichbar. Die BET-Oberfläche und die Hystereseefläche nehmen dann wieder drastisch ab (2,9 m<sup>2</sup>/g, 5,6 µl/g, 650 °C).

## 5.5 Heterokoagulation mit positiv geladenen Latices

Um eine porösere Struktur der Montmorillonitlamellen ohne weitgehende Parallelreorientierung beim Trocknen zu erzeugen, wurde der Einsatz von verschiedenen, wieder entfernbaren „spacern“ untersucht. Larsson und Siffert (1983) haben positiv geladenes Lysozym zwischen Montmorillonitschichten intercaliert und einen Delaminationsmechanismus vorgeschlagen. Über eine Intermediatbildung mit außen auf den Kristallitstapeln adsorbiertem Lysozym werden in einer langsam fortschreitenden Delamination Lyszym-Montmorillonit-Kristalle gebildet. Grundlage ist dabei die stärkere ionische Lysozym-Montmorillonit-Bindung gegenüber der Montmorillonit-Montmorillonit-Wechselwirkung. Wird anstelle des Polypeptids ein positiver Latex verwendet, sollte ein ähnlicher Mechanismus auftreten und bei genügend großer Polymerkonzentration eine nahezu vollständige Delamination der Montmorillonitlamellen erfolgen. Tatsächlich treten die dazugehörigen Isothermen mit Hysteresen, die nicht auf der Einlagerung von Stickstoff in Zwischenschichtartigen Bereichen beruhen, bei Heterokoagulaten mit positivem PMMA-Latex nach der Kalzinierung auf (Kap. 7.4.2).

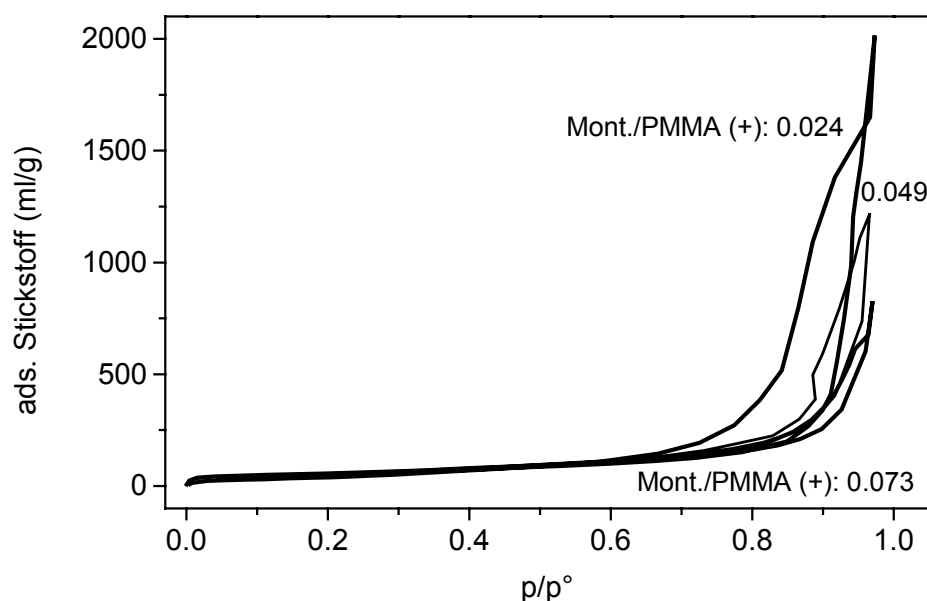


Abb. 5.8: Adsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA Latex (20.5 %), Montmorillonit-Latex-Massenverhältnisse: oben: 0.024, Mitte: 0.049, unten: 0.073

Das Adsorbat wird nur noch durch Netzwerkfiltereffekte im porösen Lamellengerüst zurückgehalten und diffundiert über einen größeren Bereich vor dem Erreichen des kritischen  $p/p^\circ$ -Verhältnisses aus der Struktur heraus (Abb. 5.8). Mit unterschiedlichen Latex-Montmorillonit-Verhältnissen lassen sich verschiedene Hystereseformen erzeugen. Beim Übergang von der laminaren zur statistischen Verteilung der Lamellen verschwindet die Hysterese zum Teil vollständig.

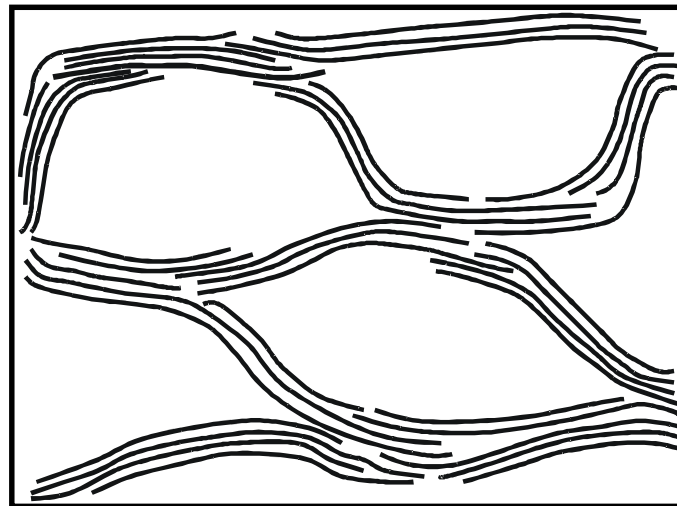


Abb. 5.9: Mögliche vorwiegende Parallelorientierung der Montmorillonitlamellen mit großen Hohlräumen im kalzinierten Hybridmaterial mit positivem Latex.

### 5.6 Hybridmaterialien mit negativ geladenen Latices

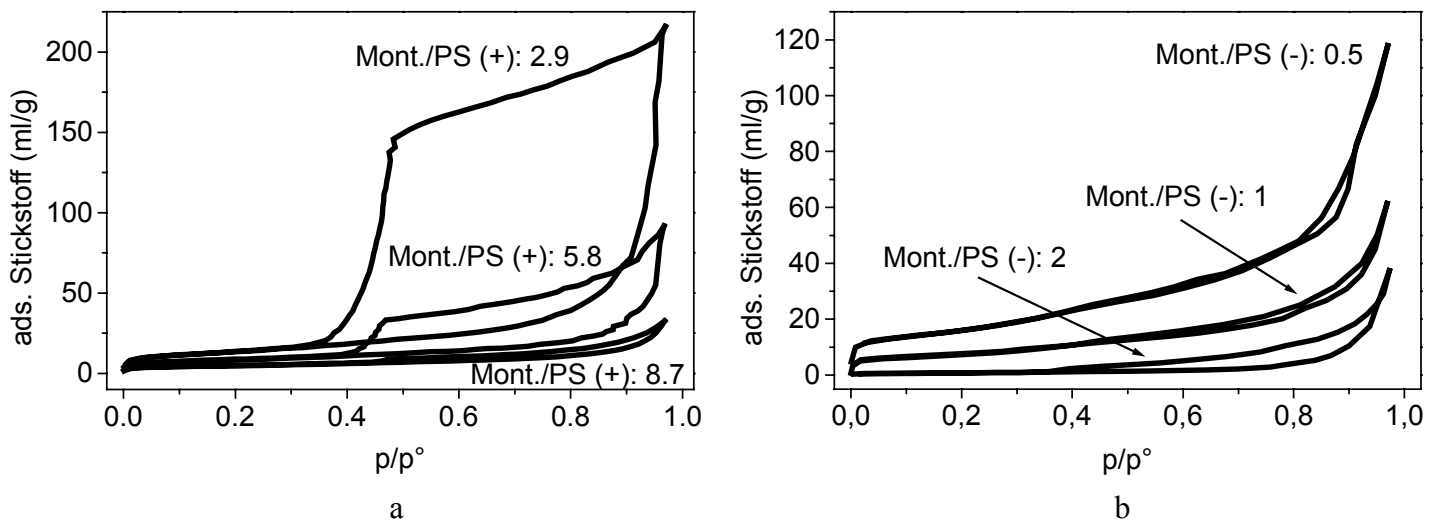


Abb. 5.10: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit und positiv geladenem PS-Latex (0,35 %), Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: oben: 2,9, Mitte: 5,8, unten: 8,7 (a) und aus Natriummontmorillonit und negativem PS-Latex, Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis oben: 0,5, Mitte: 1, unten: 2 (b)

Nach der Kalzinierung liegen weniger parallel orientierte Montmorillonitbereiche vor. Die Hysterese der Isothermen ist weitaus kleiner als bei den Hybridmaterialien mit positivem Latex. Besonders deutlich wird dies bei den starren Polystyrollatices (Abb. 5.10a und 5.10b).

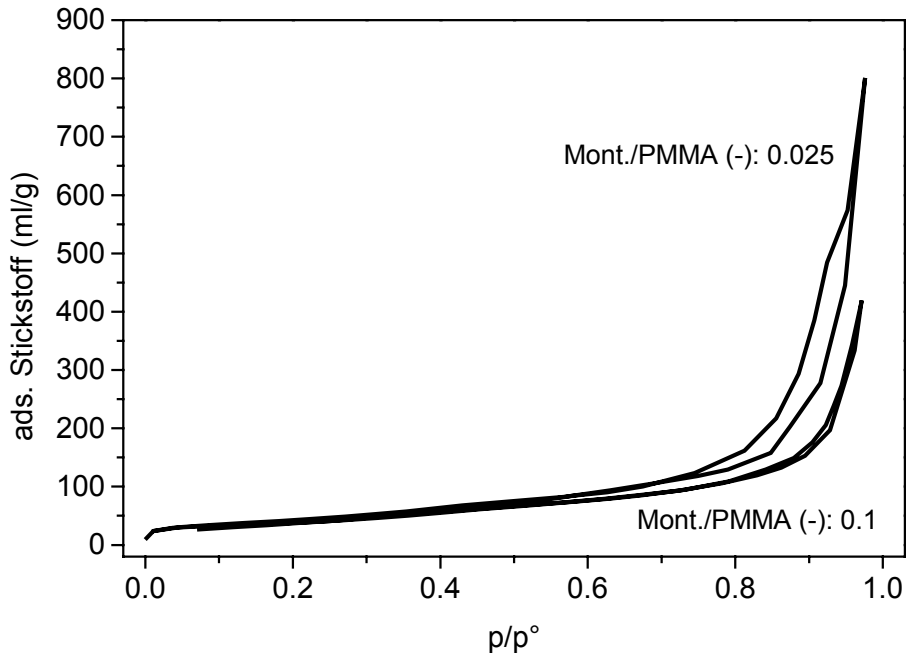


Abb. 5.11: Isothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit und negativ geladenem PMMA-Latex (20 %), oben Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: 0.025, unten: 0.1

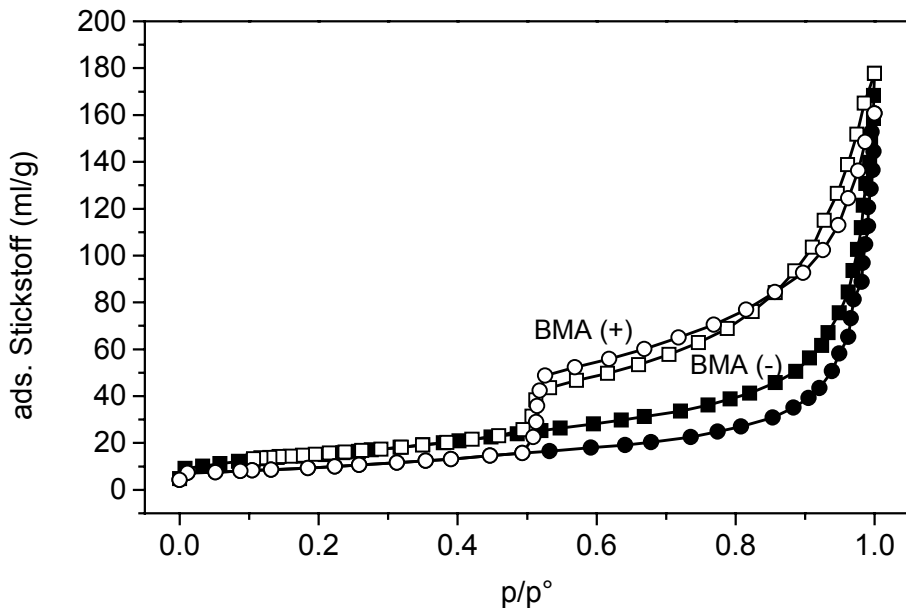


Abb. 5.12: Stickstoffadsorptionsisotherme von kalziniertem Hybridmaterial aus Natriummontmorillonit und positivem (Ads: ●, Des: ○) und negativem (Ads: ■, Des: □) BMA-Latex, Massenverhältnis jeweils 1

Auch bei den mittelharten PMMA-Latices ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen, aber weniger deutlich ausgeprägt (Kap. 7.4.1 und 7.4.2) (Abb. 5.8 und 5.11), da sich die Lamellen im angeschmolzenen PMMA-Latex noch umorientieren können. Im weichen BMA-Latex ist dieser Unterschied auch noch zu erkennen (Abb. 5.12). Die BET-Oberfläche der BMA-Materialien ist relativ klein, die Struktur der Lamellen ist vergleichbar mit der des sprühtrock-



neten Montmorillonits. Während des Kalzinierungsprozesses hatten die Lamellen die Möglichkeit, sich in der Schmelze umzuorientieren und in Domänen anzuordnen.

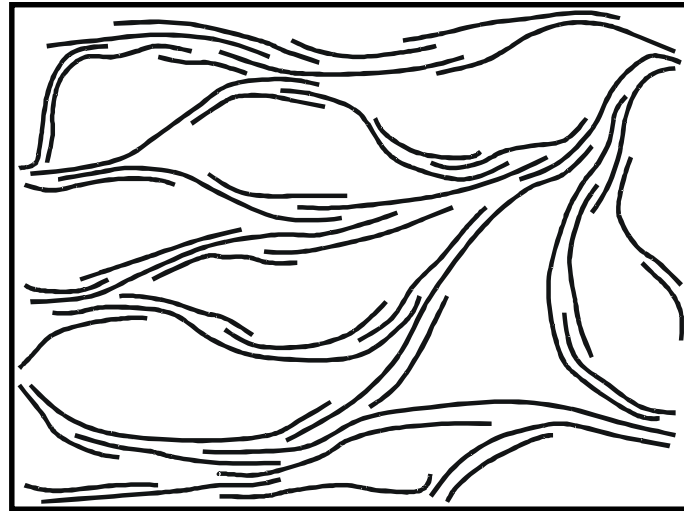


Abb. 5.13: Mögliche Anordnung der Montmorillonitlamellen im kalzinierten Hybridmaterial mit negativem Latex, vorwiegend Bänderstrukturen mit großen Hohlräumen

### 5.7 Hybridmaterialien mit Farbrußen

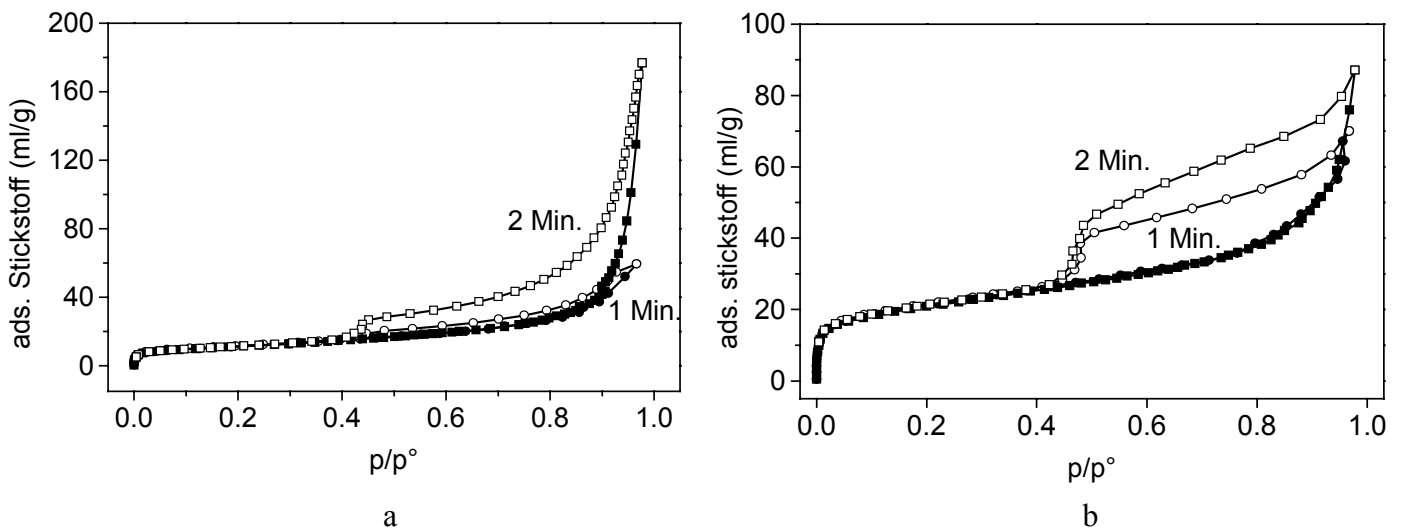


Abb. 5.14: Gasadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40b (3 g) und Farbruß SS 4 (1 g), bei einminütiger (Ads: ●, Des: ○) und zweiminütiger Gleichgewichtszeit (Ads: ■, Des: □) (a) und Calciumbentonit M47 (3 g) und SS 4 (1 g), bei einminütiger (Ads: ●, Des: ○) und zweiminütiger Gleichgewichtszeit (Ads: ■, Des: □) (b)

Die in Abb. 5.9 und 5.13 skizzierten Strukturen basieren auf TEM-Aufnahmen von konzentrierten Montmorillonitsuspensionen (Ben Rhaiem et al., 1987; 1998; Faisander et al., 1998; Touret et al., 1990).

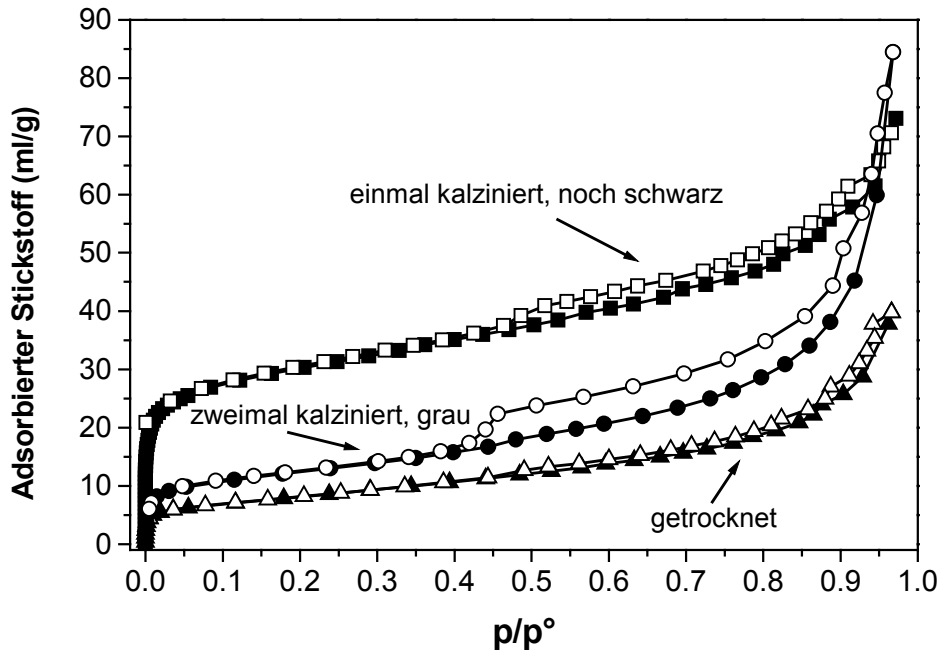


Abb. 5.15: Stickstoffadsorptionsisothermen von Hybridmaterial aus 3 g Natriumbentonit M40a und 1 g Farbruß SS 100 (Massenverhältnis 3:1), nach Dispergierung getrocknet, einmal und zweimal kalziniert

Eine weitere Möglichkeit zur Veränderung der Struktur der Kristallite ist die Mischung von Montmorillonitdispersionen mit Farbrußen. Durch abspaltbare Protonen auf der nachbehandelten Oberfläche der Ruße ist eine gewisse Dispergierbarkeit gegeben. Die kalzinierten Hybridmaterialien zeigen je nach Kalzinierungsdauer und Rußgehalt größere BET-Oberflächen als die getrockneten Mischungen (Abb. 5.15). Eine verlängerte Gleichgewichtszeit bei der Gasadsorptionsmessung lässt mehr Stickstoff zwischen die Kristallite wandern und erzeugt eine größere Hysterese (Abb. 5.14a und 5.14b).

## 5.8 Synthetischer Hectorit

Die besonders feinteiligen synthetischen Hectoritkristallite weisen im unbehandelten Zustand eine statistische Anordnung auf, bei der nach der Auffüllung der Mikroporen Stickstoff bis zu einem  $p/p^\circ$ -Verhältnis von ca. 0.85 in Mehrschichtadsorption adsorbiert wird (Abb. 5.16). Die ausgeprägte Mehrschichtadsorption ist aber ein Artefakt und beinhaltet die kontinuierliche Auffüllung der strukturellen Hohlräume und Schichtzwischenräume mit zunehmendem Stickstoffdruck bis zum Maximum bei  $p/p^\circ = 0.85$ . Sind die Poren aufgefüllt, geht die Adsorption in eine Parallele zur  $p/p^\circ$ -Achse über. Bei der Desorption hält das Porennetzwerk den Stickstoff zurück, Hysterese tritt auf. Beim kritischen Druck ändert der Stickstoff seinen Zustand und entweicht aus den Poren. Die Anordnung der Kristallite wird dadurch verändert.

## 5.9 Gefriergetrockneter synthetischer Hectorit

Die in Dispersion aufgebaute bänderförmige Anordnung der Kristallite ist nach der Gefrier-trocknung nicht mehr so porös wie die des unbehandelten Hectorits. Die Orientierung der Lamellen erzeugt bei der Stickstoffadsorption eine Isotherme des Typs Ib ohne Hysterese (Abb. 5.16). Es sind keine parallelorientierten Bereiche mehr vorhanden, in die das Gas eindiffundieren kann, die Bänderstrukturen liegen analog zum gefriergetrockneten Montmorillonit weitestgehend versetzt parallel und weisen nur noch Mikroporen auf.

### 5.9.1 Stickstoffadsorptionsmessungen

Der verwendete Hectorit ist ein synthetisches Produkt (Optigel SH®) der Firma Südchemie. Er wird als Verdickungsmittel eingesetzt und zeichnet sich durch seine geringe Teilchengröße ( $\leq 2 \mu\text{m}$  Durchmesser) aus. Die Größenverteilung ist zudem sehr uneinheitlich. Hectoritdispersionen sind farblos und klar und bilden schon bei wenigen Massenanteilen steife Gele.

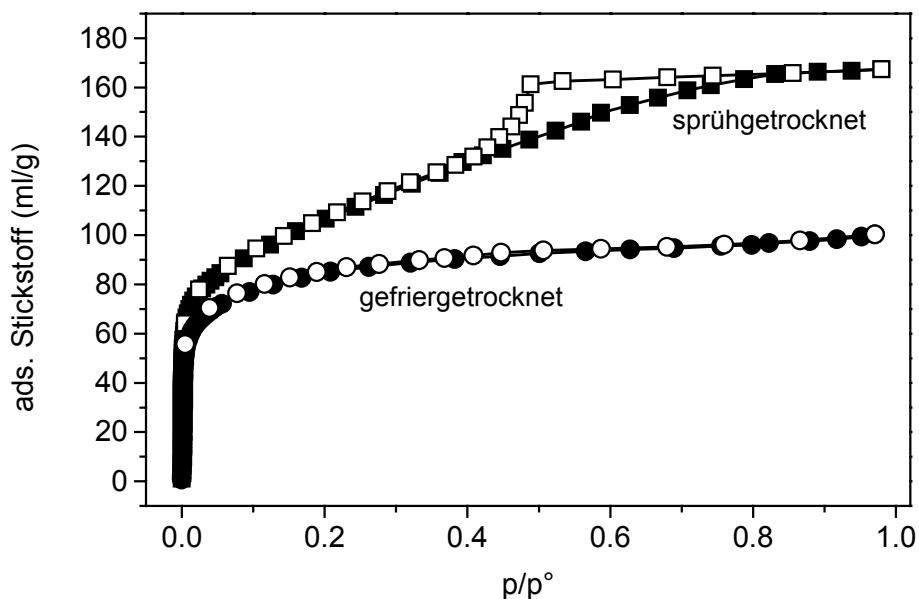


Abb. 5.16: Stickstoffadsorptionsisothermen von synthetischem Hectorit, sprühgetrocknet (Ads: ■, Des: □) und gefriergetrocknet (Ads: ●, Des: ○)

Die Struktur der Hectoritlamellen in der Dispersion kann weitestgehend durch Gefrier-trocknung aufrechterhalten werden, während eine bei Normaldruck und Temperatur eingetrocknete Dispersion durch Kapillarkräfte vollständig zusammensinkt und ein festes Sediment mit spezifischer Oberfläche  $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  bildet. Während beim sprühgetrocknetem Material eine Isotherme vom Typ IVb mit einer Hysterese des Typs H2 auftritt, ist die Isotherme des gefriergetrockneten Materials vom Typ Ib und vollständig reversibel (Abb. 5.16). Die Typ IVb Isotherme des sprühgetrockneten Materials weist durch den ansteigenden

Adsorptionsast eine Mehrschichtadsorption auf, die Hysterese der Desorption tritt durch Filtereffekte des Netzwerks in Erscheinung, der Stickstoff wird zurückgehalten und kann erst am kritischen Druck von ca.  $p/p^\circ = 0.45$  entweichen. Beim gefriergetrockneten Material tritt dieser Effekt nicht mehr auf, die Anordnung der Hectoritlamellen ist hier statistisch und ohne parallele orientierte Bereiche, die den Stickstoff zwischen den Schichten und Schichtstapeln zurückhalten oder tieferliegende Regionen abdichten könnten. Das langgezogene, zur  $p/p^\circ$ -Achse fast parallele Plateau indiziert gegenüber dem unbehandelten Material eine relativ geringe Mehrschichtadsorption auf der äußeren Oberfläche. Die Mikroporen werden bei beiden Isothermen zu Beginn der Adsorption aufgefüllt. Das relativ späte Erreichen des Punktes B, ab dem der lineare Bereich der Isotherme beginnt, deutet auf einen kooperativen Porenfüllprozess hin. Da in diesem Fall aber keine Poren, sondern Schichtzwischenräume aufgefüllt werden, bedeutet das verzögerte Erreichen des linearen Bereiches das langsame Eindringen der Stickstoffmoleküle zwischen die Hectoritlamellen und in das Schlitzporensystem. Dennoch unterscheiden sich die hier vorliegenden Isothermen grundlegend von denen des Montmorillonits.

Tab. 5.1: Stickstoffadsorptionsmessungen an sprühgetrocknetem und gefriergetrocknetem Hectorit

Hectorit	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
Sprühgetr.	372.6	377.7	129.5	103.9	85.8	116.9	85.8
Gefriergetr.	299.0	298.5	23.7	83.3	68.0	111.0	68.0

### 3.9.2 Zyklische Messungen

Wird synthetischer Hectorit der mehrmaligen Gasadsorption unterzogen, treten auch Unterschiede in der Isothermengestalt auf. Die zweite Messung liefert eine größere BET-Oberfläche und ein größeres Schlitzporenvolumen. Der Hystereseschluss verschiebt sich zu kleinerem  $p/p^\circ$ -Verhältnis, der Stickstoff wird länger zwischen den Lamellen zurückgehalten. Beim dritten und vierten Messzyklus liegt der Hystereseschluss an gleicher Stelle, das Schlitzporenvolumen ändert sich aber nochmals deutlich (Abb. 5.17). Durch die erste Messung muss der Hectorit eine Strukturänderung erfahren haben, die eine größere BET-Oberfläche erzeugt, die zwischen den Schichten zurückgehaltene Menge Stickstoff vergrößert und dessen Bindungsstärke im Material erhöht hat. Die Anordnung der Hectoritlamellen ist dementsprechend verändert worden, dass mehr Mikroporen zugänglich sind. Die spezifische Oberfläche aus der t-plot Analyse (Ads.) nimmt entgegen der BET-Oberfläche ab (Tab. 5.2).

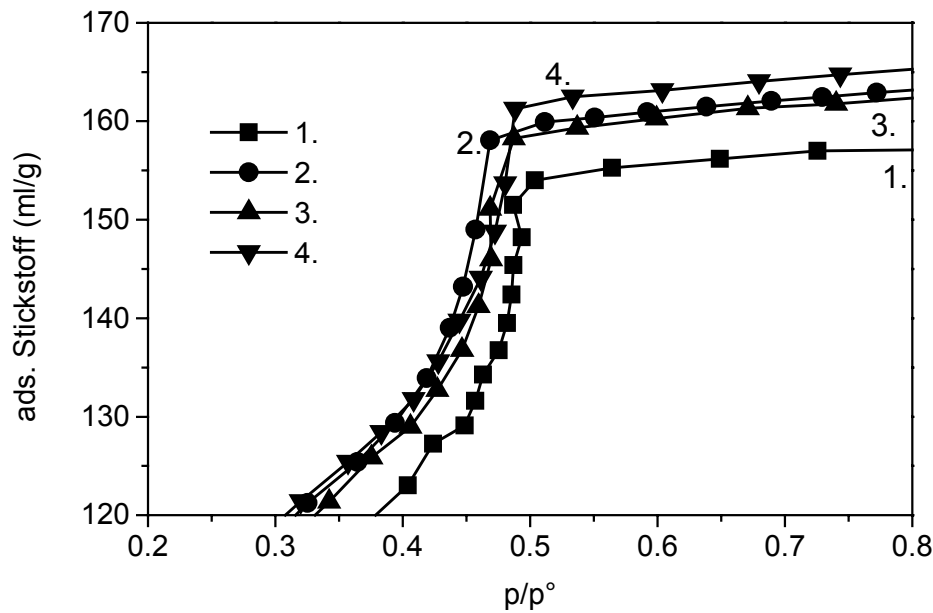


Abb. 5.17: Stickstoffdesorptionsisothermen von wiederholt gemessenem synthetischem Hectorit (1.: ■, 2.: ●, 3.: ▲, 4.: ▼), Ausschnitt

Bei jedem Hystereseschluss wird die Struktur wie beim Montmorillonit durch gasförmig entweichenden Stickstoff gesprengt und die Anordnung verändert. Der Hectorit zeigt aber im Gegensatz zum Montmorillonit eine IVb Isotherme mit einer H2 Hysterese, die auf einer verschobenen Entleerung von Hohlräumen durch Netzwerkfiltereffekte beruht. Das Lamellengerüst muss demnach sehr ungeordnet und hochporös sein, wird aber keinen Stickstoff zwischen die einzelnen parallelen Lamellen eindringen lassen. Durch die kleine Teilchengröße der Hectoritlamellen scheint dies plausibel.

Tab. 5.2: Ergebnisse der Stickstoffadsorption zyklischer Messungen an Hectorit

Messung	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1	349.1	354.8	118.5	111.4	75.2	99.0	75.2
2	367.4	373.3	130.1	107.3	81.7	103.0	85.1
3	362.5	368.1	124.9	97.8	77.5	144.5	77.4
4	372.6	377.7	129.5	103.9	85.8	116.9	85.8

## 5.10 Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latices

Die getrockneten und die kalzinierten Hybridmaterialien weisen Isothermen des Typs IIb auf und ähneln den Montmorillonit Isothermen mit Parallelorientierung der Lamellen. Die auftretenden Hysteresen sind eine Mischform aus Typ H2 und H3 mit parallelem Verlauf zur  $p/p^\circ$ -Achse des Desorptionsastes.

## 6 Kalzinierte Bentonite und Smectite

### 6.1 Kohlenstoffgehalt

Erwartungsgemäß sinkt der Anteil an Kohlenstoff, der durch Huminstoffe hervorgerufen wird, bei der Kalzinierung der Bentonite (Abb. 6.1). Bei den Natriumbentoniten M40a und M40b beginnt die Abgabe schon oberhalb von 350 °C, während die Calciumbentonite M48 und M50 erst oberhalb von 450 °C merklich an Kohlenstoff verlieren. Der bayerische Calciumbentonit M47 weist gar keinen Kohlenstoffgehalt auf, der türkische M50 dagegen einen unerwartet hohen Gehalt von 0.65 %. Interessant ist der hohe Kohlenstoffgehalt im Zusammenhang mit dem Abrutschen von Erdhängen (quick clays). Der Kohlenstoff- bzw. Huminstoffgehalt ist direkt korreliert mit dem Nachgeben der Smectitschichten. Der aus M40a extrahierte Montmorillonit zeigt trotz der Aufbereitung noch Reste von Kohlenstoff, die allerdings ab 350 °C entfernt sind.

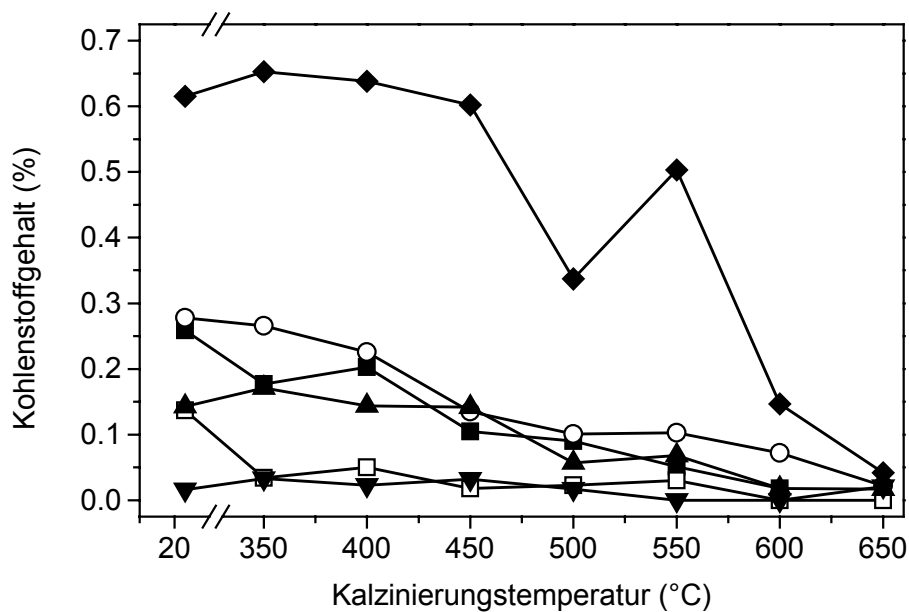


Abb. 6.1: Kohlenstoffgehalte von Natrium- und Calciumbentoniten in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur (3 h). (M40a: ■, M40b: ○, M47: ▼, M48: ▲, M50: ◆, Natriummontmorillonit (M40a): □)

## 6.2 SANS-Messungen

Zur Bestimmung der Stapelhöhen im kalzinierten Montmorillonit wurden zwei Proben der Neutronenkleinwinkelstreuung unterzogen. Es zeigt sich deutlich, dass die dreistündig bei 350 °C kalzinierte Probe kleinere Strukturen aufweist als die bei 650 °C kalzinierte (Abb. 6.2).

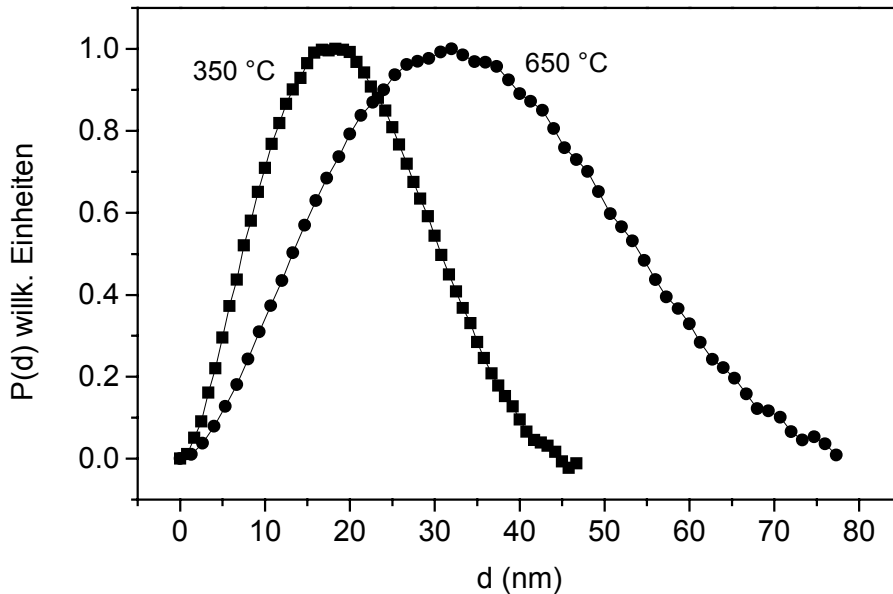


Abb. 6.2: Abstandsverteilung  $P(d)$  der Streuzentren (berechnet nach Fourier-Transformation der Streukurven) an dreistündig bei 350 °C und 650 °C kalziniertem Natriummontmorillonit, ausgewertet nach dem Kugelmodell. Die relative Häufigkeit  $P(d)$  ist gegen den Abstand der Streuzentren aufgetragen

Die Auswertung nach dem Kugelmodell, die hier sicherlich nur als grobe Näherung dienen kann, zeigt im ersten Fall wiederkehrende Strukturen von 15 bis 20 nm, bei höherer Temperatur eine breitere Verteilung von 25 bis 40 nm. Wird ein Modell unendlich langer Stäbchen zugrunde gelegt, ergibt sich eine Verteilung von 6 bis 10 nm bei 350 °C und eine breitere von 10 bis 18 nm bei 650 °C (Abb. 6.3). Aus beiden Betrachtungen wird deutlich, auch wenn die zugrundeliegenden Modelle die wirklichen Verhältnisse schwerlich wiedergeben können, dass die Größe der wiederkehrenden Strukturen mit einer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur zunimmt. Von beiden Streukurven ist die des unbehandelten Montmorillonits subtrahiert, um nur die wirklich auftretenden Veränderungen durch den Temperatureinfluss zu erfassen.

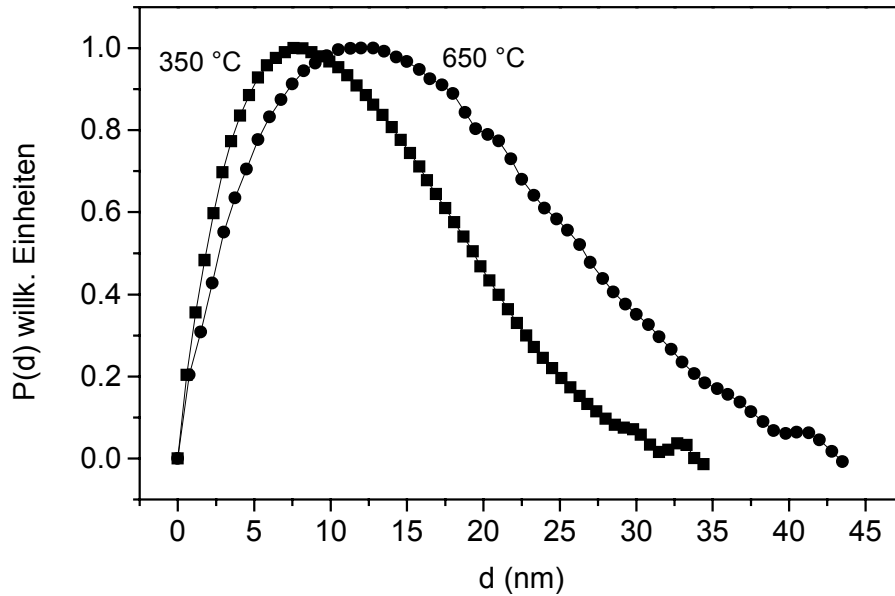


Abb. 6.3: Abstandverteilung  $P(d)$  der Streuzentren (berechnet nach Fourier-Transformation der Streukurven) von dreistündig bei 350 °C und 650 °C kalziniertem Natriummontmorillonit, ausgewertet nach dem Modell unendlich langer Stäbchen. Die relative Häufigkeit  $P(d)$  ist gegen den Abstand der Streuzentren aufgetragen

### 6.3 Quecksilberporosimetrie

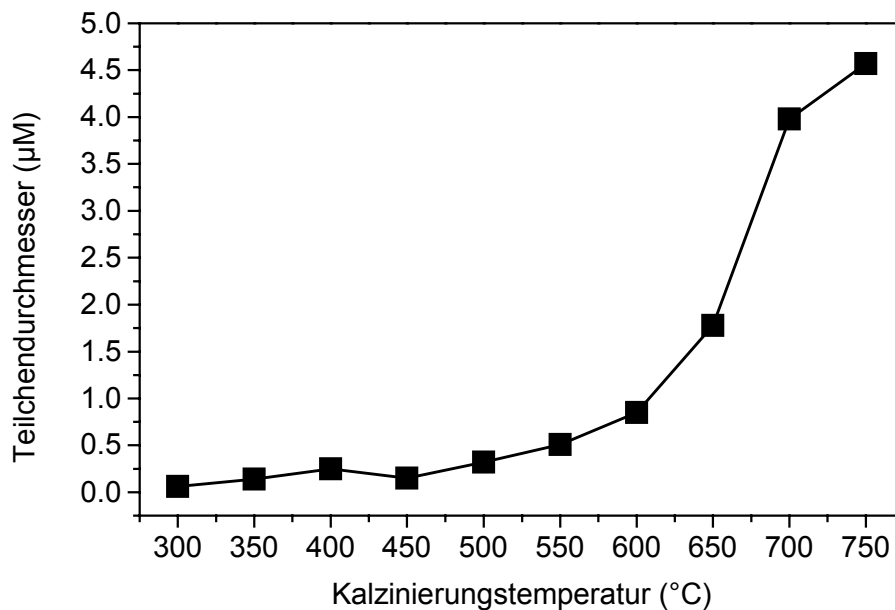


Abb. 6.4: Teilchengrößen kalzinierten Natriummontmorillonits (M40a) (3 h) in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur, ermittelt durch Quecksilberporosimetrie

Die durch die Quecksilberintrusion ermittelten Porenradien der Materialien nehmen mit ansteigender Temperatur zu. Die Kristallitaggregate müssen größer werden, um voluminösere Hohlräume zwischen den Stapeln zu schaffen. Dementsprechend nehmen die Teilchengrößen der Montmorillonitstapel durch die Kalzinierung oberhalb von 450 °C langsam, ab 600 °C durch Oktaederschicht-Wasserabgabe und einsetzende Sintervorgänge deutlich zu (Abb. 6.4).



## 6.4 Gasadsorptionsmessungen

Die einfache Kalzinierung von Bentonit bewirkt schon eine deutliche Veränderung im Adsorptionsverhalten von Stickstoff, Alkoholen (s. u.) und z. B. Metolachlor (Bojemüller, 1998; Bojemüller et al., 2001). Anhand der Stickstoffadsorptions- und Desorptionsisothermen lassen sich Veränderungen der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens gut erkennen.

### 6.4.1 Natriumbentonit M40a

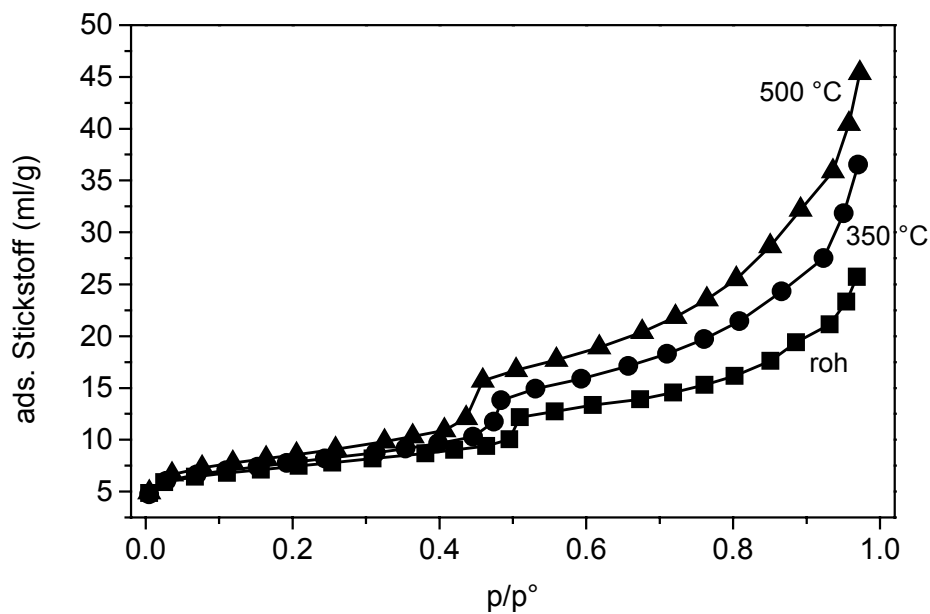


Abb. 6.5: Stickstoffdesorptionsisothermen von rohem (■), bei 350 (●) und bei 500 °C (▲) dreistündig kalziniertem Natriumbentonit M40a

Tab. 6.1: Gasadsorption an rohem und dreistündig kalziniertem Natriumbentonit M40a

Temp.	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
Unkalz.	26.6	27.6	45.2	12.3	4.8	9.8	6.3
350	26.9	27.2	38.2	10.1	5.4	6.9	5.8
400	26.4	26.4	55.4	13.1	4.1	10.5	5.2
450	27.7	28.1	47.9	10.3	5.2	11.2	5.4
500	29.7	30.0	53.8	14.1	4.8	12.6	5.6
550	29.6	29.9	48.0	13.2	5.0	15.1	5.0
600	26.2	26.3	58.8	14.0	3.4	13.4	3.9
650	19.6	19.9	63.1	12.1	2.4	12.1	2.4
700	16.4	16.1	46.2	10.7	1.8	11.3	1.4

In Abb. 6.5 zeigt die Kalzinierung bis 500 °C eine Verschiebung des linearen Bereichs zu höheren adsorbierten Stickstoffmengen bis  $p/p^\circ = 0.4$ , also eine Zunahme der BET-Oberfläche (Abb. 6.7). Die Hysterese fläche vergrößert sich und somit das scheinbare Mesoporenvolumen. Weiterhin verschiebt sich der Hystereseschluss zu kleineren Druckverhältnissen, der Mesoporenradius sollte demnach abnehmen. Oberhalb von 500 °C verringern sich die Hysterese fläche und die unterhalb  $p/p^\circ = 0.4$  adsorbierte Menge, auch der Porenradius nimmt schwankend ab. Die t-plot Oberfläche erreicht ein Maximum von 15 m<sup>2</sup>/g (Des.) bei 550 °C und fällt dann ab. Das Mikroporenvolumen nimmt mit steigender Temperatur von 6.5 µl/g stetig auf 1.5 µl/g ab (Tab.6.1)

#### 6.4.2 Natriumbentonit M40b

Der geringere Montmorillonitgehalt gegenüber M40a macht sich auch in den Gasadsorptionsmessungen bemerkbar. Die BET-Oberfläche läuft durch ein Minimum, um bei 550 °C ein Maximum zu erreichen. Der zusätzlich als Abstandshalter zwischen den Kristalliten fungierende Huminstoff ist bei 350 °C verbrannt, die zugängliche Oberfläche sinkt auch dadurch ab (Abb. 6.7). Die spezifische Oberfläche aus der t-plot Analyse erreicht bei 600 °C ein Maximum von 16 m<sup>2</sup>/g und fällt dann wieder auf 10 m<sup>2</sup>/g ab. Das Mikroporenvolumen nimmt oberhalb von 550 °C von ca. 4.5 µl/g auf 2 µl/g ab (Tab. 6.2).

Tab. 6.2: Gasadsorption an rohem und dreistündig kalziniertem Natriumbentonit M40b

Temp.	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
Unkalz.	26.6	27.6	45.2	12.3	4.8	9.8	6.3
350	21.3	19.7	46.8	8.1	4.1	10.0	3.0
400	23.5	24.1	53.4	12.0	3.9	11.8	4.3
450	24.7	25.1	104.8	10.0	4.3	12.0	4.0
500	25.3	25.5	41.1	13.6	4.0	13.7	4.3
550	27.1	27.4	45.5	15.6	3.9	13.7	4.4
600	23.5	23.6	60.7	16.2	2.4	14.7	2.7
650	19.3	19.4	55.1	12.0	2.1	11.4	2.1
700	17.5	16.6	60.4	10.0	2.0	10.3	1.5

## 6.4.3 Natriummontmorillonit M40a

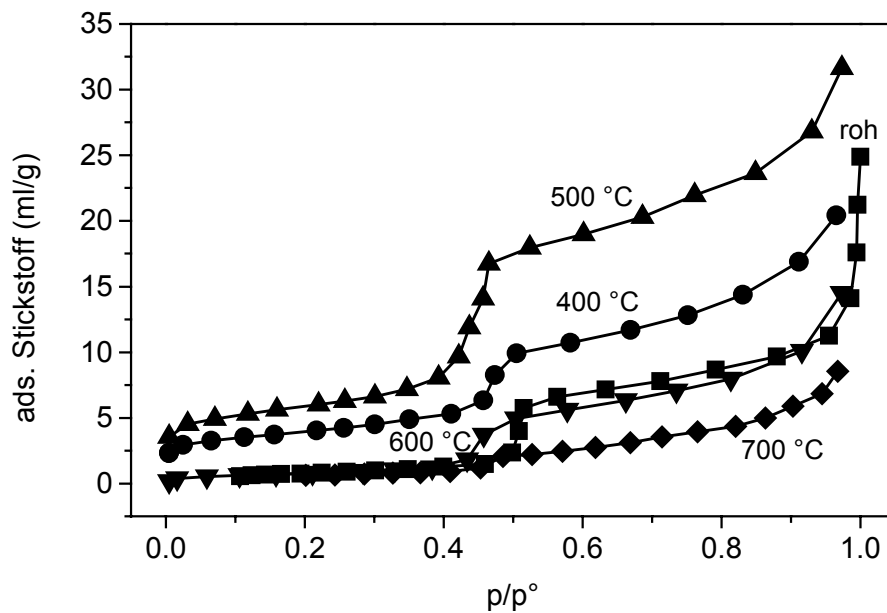


Abb. 6.6: Stickstoffdesorptionsisothermen von sprühgetrocknetem (■), bei 400 (●), bei 500 (▲), 600 (▼) und 700 °C (◆) dreistündig kalziniertem Natriummontmorillonit (M40a)

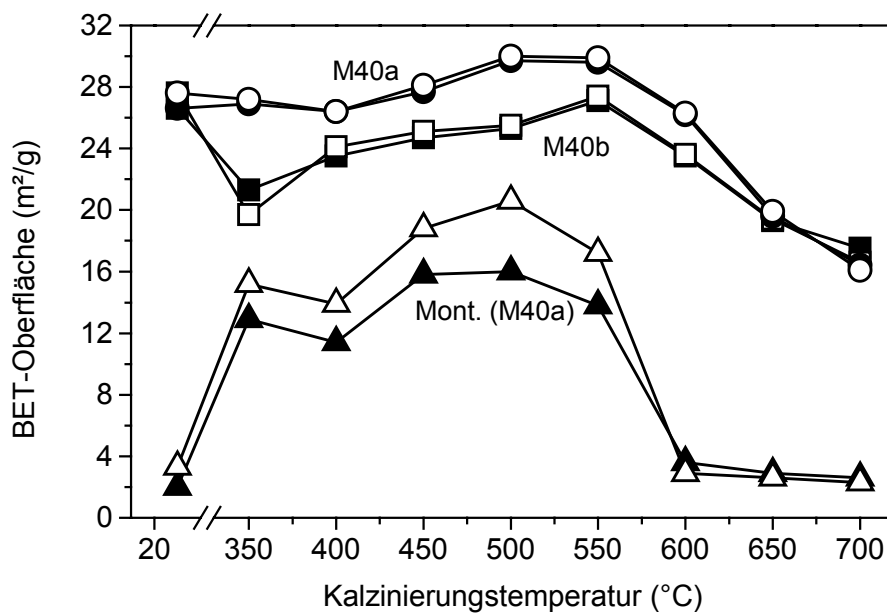


Abb. 6.7: BET-Oberflächen aus Stickstoffadsorptionsmessungen von dreistündig kalziniertem Bentonit M40a (●), M40b (■) und sprühgetrocknetem Natriummontmorillonit (M40a) (▲); gefüllte Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption

Besonders deutlich ist der Einfluss der Kalzinierung beim reinen Natriummontmorillonit zu erkennen (Abb. 6.6). Das Mesoporenvolumen nimmt stark zu, die Hystereseffläche zeigt ein Maximum bei 500 °C. Die BET-Oberflächen steigen von 2 auf 16 bzw. 20  $m^2/g$  (500 °C), um bei höheren Temperaturen wieder auf 2  $m^2/g$  abzufallen (Abb. 6.7). Der sich aus dem Hystereschluß ergebende Porenradius sinkt mit steigender Kalzinierungstemperatur, um dann

ab 550 °C wieder zuzunehmen. Zwischen Adsorption und Desorption tritt zusätzlich eine Mikroporenhysterese unterhalb von  $p/p^0 = 4$  auf, zwischen 350 und 550 °C liegt die BET-Oberfläche der Desorption über der der Adsorption. Der zwischen den Schichten eingeschlossene Stickstoff entweicht beim Mesoporenhystereseschluss nicht vollständig. Die t-plot Oberfläche steigt von 2 m<sup>2</sup>/g auf ca. 9 m<sup>2</sup>/g (500 °C) an, fällt bei 600 °C wieder auf 2 m<sup>2</sup>/g ab. Das Mikroporenvolumen steigt von 0 auf 4.5 µl/g (500 °C, Des.) an, fällt bei 600 °C wieder auf 0 ab (Tab 6.3).

Tab. 6.3: Gasadsorption an sprühgetrocknetem und dreistündig kalziniertem Natriummontmorillonit (M40a)

Temp.	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
Unkalz.	2.0	3.3	19.1	2.0	0.0	3.3	0.0
350	12.9	15.2	25.6	4.9	2.6	5.5	3.1
400	11.4	13.9	26.7	6.5	1.7	5.0	3.0
450	15.8	18.8	25.1	6.3	2.8	7.0	3.8
500	16.0	20.6	47.0	8.6	2.3	6.8	4.5
550	13.8	17.2	25.7	7.0	2.0	7.0	3.2
600	3.6	2.9	19.4	2.6	0.3	3.1	0.0
650	2.9	2.6	5.6	2.4	0.2	2.8	0.1
700	2.6	2.3	12.1	2.7	0.0	2.2	0.0

#### 6.4.4 Calciumbentonit M47

Der bayerische Calciumbentonit M47 ist leicht mikroporös und weist neben der Mesoporen-zusätzlich eine Mikroporenhysterese auf. Die Kalzinierung bei 350 °C bewirkt eine starke Oberflächenabnahme um ca. 30 % bei der Ad- und Desorption. Bis 550 °C tritt weiterhin eine vergrößerte Mikroporenhysterese auf, die BET-Oberfläche ändert sich dabei nicht. Oberhalb 550 °C nimmt die Oberfläche ab, die Mikroporenhysterese verschwindet. Das Schlitzporenvolumen steigt zwischen 450 und 550 °C von etwa 70 µl/g auf über 95 µl/g an und nimmt oberhalb 550 °C auf ca. 65 µl/g ab (Abb. 6.10). Die t-plot Oberfläche fällt schwankend von ca. 50 m<sup>2</sup>/g auf 30 m<sup>2</sup>/g ab (Ads.). Das Mikroporenvolumen sinkt von 20 µl/g (Ads.) bzw. 40 µl/g (Des.) auf 6 µl/g (Tab. 6.4).

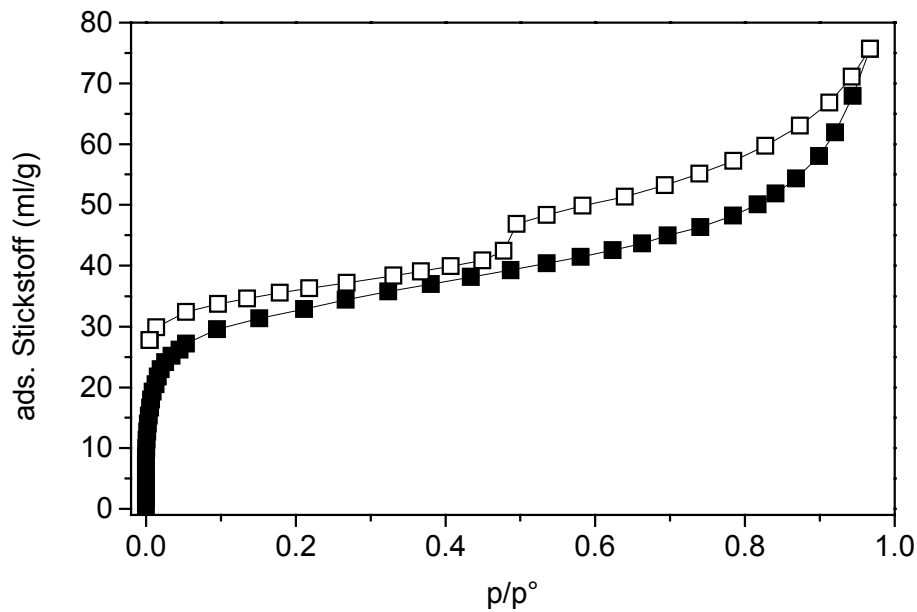


Abb. 6.8: Stickstoffadsorptionsisotherme von Calciumbentonit M47 (Ads. ■, Des. □)

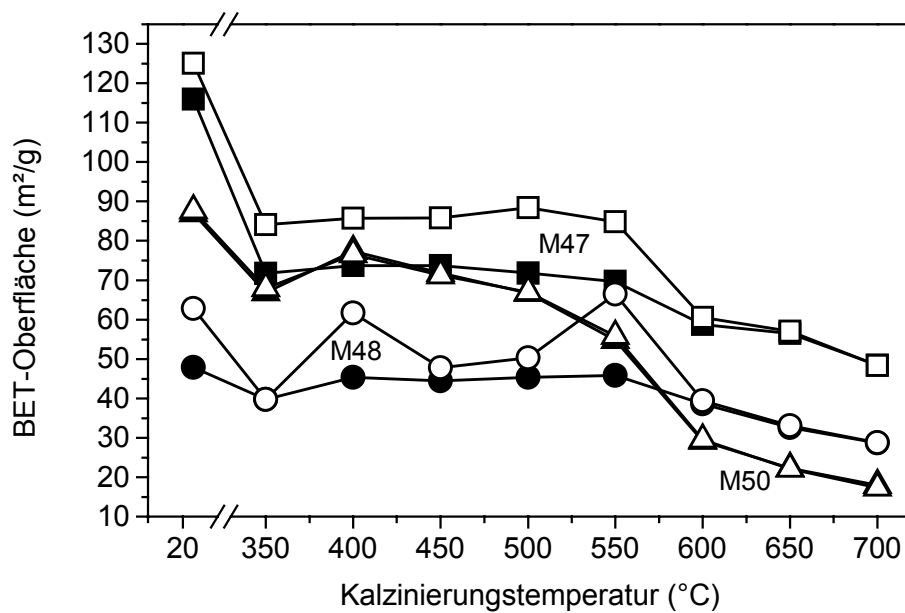


Abb. 6.9: BET-Oberflächen aus Stickstoffadsorptionsmessungen von dreistündig kalzinierten Calciumbentoniten M47 (■), M48 (●) und M50 (▲); gefüllte Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption

Tab. 6.4: Gasadsorption an rohem und dreistündig kalziniertem Calciumbentonit M47

Temp.	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
Unkalz.	116.0	125.1	69.1	50.2	17.4	25.1	38.6
350	71.7	84.1	78.0	30.8	12.8	25.0	19.8
400	73.7	85.7	70.5	46.0	10.4	36.8	17.7

Temp.	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
450	73.7	85.8	95.3	42.3	10.7	36.3	17.9
500	71.8	88.4	96.8	32.3	11.6	32.3	19.8
550	69.7	84.8	90.9	36.4	10.0	36.7	18.2
600	58.8	60.6	64.3	29.0	9.8	33.4	8.5
650	56.5	57.1	66.9	36.3	6.7	34.8	8.1
700	48.5	48.4	67.4	29.7	5.5	32.7	5.4

#### 6.4.5 Calciumbentonit M48

Der griechische Calciumbentonit M48 ist mikroporöser als der M47 und zeigt in unbehandeltem Zustand auch eine Mikroporenhysterese, die bei 350 °C verschwindet und bei 400 und 550 °C verstärkt wieder auftritt. Die BET-Oberflächen der Adsorptionszweige nehmen langsam von 50 m<sup>2</sup>/g auf 30 m<sup>2</sup>/g ab (Abb. 6.9), die Desorptionswerte sind durch die Hysterese bedingt zum Teil höher. Im Gegensatz zu allen anderen Bentoniten steigt das Schlitzporenvolumen von 70 µl/g nach kurzem Abfall bei 400 °C (50 µl/g) auf fast 100 µl/g an, das Volumen des zwischen den Schichten zurückgehaltenen Stickstoffs vergrößert sich also (Abb. 6.10). Die t-plot Oberfläche weist ein Maximum von 24 m<sup>2</sup>/g bei 500 °C auf (Ads.), das Mikroporenvolumen (Ads.) sinkt von 7 auf 3 µl/g (Tab. 6.5).

Tab. 6.5: Gasadsorption an rohem und dreistündig kalziniertem Natriumbentonit M48

Temp.	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
Unkalz.	47.9	62.9	68.2	21.8	7.0	22.8	18.1
350	39.8	39.8	73.9	19.3	6.6	21.0	6.6
400	45.4	61.7	50.3	21.5	7.4	24.3	14.8
450	44.5	47.8	61.6	23.8	7.0	19.2	8.8
500	45.4	50.3	86.1	24.6	6.8	29.9	8.4
550	45.9	66.5	88.1	23.3	7.4	21.9	16.5
600	38.6	39.4	85.3	19.9	5.7	20.8	5.7
650	32.6	33.1	80.3	18.6	3.6	22.4	3.3
700	28.7	28.8	97.2	17.0	3.0	19.6	2.6

Beide unbehandelten Calciumbentonite haben ein vergleichbares Schlitzporenvolumen. Es steigt bei 350 °C leicht an, fällt jedoch bei 400 °C ab, beim M48 wesentlich deutliche ausgeprägt (Abb. 6.10). Der darauf folgende Anstieg beginnt beim M47 schon bei 450 °C, beim M48 erst bei 500 °C. Beide Bentonite weisen eine deutliche Zunahme der Schichtzwischenraumzugänglichkeit in einem Temperaturbereich auf, in dem die Zwischenschichtwasserabgabe schon abgeschlossen ist, die Wasserabgabe des chemisch gebundenen Oktaederschichtwassers aber noch nicht begonnen hat.

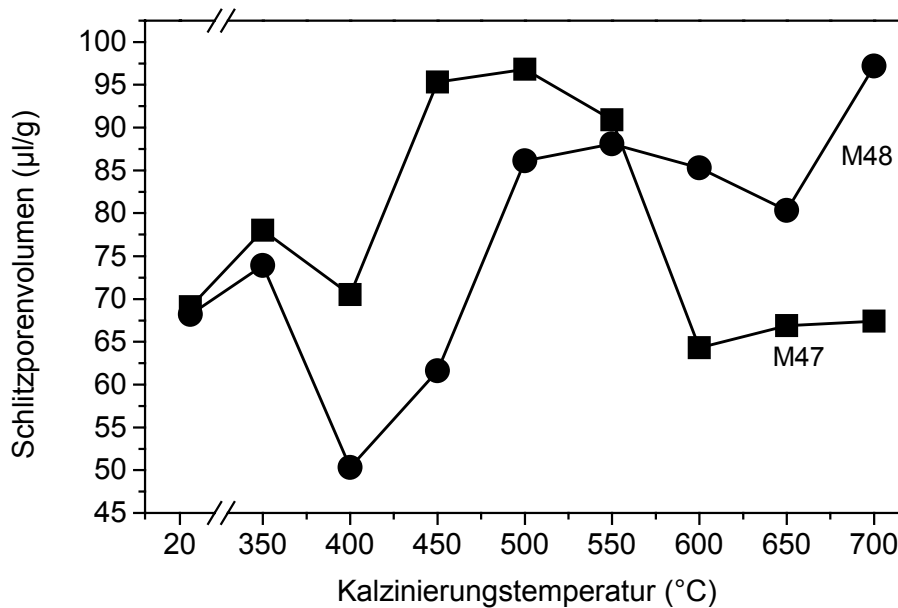


Abb. 6.10: Schlitzporenvolumen von kalzinierten Calciumbentoniten M47 (■) und M48 (●) aus Stickstoffadsorptionsmessungen

#### 6.4.6 Calciumbentonit M50

Im Gegensatz zu den beiden anderen Calciumbentoniten weist der türkische M50 keine Mikroporenhysterese auf, ist aber dennoch sehr mikroporös. Durch die Kalzinierung nimmt die adsorbierte Stickstoffmenge unterhalb  $p/p^\circ = 0.4$  kontinuierlich ab (Abb. 6.11). Auch das Mikroporenvolumen sinkt dabei von 23 auf 2 µl/g ab. Die BET-Oberfläche fällt von ca. 90 auf ca. 20 m<sup>2</sup>/g (Abb. 6.9). Die t-plot Oberfläche sinkt bei niedriger Temperatur, steigt bis 500 °C an und fällt danach wieder ab. Das Mikroporenvolumen weist ein Minimum bei 350 °C auf, und geht dann kontinuierlich von 23 auf 2 µl/g zurück (Tab. 6.6).

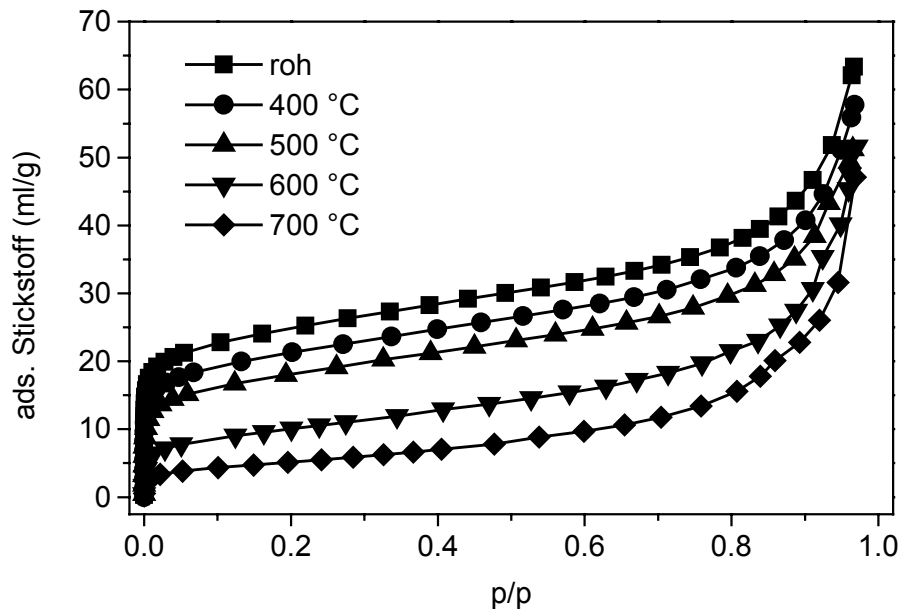


Abb. 6.11: Stickstoffadsorptionsisothermen von unbehandeltem (■) und dreistündig bei 400 (●), 500 (▲), 600 (▼) und 700 °C (◆) kalzinierten Calciumbentonit M50

Tab. 6.6: Gasadsorption an rohem und dreistündig kalziniertem Calciumbentonit M50

Temp.	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
Unkalz.	86.9	87.7	68.8	19.0	23.1	24.0	23.1
350	66.9	68.0	48.9	15.6	16.6	14.9	18.0
400	77.3	76.5	68.9	16.7	19.8	21.0	19.8
450	71.8	71.2	51.7	19.5	17.0	18.9	18.3
500	66.8	67.0	54.0	19.6	14.5	20.8	15.4
550	54.8	55.9	75.3	17.9	10.8	19.1	11.2
600	29.2	29.5	61.4	13.7	4.6	16.7	4.4
650	22.3	22.1	78.6	13.2	2.7	12.3	2.7
700	18.0	17.3	52.2	9.3	2.4	12.0	2.1

#### 6.4.7 Natriummontmorillonit M48

Der aus M48 extrahierte Montmorillonit zeigt eine deutliche Zunahme der BET-Oberfläche schon bei 350 °C, danach einen langsamen, ab 550 °C rapiden Abfall. Das Schlitzporenvolumen steigt auch bei 350 °C an und erreicht nach kurzem Abfallen ein Maximum bei 550 °C. Oberhalb dieser Temperatur nimmt es analog zur BET-Oberfläche stark ab. Die t-plot Oberfläche steigt bis 550 °C, fällt darüber auch ab (Abb. 6.12). Durch die Zwischenschichtwasserabgabe wird die Zugänglichkeit der Lamellenzwischenräume durch Bildung von Kanälen vergrößert, die beginnende Oktaederschichtwasserabgabe verstärkt diesen Effekt bei



550 °C. Der rapide Abfall bei höheren Temperaturen ist durch die einsetzende Sinterung begründet.

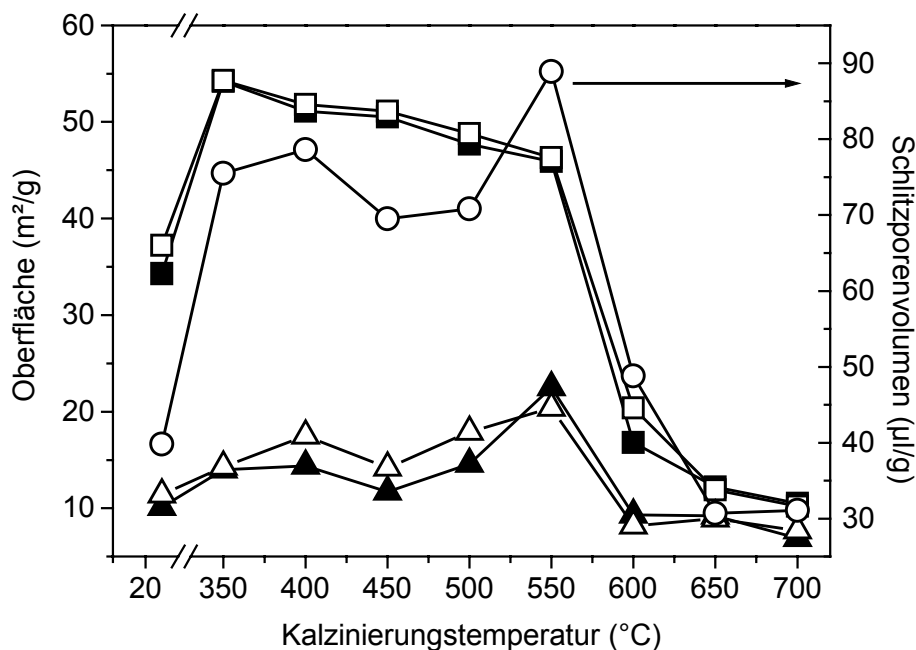


Abb. 6.12: BET-Oberfläche (■), t-plot Oberfläche (▲) und Schlitzporenvolumen (○, rechte Skala) von dreistündig kalziniertem Natriummontmorillonit (M48); gefüllte Symbole: Adsorption, offene Symbole: Desorption

Tab. 6.7: Gasadsorption an gefriergetrocknetem und dreistündig kalziniertem Natriummontmorillonit (M48)

Temp.	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
Unkalz.	34.3	37.2	39.8	10.1	7.6	11.4	9.2
350	54.2	54.3	75.5	14.0	12.9	14.3	13.2
400	51.1	51.8	78.6	14.4	11.7	17.5	12.1
450	50.5	51.1	69.5	11.7	11.8	14.2	11.8
500	47.7	48.8	70.8	14.6	10.0	17.9	10.2
550	45.9	46.3	88.9	22.5	7.3	20.4	8.1
600	16.8	20.4	48.8	9.3	1.8	8.2	3.7
650	12.2	11.9	30.7	9.2	0.8	8.9	1.2
700	10.5	10.2	31.1	6.9	1.1	7.7	1.1

### 6.4.8 Diskussion

Basierend auf dem Verhalten des reinen Montmorillonits tritt bei einer Kalzinierung der Bentonite oberhalb von 400 °C eine Zunahme des Schlitzporenvolumens auf. Als Maß für die Zugänglichkeit der Schichtzwischenräume sollten die Schichtstapel demnach durch den Temperatureinfluss an den Rändern rauher geworden sein. Die dadurch zusätzlich erzeugte größere spezifische Oberfläche ist in Abb. 6.7 und 6.12 bei den reinen Natriummontmorilloniten zu erkennen. Der steile Anstieg der BET-Oberfläche bei 350 °C ist durch bis etwa 160 °C entweichendes Zwischenschichtwasser gebildete Kanäle begründet. Stickstoff kann so besser in die Struktur eindringen. Dieser Effekt überwiegt die geringere Zugänglichkeit der durch abgegebenes Wasser enger gewordenen Schichtzwischenräume.

Der bei allen Bentoniten beobachtete Abfall der BET-Oberfläche bei 350 °C wird neben der Zwischenschichtwasserabgabe auf der Verbrennung von Huminstoffen beruhen, die als Abstandhalter zum einen die BET-Oberfläche erhöhen, zum anderen das Mikroporenvolumen in Form von bitrigonalen Hohlräumen durch bessere Zugänglichkeit der Schichtoberflächen hervorgerufen haben. Oberhalb von 350 °C beginnen die Kanten der Kristallitstapel langsam abzubröckeln und die spezifische Oberfläche der Natriumbentonite nimmt wieder zu (Abb. 6.7), die der Calciumbentonite ändert sich von 350 bis 550 °C nur wenig (Abb. 6.9).

## 6.5 Adsorption von Alkoholen und Essigsäure an kalzinierte Bentonite und Montmorillonite

Mit Hilfe der Stickstoffadsorption können Aussagen über Oberflächen und Poren getroffen werden. Wie sich diese Strukturen auf die Adsorption anderer Adsorptive auswirken, kann meist nicht vorausgesagt werden. Bei den kalzinierten Bentoniten und Montmorilloniten sind z. T. große Schlitzporenvolumina aufgetreten. Ob diese z. B. für Alkohole zugänglich sind, muss gesondert untersucht werden.

Barto et al. (1966) haben die Adsorption von Methanol bis Butanol auf unporösem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersucht. Je nach Platzbedarf der Alkylgruppe ist weniger Alkohol adsorbiert worden, da die erste Adsorbatschicht nach außen hin hydrophobiert wird und eine Mehrschichtenadsorption verhindert.

Bei den kalzinierten Bentoniten und Montmorilloniten stellt sich die Frage, ob hydrophile Alkohole in den Mikroporen, die auch Hochenergieadsorptionszentren darstellen können, auf der gesamten Oberfläche oder auch zwischen den Schichten adsorbiert werden.

Zu diesem Zweck wurden die unbehandelten und die kalzinierten Materialien mit Ethanol, n- und iso-Propanol, sowie tert-Butanol belegt. Zusätzlich wurde die Adsorption von konz. Essigsäure untersucht.

Die adsorbierten Mengen sind in mmol/g angegeben, das adsorbierte Volumen kann wie folgt berechnet werden:

$$\frac{\text{ads. Menge (mmol / g)} \cdot \text{Molmasse Adsorptiv (g / mol)}}{\text{Dichte Adsorptiv (g / ml)}} = \text{ads. Volumen (\mu l / g)}$$

Tab. 6.8: Molmasse und Dichte der adsorbierten Alkohole und Essigsäure

Adsorptiv	Ethanol	n-Propanol	i-Propanol	tert-Butanol	Essigsäure
Molmasse (g/mol)	46.07	60.09	60.09	74.12	60.05
Dichte (ml/g)	0.79	0.8	0.79	0.78	1.05

### 6.5.1 Natriumbentonit M40a

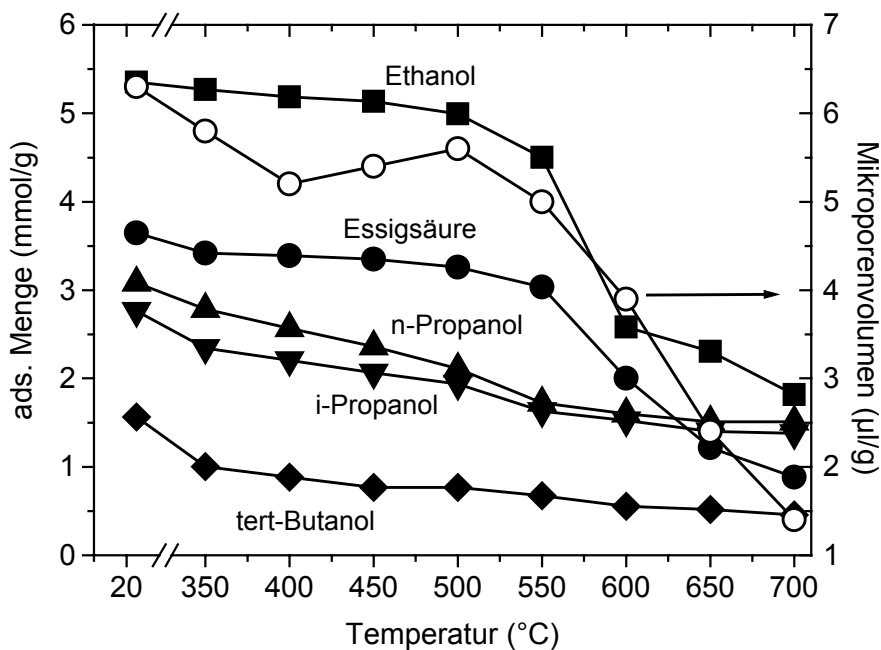


Abb. 6.13: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Des.), dreistündig kalziniertes Natriumbentonit M40a

Die Adsorption von Ethanol und Essigsäure auf kalziniertem Natriumbentonit M40a (Abb. 6.13) deckt sich ganz gut mit den BET-Oberfläche aus Ad- und Desorption, sowie mit dem Mikroporenvolumen beider Isothermenäste. Dem Volumen der Alkylkette entsprechend wird

viel Ethanol aber wenig tert-Butanol adsorbiert. Der ausgeprägte Abfall der adsorbierten Menge oberhalb von 550 °C fällt ab Propanol nicht mehr so deutlich aus.

### 6.5.2 Natriumbentonit M40b

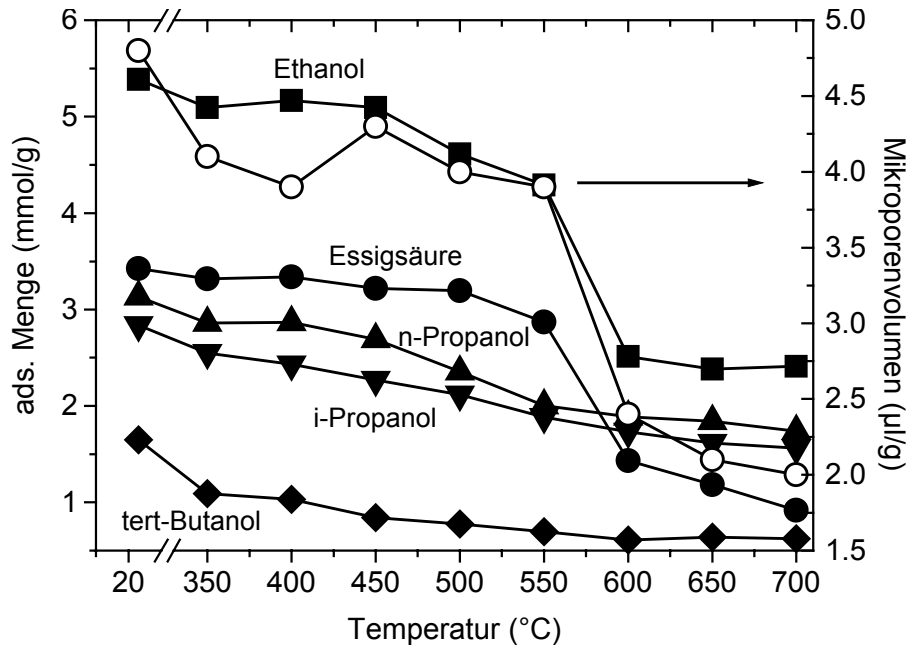


Abb. 6.14: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalziniertes Natriumbentonit M40b

Der Wyoming Bentonit M40b mit etwas geringerem Montmorillonitgehalt weist ein ähnliches Verhalten wie der oben beschriebene M40a auf (Abb. 6.14). Die adsorbierten Mengen ähneln sich stark, auch hier wird die adsorbierte Menge Ethanol und Eisessig gut durch die BET-Oberfläche und das Mikroporenvolumen beschrieben.

### 6.5.3 Natriummontmorillonit M40a

Der aus M40a extrahierte Montmorillonit zeigt im Gegensatz zu den Natriumbentoniten einen starken Anstieg der BET- und t-plot-Oberflächen, und des Mikroporenvolumens bis 350 °C. Die Adsorption der Alkohole und Eisessig ergibt dagegen ähnliche Kurven wie bei den Natriumbentoniten mit etwas höheren adsorbierten Mengen (Abb. 6.15). Der charakteristische Abfall der adsorbierten Mengen oberhalb von 550 °C entspricht der Stickstoffadsorption.

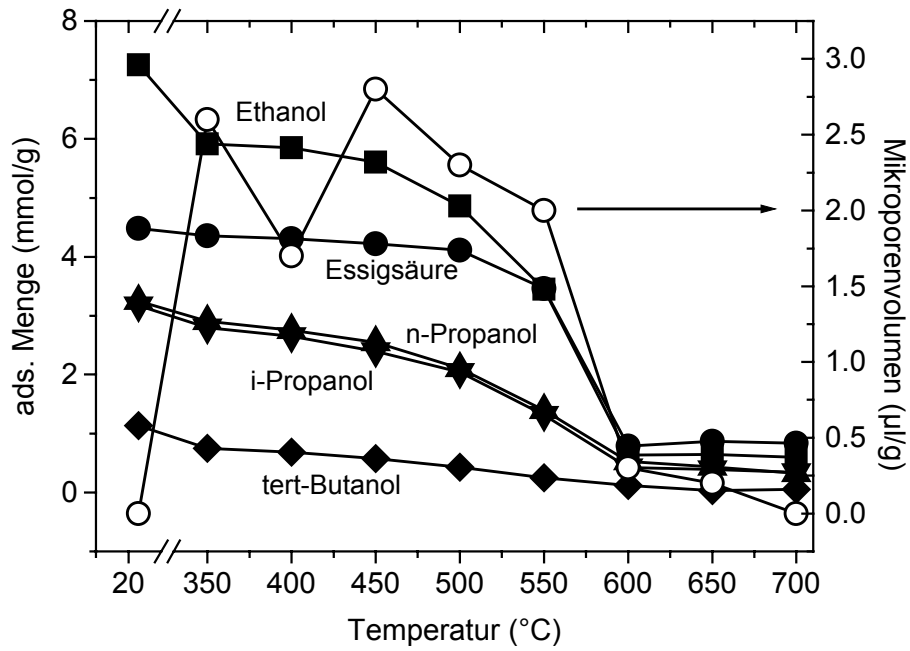


Abb. 6.15: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalzinierter Natriummontmorillonit (M40a)

#### 6.5.4 Calciumbentonit M47

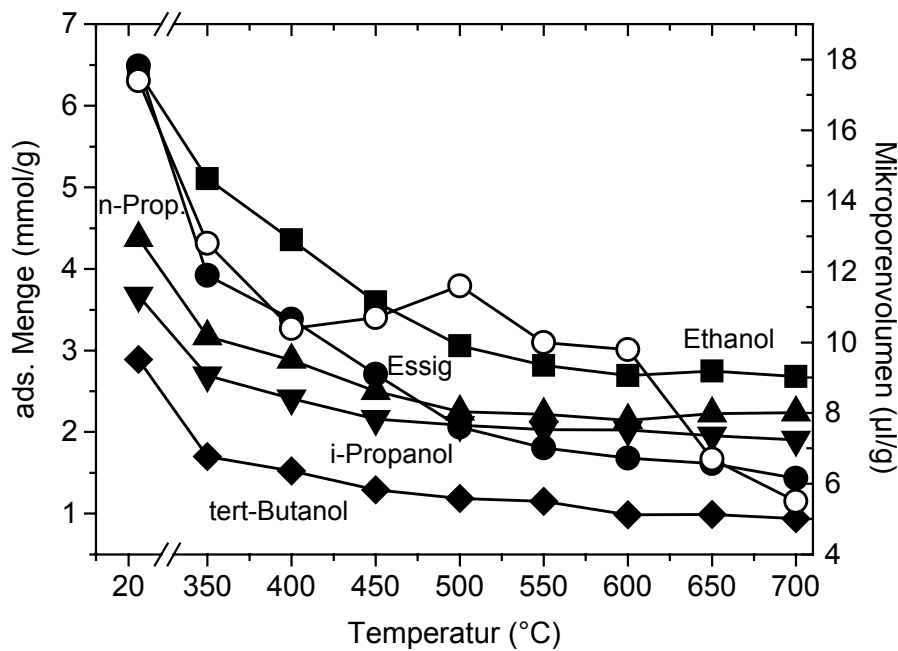


Abb. 6.16: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalzinierter Calciumbentonit (M47)

Der bayerische Bentonit M47 hält bei der Desorption Stickstoff in den Mikroporen zurück und erzeugt so eine Hysterese im Niederdruckbereich. Bei 550 °C treffen sich beide Äste wie-

der (Abb. 6.9). Die Kalzinierung bei 350 bis 400 °C lässt das Mikroporenvolumen schon um die Hälfte des Ausgangswertes sinken, nach einem kleinen Anstieg bei 500 °C bewirken höhere Temperaturen weiteres Absinken. Auch die BET-Oberfläche der Ads- und Desorption folgen diesem Verlauf. Am besten decken sich die Adsorption von Ethanol und Essigsäure mit der BET-Oberfläche und dem Mikroporenvolumen. Wie bei den Natriumbentoniten nehmen die adsorbierten Mengen der Alkohole mit zunehmendem Platzbedarf der Alkylkette ab.

### 6.5.5 Calciumbentonit M48

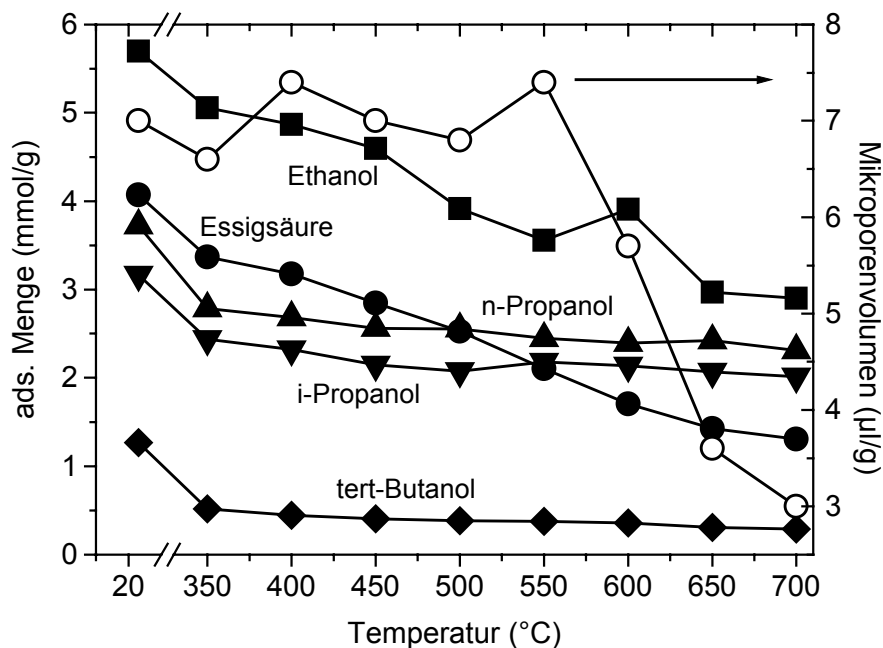


Abb. 6.17: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalzinierter Calciumbentonit M48

Der nicht erhitzte Calciumbentonit M48 nimmt die größten Mengen der Adsorptive auf. Für alle verwendeten Adsorptive nimmt die adsorbierte Menge mit steigender Kalzinierungstemperatur ab. Die Adsorptionsisothermen laufen nicht parallel der BET-Oberfläche und dem Mikroporenvolumen

### 6.5.6 Calciumbentonit M50

Der türkische Bentonit adsorbiert im Gegensatz zu allen anderen Bentoniten etwas mehr Essigsäure als Ethanol. Die Adsorptionsisothermen folgen sehr gut der BET-Oberfläche und dem Mikroporenvolumen, die adsorbierte Menge ist wieder abhängig vom Platzbedarf der Alkylkette (Abb. 6.18).

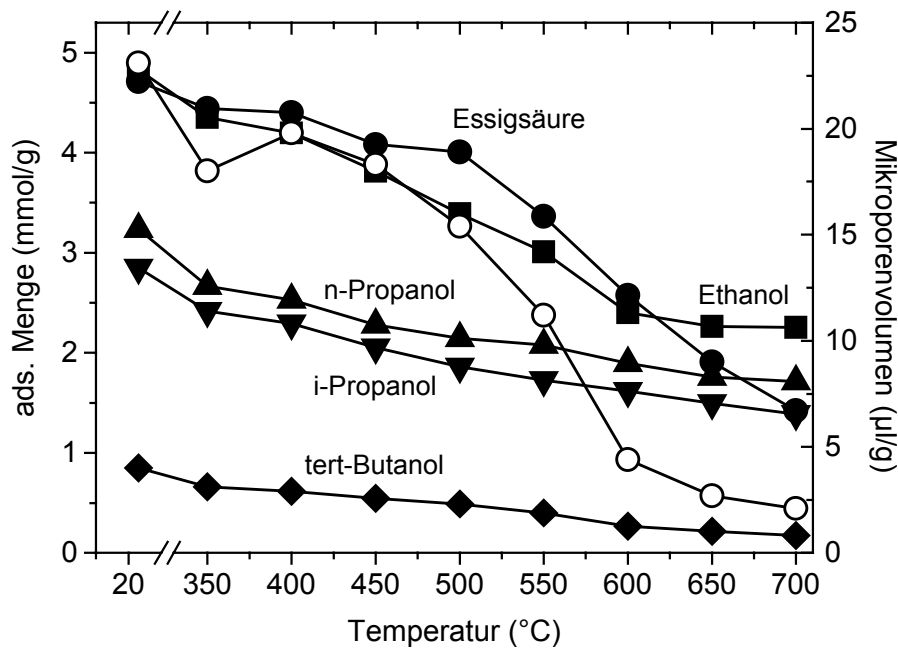


Abb. 6.18: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalzinierter Calciumbentonit (M50)

### 6.5.7 Natriummontmorillonit M48

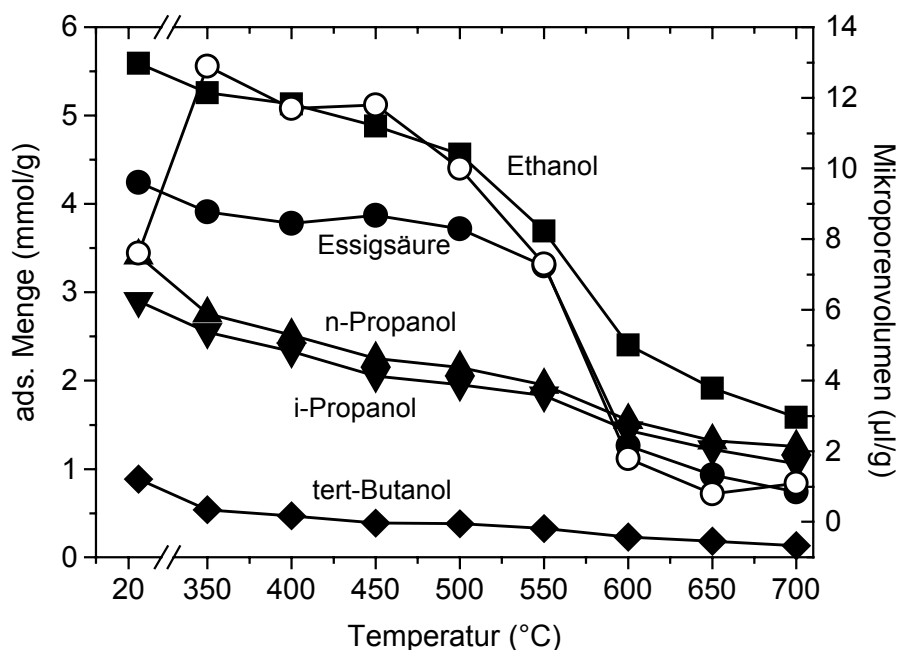


Abb. 6.19: Adsorption von Ethanol (■), Essigsäure (●), n-Propanol (▲), i-Propanol (▼) und tert-Butanol (◆), Mikroporenvolumen (○, Ads.), dreistündig kalzinierter Natriummontmorillonit M48

### 7.5.8 Diskussion

Die Kalzinierung der Montmorillonite führt zu gesteigerten spezifischen Oberflächen und vergrößertem Mikro- sowie Schlitzporenvolumen. Aufgrund der Textur durch die Vorbehand-

lung, Sprüh- oder Gefriertrocknung, steht der Stickstoffadsorption nur eine geringe spezifische Oberfläche bzw. ein geringes Porenvolumen zur Verfügung. Stickstoff dringt erst oberhalb der Monoschichtbelegung zwischen die Lamellen. Die bei 350 °C vollständig, fast explosiv stattfindende Abgabe des Zwischenschichtwassers verändert die Textur der Lamellen und hat eine lockerere Anordnung zur Folge, die auch von Stickstoff bei niedrigem Druck erreicht werden kann. Mit steigender Temperatur fügen sich die Montmorillonitschichten durch aus der Oktaederschicht abgebröckelte Aluminiumspezies langsam zu größeren Kristallitstapeln zusammen. Die Schichtzwischenräume sind für den unpolaren Stickstoff nicht mehr so gut erreichbar, die Alkohole können aber dennoch intercalieren und auch Hochenergiezentren in Form bitrigonaler Hohlräume zwischen den Lamellen besetzen. Je größer dabei der Alkylrest, desto geringer dieser Effekt.

Die adsorbierten Alkoholvolumina liegen durch das Intercalationsvermögen weit über dem Mikroporenvolumen, die parallel orientierten Bereiche werden deshalb in größerem Maße von den Alkoholen als durch Stickstoffmoleküle erreicht.

Die kontinuierlich zunehmende Stapelbildung ist durch die Stickstoffadsorption nur schwer zu erkennen, weil die umgeordnete Struktur trotz zunehmender Stapelhöhen durch die bessere Zugänglichkeit der Lamellenzwischenräume poröser und für Stickstoffmoleküle insgesamt zugänglicher wird. Dementsprechend steigt auch das Schlitzporenvolumen aus der Stickstoffadsorption bis 550 °C an.

Setzt die Abgabe chemisch gebundenen Oktaederschichtwassers oberhalb von 550 °C ein, sind die Schichtzwischenräume durch einsetzende Sinterprozesse für die Alkohole und für Stickstoff nicht mehr zugänglich. Die BET-Oberfläche und das Mikroporenvolumen nehmen hier stark ab.

Die Adsorption der Alkohole läuft bei den Natriumbentoniten und Natriummontmorilloniten, sowie beim Calciumbentonit M50, parallel zur BET-Oberfläche und zum Mikroporenvolumen. Bei den Calciumbentoniten M47 und M48 deckt sich die Alkoholadsorption dagegen nicht mit der BET-Oberfläche, in geringem Maße aber noch mit dem Mikroporenvolumen. Es ist also davon auszugehen, dass die Mikroporen, oder im Modell von Bardot et al. (1998) Hochenergieadsorptionszentren, eine entscheidende Rolle beim Adsorptionsvorgang spielen.

Besonders gut wird die Adsorption von Eisessig durch die Mikroporendaten aller kalzinierten Materialien wiedergegeben. Carboxylatgruppen können sehr gut mit randständigen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in Kontakt treten (Siffert und Espinasse, 1980). Mit zunehmendem Mikroporenvolumen der Adsorptionszweige der unbehandelten Calciumbentonite von M48 (7  $\mu\text{l/g}$ ) über M47 (17.4  $\mu\text{l/g}$ ) zu M50 (23.1  $\mu\text{l/g}$ ) steigt auch die Gesamtmenge adsorbierter



Essigsäure, bei M50 überwiegt sie die Menge des Ethanols (Abb. 6.18). Essigsäure wird also deutlich stärker zwischen den Lamellen intercaliert und zusätzlich noch an den Rändern adsorbiert.

Das Schlitzporenvolumen weist in keinem Fall Übereinstimmung mit der Adsorption auf, auch die spezifische Oberfläche aus der t-plot-Analyse deckt sich nicht mit den Isothermen. Dies macht nochmals deutlich, dass das Schlitzporenvolumen nur ein fiktiver Wert ist. Die Oberfläche außerhalb der Mikroporen spielt bei der Adsorption auch keine Rolle.

## 6.6 Desorption

Bei der Desorption des Adsorbats von den kalzinierten Hybridmaterialien werden alle Alkohole relativ leicht abgegeben, während Essigsäure zu einem großen Teil auf den Proben verbleibt. Zum einen kann das Proton der Carboxylgruppe abdissoziiert und unter Zurücklassung eines nicht mehr entfernbaren Anions in die Oktaederschicht gewandert sein. Zum anderen könnte die Adsorptionsenergie bestimmter Adsorptionszentren so hoch sein, dass durch einfaches Vakuum diese Energiebarriere nicht überschritten wird. Die Desorption von tert-Butanol führte durch die ohnehin schon geringe adsorbierte Menge zu keinen auswertbaren Ergebnissen.

### 6.6.1 Natriumbentonit M40a

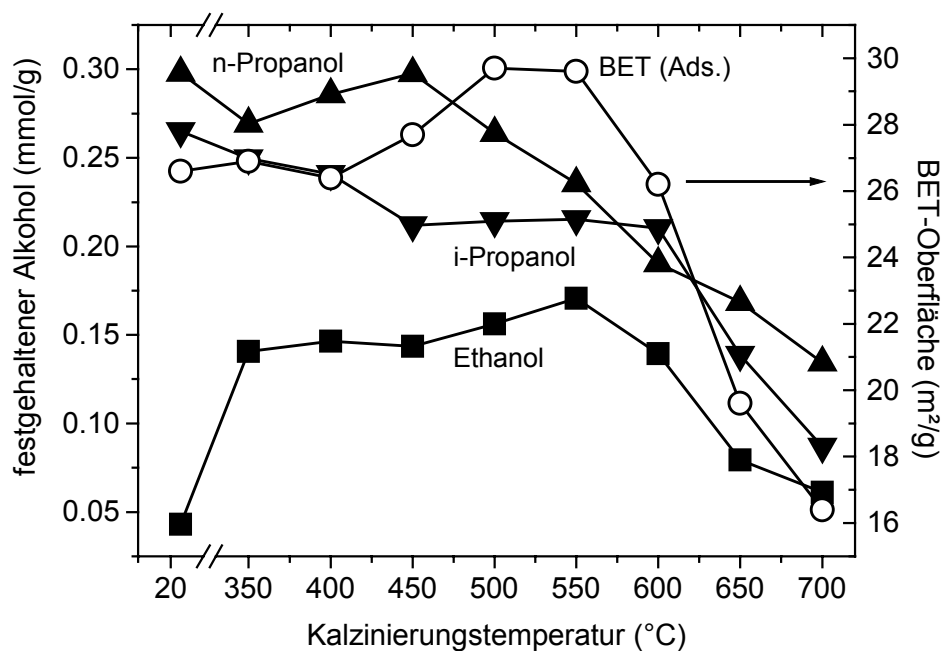


Abb. 6.20: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol(▲) und i-Propanol (▼) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Natriumbentonit M40a

Die festgehaltene Menge der Alkohole verhält sich gegenläufig zu den vorher adsorbierten Mengen. Der in geringster Menge adsorbierte i-Propanol verbleibt am stärksten auf den Proben, gefolgt vom n-Propanol und Ethanol. Auffällig bei Ethanol ist die vollständige Desorbierbarkeit von der unbehandelten Probe. Ansonsten verläuft die desorbierte Menge parallel zur BET-Oberfläche (Abb. 6.20). Die festgehaltene Menge Essigsäure geht erstaunlich gut parallel mit dem Mikroporenvolumen (Abb. 6.21). Die BET-Oberfläche steigt oberhalb von 400 °C an (Abb. 6.7), die Oberfläche der t-plot-Analyse verzeichnet ein Maximum bei 550 °C. Demnach kommen als dauerhafte Adsorptionsplätze nur die Mikroporen des kalzinierten Materials in Betracht.

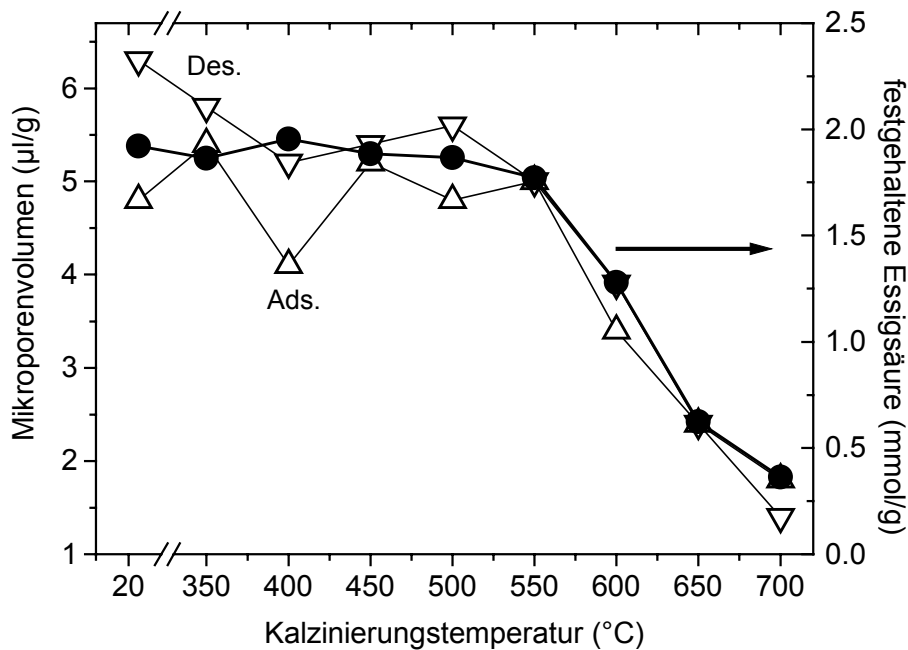


Abb. 6.21: Im Vakuum festgehaltene Menge Essigsäure (●) und Mikroporenvolumen von kalziniertem Natriumbentonit M40a (Ads.: Δ, Des.: ▽)

### 6.6.2 Natriumbentonit M40b

Ein noch deutlicher ausgeprägtes Verhalten als M40a zeigt der M40b-Bentonit. Die BET-Oberfläche erreicht ein aus Mikroporen und realer Oberfläche hervorgerufenes Maximum bei 550 °C, die nicht entfernbaren Alkohole stimmen nicht damit überein (Abb. 6.22). Gute Übereinstimmung dagegen zeigt das Mikroporenvolumen, besonders für Essigsäure (Abb. 6.23).

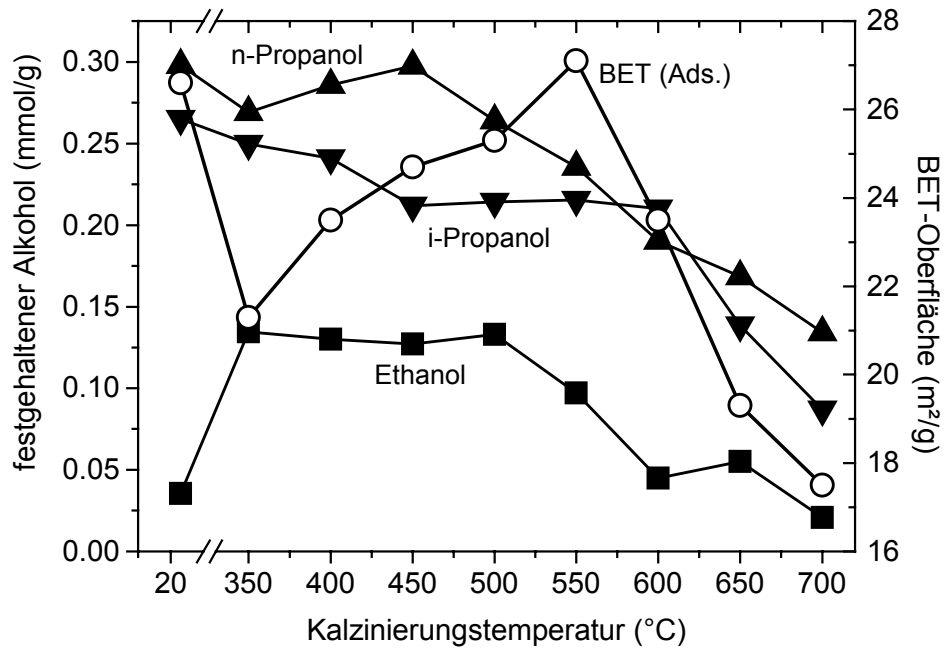


Abb. 6.22: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol (▲) und i-Propanol (▼) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Natriumbentonit M40b

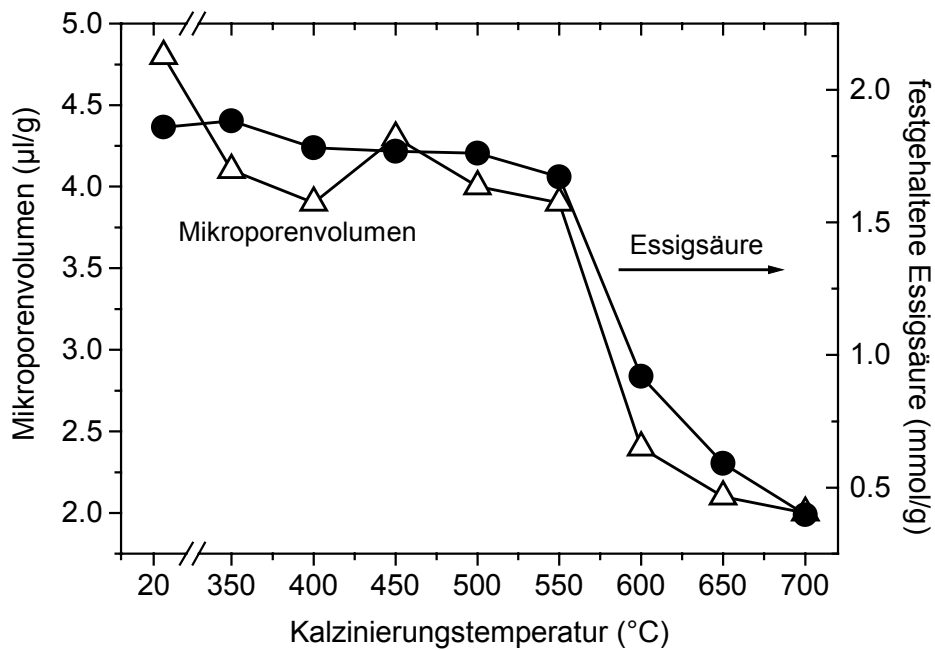


Abb. 6.23: Im Vakuum festgehaltene Essigsäure (●) und Mikroporenvolumen von kalziniertem Natriumbentonit M40b (Ads., Δ)

## 6.6.3 Natriummontmorillonit M40a

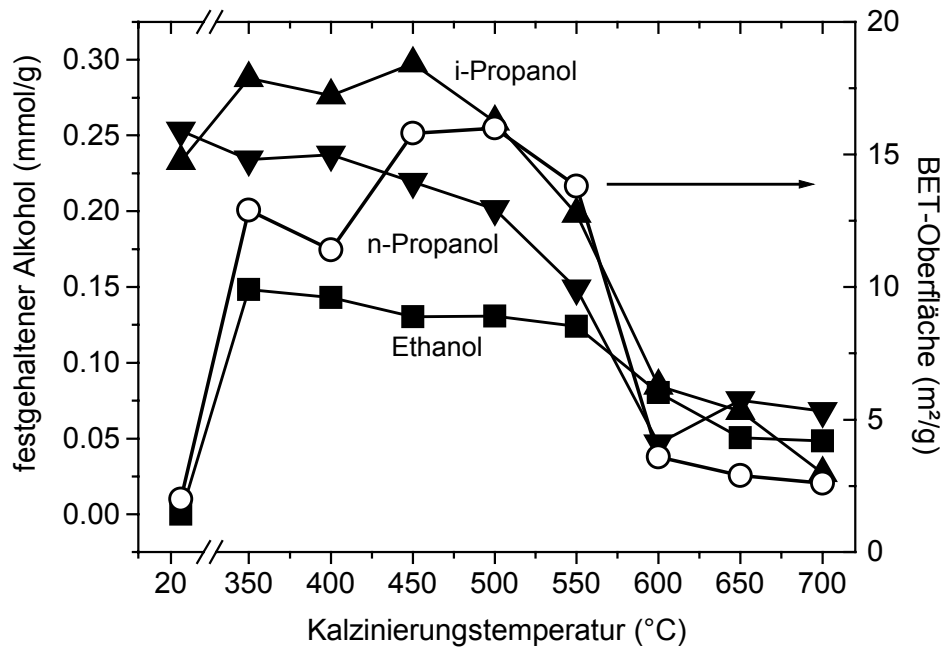


Abb. 6.24: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol(▲) und i-Propanol (▼) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Natriummontmorillonit (M40a)

Die nicht desorbierte Menge Ethanol stimmt beim Natriummontmorillonit (M40a) recht gut mit der BET-Oberfläche überein (Abb. 6.24). Besser werden die nicht desorbierte Mengen Alkohol und Essigsäure wieder vom Verlauf des Mikroporenvolumens beschrieben, Abb. 6.25 zeigt dies für n-Propanol.

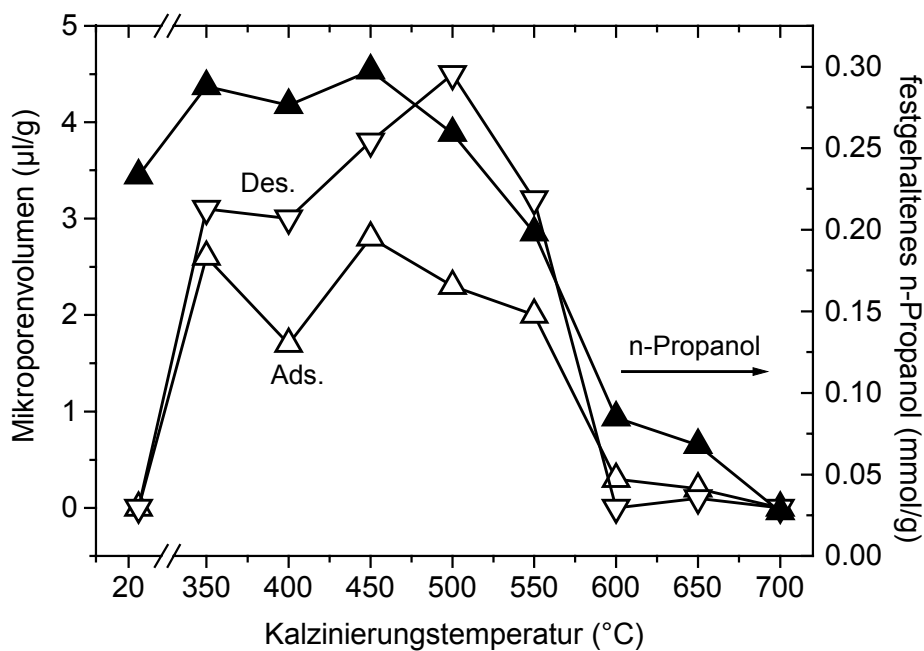


Abb. 6.25: Im Vakuum festgehaltenes n-Propanol (▲) und Mikroporenvolumen von kalziniertem Natriummontmorillonit (M40a) (Ads.: Δ, Des.: ▽)

### 6.6.4 Calciumbentonit M47

Der Calciumbentonit M47 zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Natriumbentonite. Die BET-Oberfläche fällt bis 350 °C und bleibt dann nahezu konstant. Die nicht desorbierte Menge der Alkohole nimmt kontinuierlich ab. Ethanol wird auch hier wieder vollständig vom unbehandelten M47 desorbiert und wird dann in geringerer Menge als alle anderen Alkohole zurückgehalten (Abb. 6.26). Der Kurvenverlauf zeigt aber die beste Übereinstimmung mit dem Gang der BET-Oberfläche.

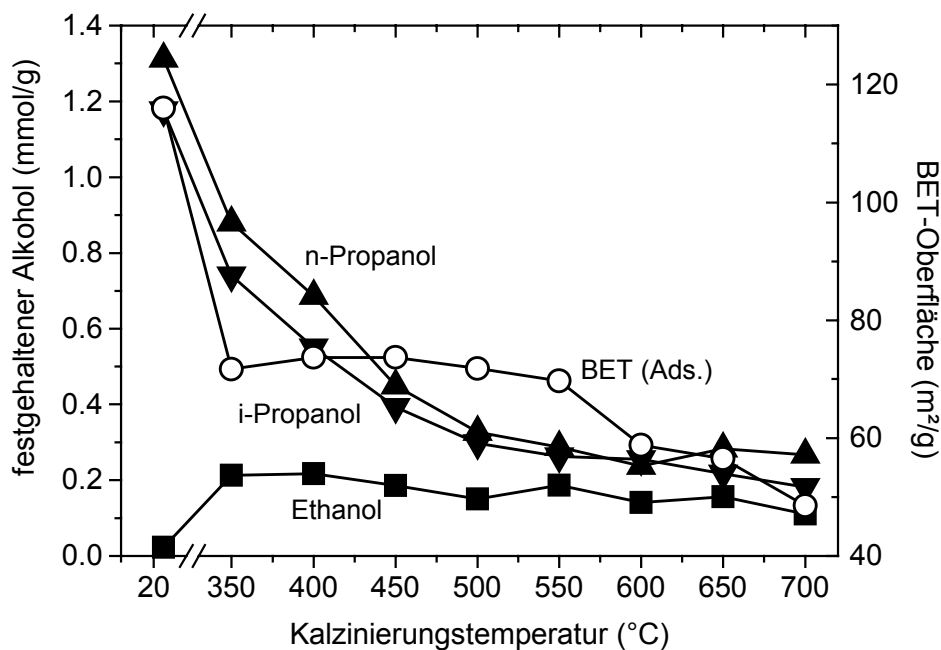


Abb. 6.26: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol(▲) und i-Propanol (▼) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Calciumbentonit M47

### 6.6.5 Calciumbentonit M48

Beim Calciumbentonit M48 zeigt sich eine Übereinstimmung des festgehaltenen Ethanol mit der BET-Oberfläche (Ads.). Beide Propanole weisen hier keine Deckung auf. Die Abnahme der festgehaltenen Menge Ethanol stimmt nicht mit der Zunahme der spezifischen Oberfläche bis 550 °C überein (Abb. 6.27). Das unbehandelte Material hält auch hier keinen Ethanol zurück, wohl aber beide Propanolisomere. Die nicht desorbierbare Menge Essigsäure übersteigt wie in allen bisherigen Beispielen die der Alkohole bei weitem. Eine recht gute Übereinstimmung zeigt sich wieder mit dem Mikroporenvolumen (Ads.) (Abb. 6.28).

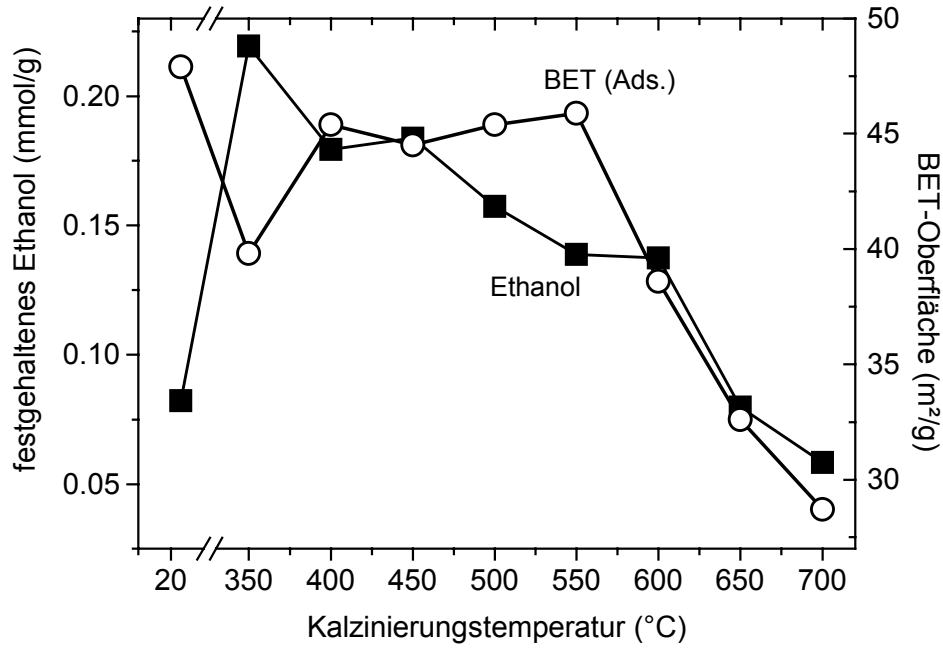


Abb. 6.27: Im Vakuum festgehaltenes Ethanol (■) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Calciumbentonit M48

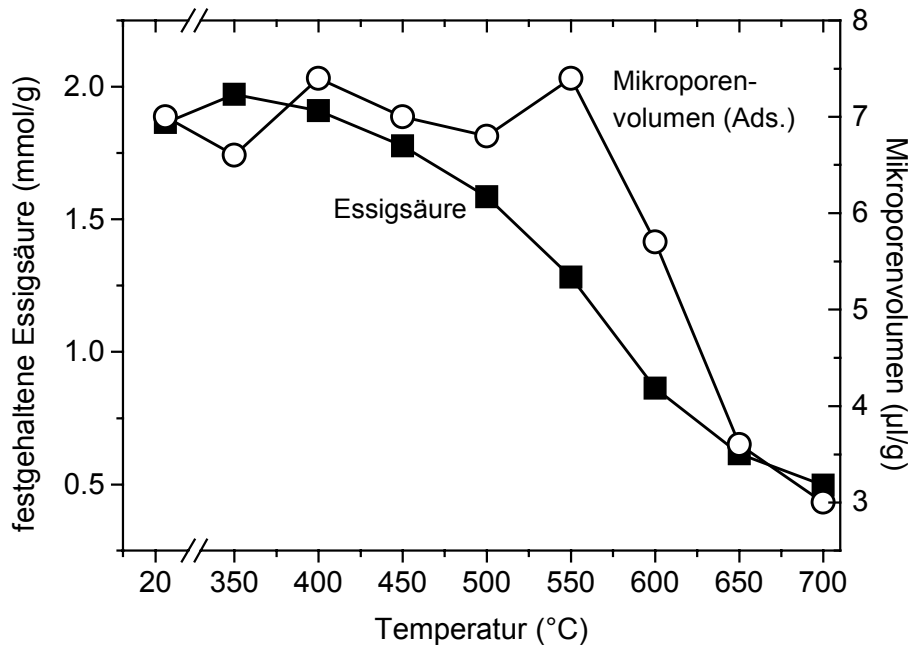


Abb. 6.28: Im Vakuum festgehaltene Essigsäure (●) und Mikroporenvolumen von kalziniertem Calciumbentonit M48 (Ads., ○)

## 6.6.6 Calciumbentonit M50

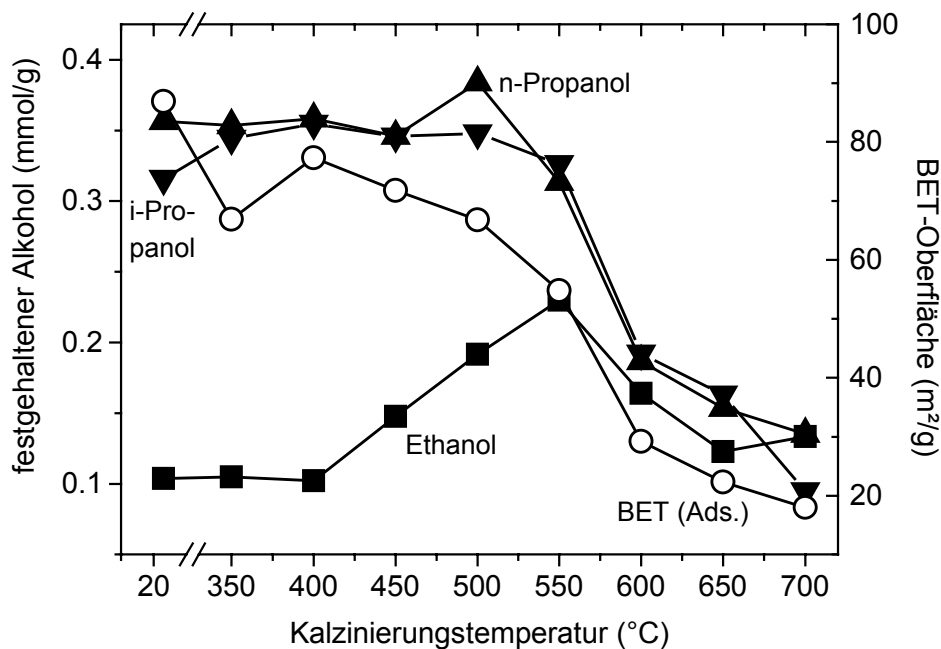


Abb. 6.29: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol(▲) und i-Propanol (▼) und BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Calciumbentonit M50

Die Kalzinierung des Bentonits M50 bewirkt ein Rückhaltevermögen für beide Propanol-isomere in guter Übereinstimmung mit der BET-Oberfläche (Ads.). Ethanol zeigt keine derartige Abhängigkeit. Essigsäure wird deutlich stärker als die Alkohole in guter Korrelation mit dem Mikroporenvolumen festgehalten. Am besten ist die Übereinstimmung mit der spezifischen Oberfläche aus der t-plot-Analyse (Ads.) (Abb. 6.30).

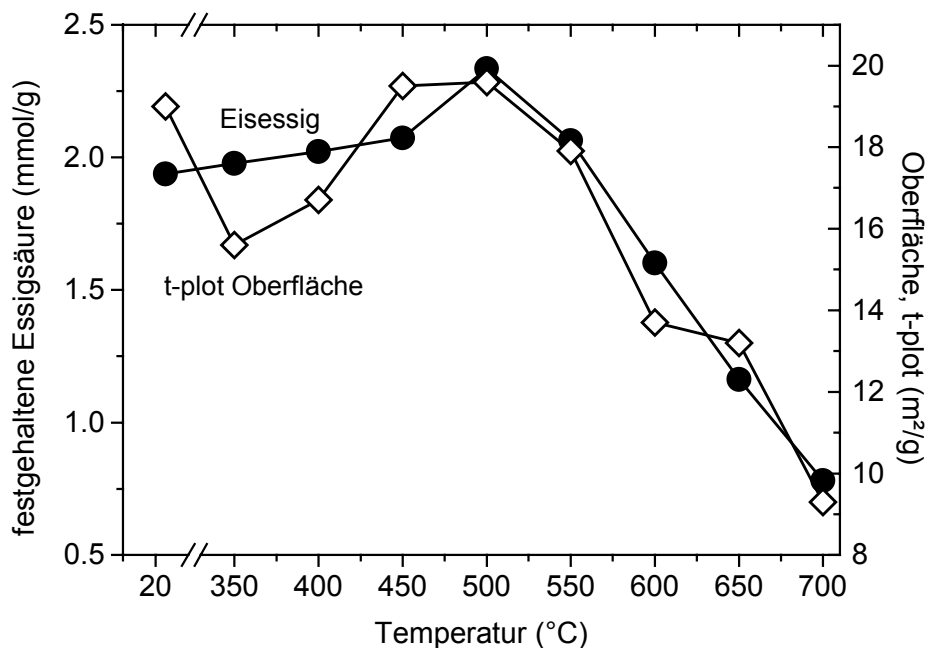


Abb. 6.30: Im Vakuum festgehaltene Essigsäure (●) und t-plot Oberfläche von kalziniertem Calciumbentonit M50 (Ads., ◇)

## 6.6.7 Natriummontmorillonit M48

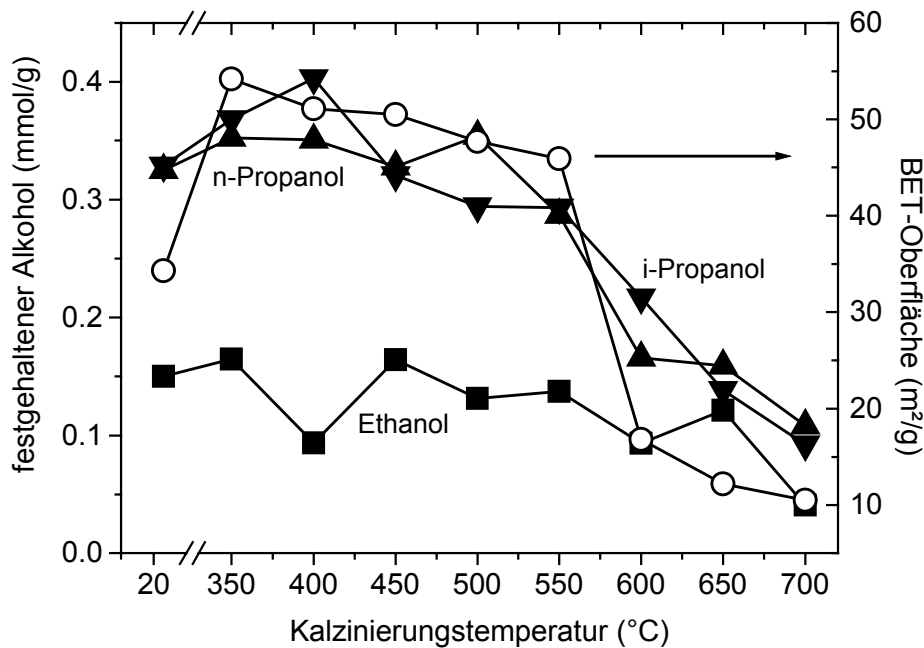


Abb. 6.31: Im Vakuum festgehaltene Menge Ethanol (■), n-Propanol (▲) und i-Propanol (▼) im Vergleich mit der BET-Oberfläche (○, Ads.) von kalziniertem Natriummontmorillonit (M48)

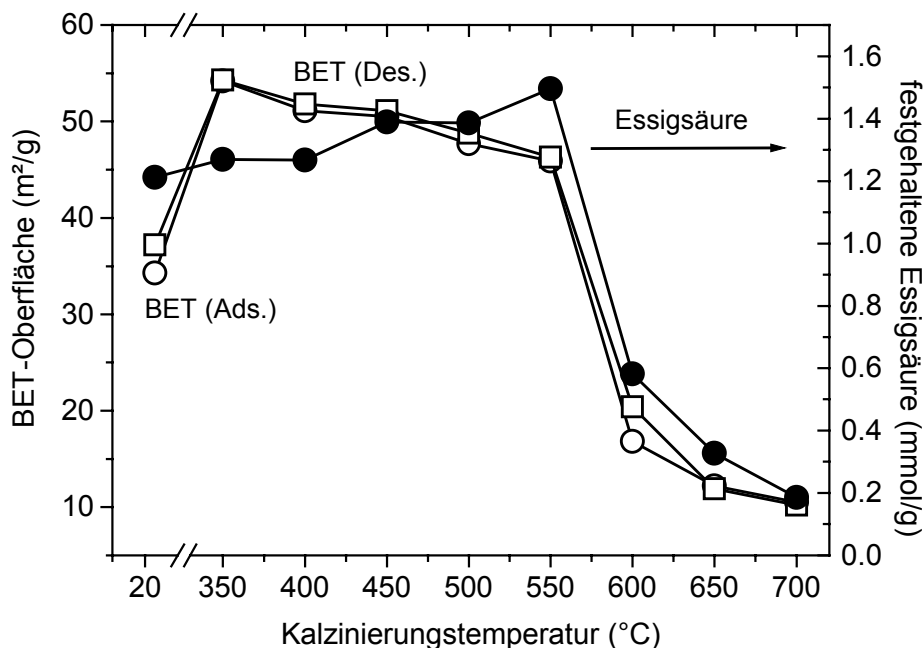


Abb. 6.32: Im Vakuum festgehaltene Essigsäure (○) und BET-Oberfläche von kalziniertem Montmorillonit (M48) (Ads.: ■, Des.: ●)

Während beide Propanolisomere in Übereinstimmung mit der BET-Oberfläche auf den kalzinierten Montmorillonitproben zurückgehalten werden, wird Ethanol fast vollständig desorbiert (Abb. 6.31) und zeigt keinerlei Gemeinsamkeit mit Ergebnissen der Stickstoffadsorption. Die nicht desorbierte Menge Essigsäure liegt auch hier wieder weit über den



Alkoholen und stimmt mit dem Mikroporenvolumen, noch besser mit der BET-Oberfläche überein (Abb. 6.32).

### 6.6.8 Diskussion

Der Verlauf der BET-Oberfläche der kalzinierten Natriumbentonite und des Montmorillonits aus M40a bestimmt die Menge des festgehaltenen Ethanolts recht gut. Die nicht entfernbare Menge Essigsäure liegt mit etwa 2 mmol/g etwa zehnfach höher als Ethanol und läuft parallel mit dem Mikroporenvolumen. Bei den Calciumbentoniten und dem M48-Montmorillonit nimmt die Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der BET-Oberfläche und der Menge des nicht desorbierten Ethanolts deutlich ab. Hier zeigen die Propanolisomere größere Gemeinsamkeiten.

### 6.7 pH-Werte

Die pH-Werte von dispergiertem kalziniertem Bentonit und Montmorillonit sinken mit zunehmender Kalzinierungstemperatur bis 550 °C (Bojemüller 1998). Wenn beim Kalzinierungsprozess Teile der Oktaederschicht abbröckeln und Aluminiumspezies freisetzen, sollte sich beim Dispergieren des Materials in Wasser der pH-Wert ändern. Beim Natriummontmorillonit M40a sinkt der pH-Wert auch beständig. Beim Natriumbentonit M40a steigt er dagegen oberhalb von 600 °C wieder an. Der pH-Wert der Bentonitdispersion M40b sinkt oberhalb 550 °C nicht ab und steigt bei 650 und 700 °C wieder an (Abb. 6.33).

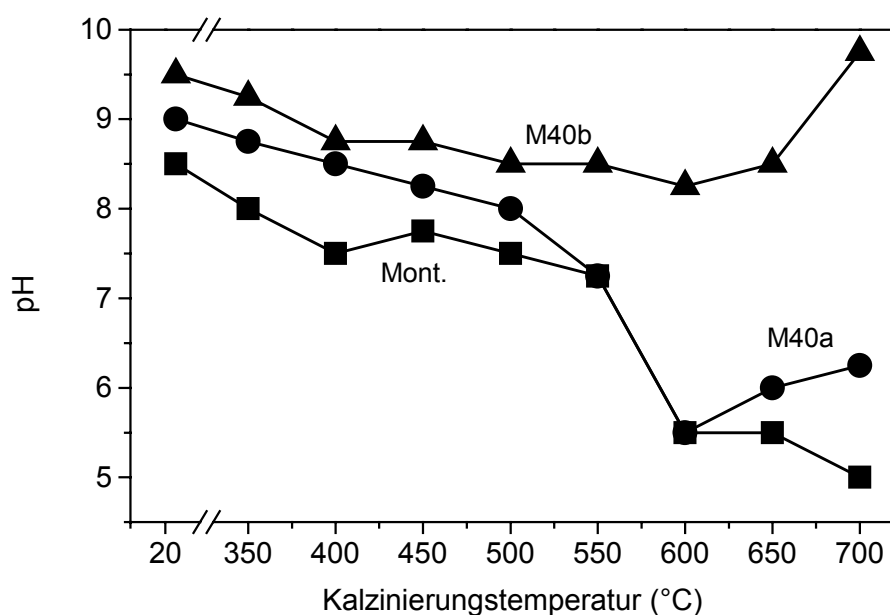


Abb. 6.33: pH-Werte von kalziniertem und 3 %ig dispergiertem Natriummontmorillonit (M40a, ■), sowie Natriumbentonit M40a (●) und M40b (▲)

Das Verhalten der rohen Calciumbentonite ist in Abb. 6.34 dargestellt. Die Veränderungen fallen im Gegensatz zu den Natriumbentoniten nicht ganz so deutlich aus, Ähnlichkeiten sind aber erkennbar.

Durch die Kalzinierung sind die freigesetzten Bruchstücke wahrscheinlich oberhalb von 500 bzw. 600 °C zu Aluminiumhydroxidspezies umgewandelt worden, die nicht so acide sind wie die Polyhydroxoaluminiumspezies. Durch die beginnende Oktaederschichtwasserabgabe und das Ausfransen der Tetraederschichten können zudem basische Gruppen entstehen, die den pH-Wert erhöhen.

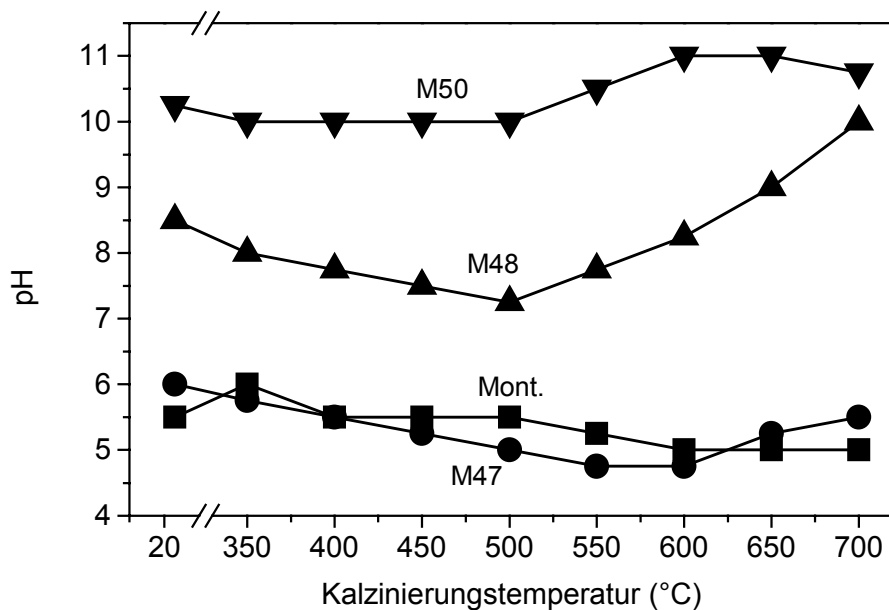


Abb. 6.34: pH-Werte von kalziniertem und 3 %ig dispergiertem Natriummontmorillonit (M48, ■) und Calciumbentonit M47 (●), M48 (▲) und M50 (▼)

## 6.8 Das Sedimentvolumen kalzinierter Bentonite

Um Aufschluss über die Teilchengröße und -aggregation zu erhalten, wurde das Sedimentationsverhalten der Bentonitdispersionen untersucht (Szanto und Varkonyi, 1963). Es gibt drei Sedimentationstypen: Die aufstockende, in der die Teilchen der Größe nach absedimentieren, die absetzende, in der ein Gerüst mit eingeschlossenem Dispersionsmittel langsam gegen den Flüssigkeitsstrom zusammensackt und die Mischung beider Formen, die gehinderte Sedimentation (Lagaly et al., 1997). Die Sedimentation von kalziniertem Montmorillonit und Natriumbentonit M40a ist bei Bojemüller (1998) beschrieben.

### 6.8.1 Natriumbentonit M40b

Der auf 350 °C erhitzte Bentonit zeigt nach Dispergierung eine deutlich absetzende Sedimentation.

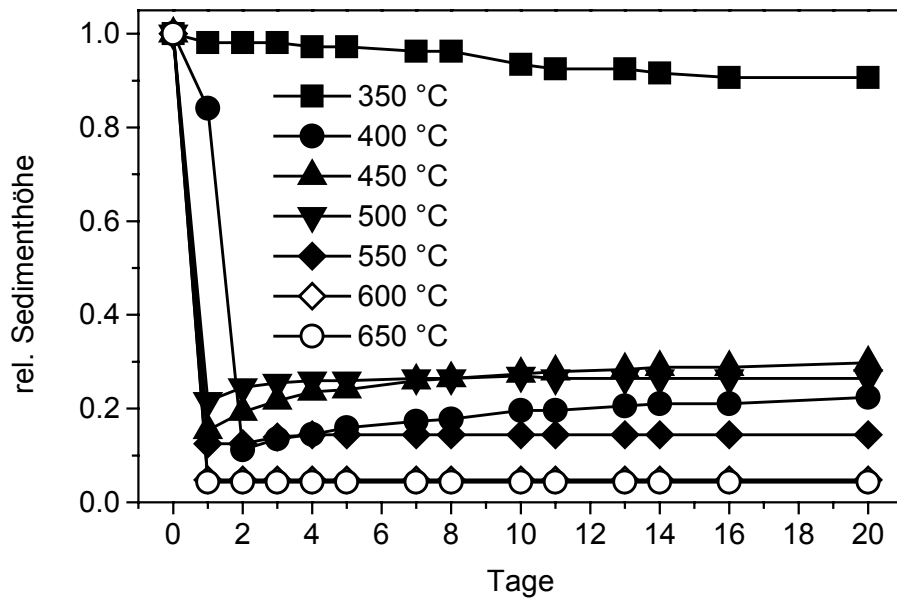


Abb. 6.35: Sedimentvolumen von kalziniertem (3 h) und anschließend dispergiertem Natriumbentonit M40b (3 % ige Dispersion)

Das in der Dispersion gebildete Gerüst sackt langsam unter Volumenabnahme zusammen. Von 400 bis 500 °C weist der Bentonit aufstockendes Sedimentationsverhalten auf, während bei höheren Temperaturen praktisch alle Partikel sofort zu einem geringvolumigen Bodensatz sedimentieren. Mit zunehmender Temperatur wird der Überstand ab 400 °C immer klarer, die dispergierte Teilchenmenge im Überstand nimmt kontinuierlich ab. Diesen Befund zeigt auch die Gefrietrocknung der dispergierten Proben.

### 6.8.2 Calciumbentonit M47

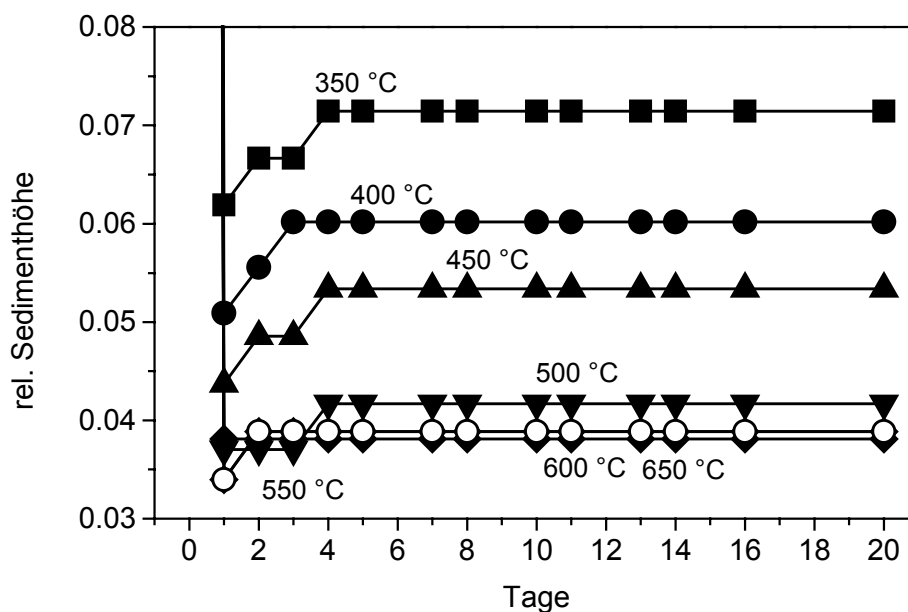


Abb. 6.36: Sedimentvolumen von kalziniertem (3 h) und anschließend dispergiertem Calciumbentonit M47 (3 % ige Dispersion)

Abb. 6.36 zeigt den unteren Bereich des sedimentierten bayerischen Calciumbentonits M47. Direkt temperaturabhängig tritt in allen Fällen aufstockende Sedimentation auf. Das nach dem ersten Tag gebildete Sedimentvolumen ist umso geringer, je höher die Kalzinierungstemperatur war. Das Sedimentvolumen ist aber bei allen Proben äußerst gering.

### 6.8.3 Calciumbentonit M48

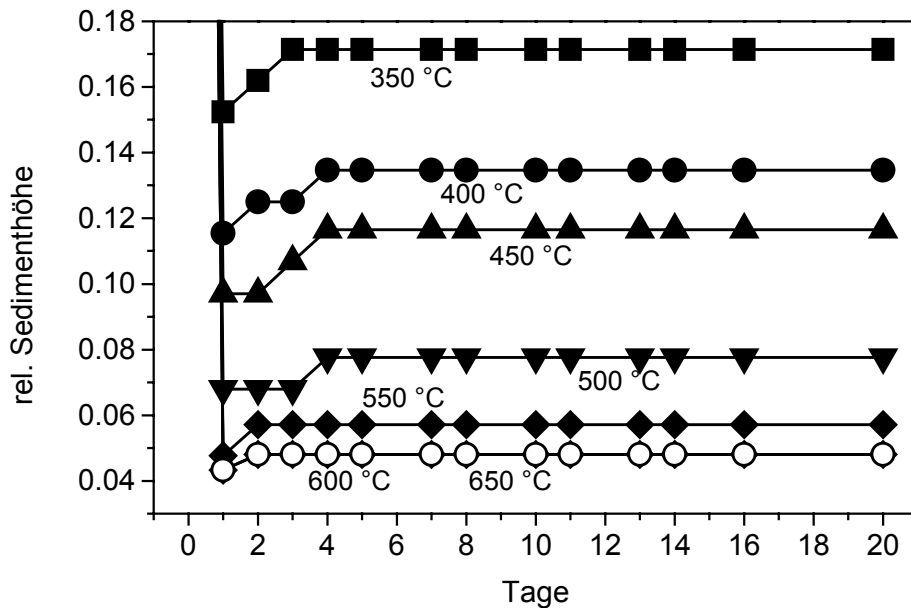


Abb. 6.37: Sedimentvolumen von kalziniertem (3 h) und anschließend dispergiertem Calciumbentonit M47 (3 % ige Dispersion)

Der griechische Calciumbentonit M48 zeigt das gleiche Verhalten wie der bayerische, bildet aber voluminösere Sedimente (Abb. 6.37). Nach spätestens vier Tagen ist bei allen Proben das im Überstand verbliebene Material absedimentiert.

### 6.8.4 Calciumbentonit M50

Der türkische Calciumbentonit ähnelt im Sedimentationsverhalten eher dem Natriumbentonit M40b. Bei 350 °C findet absetzende Sedimentation statt, höhere Temperaturen bewirken eine aufstockende Sedimentation (Abb. 6.38).

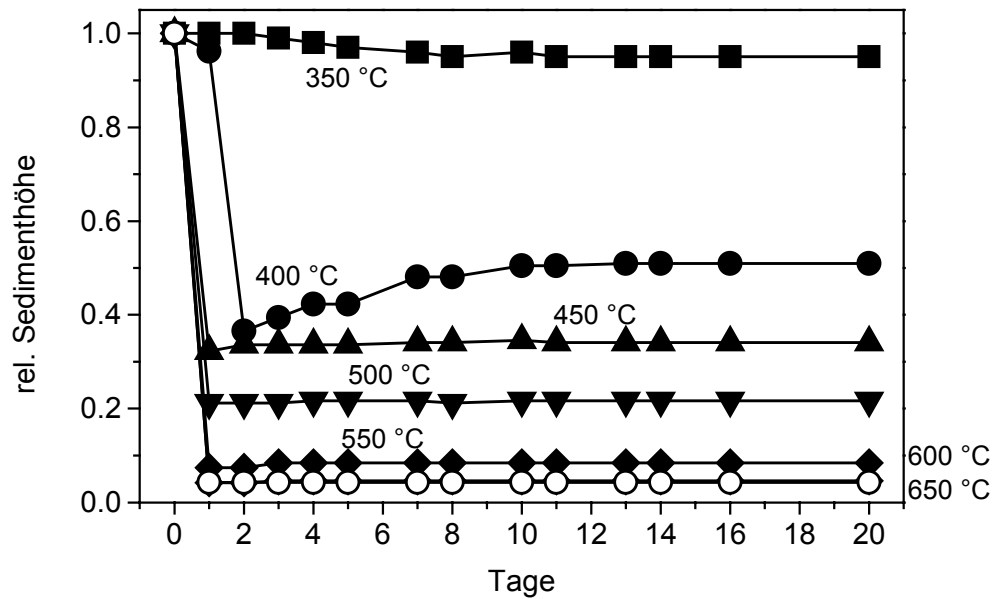


Abb. 6.38: Sedimentvolumen von kalziniertem (3 h) und anschließend dispergiertem Calciumbentonit M50 (3 % ige Dispersion)

### 6.8.5 Diskussion

Es stellt sich die Frage, wodurch die unterschiedlichen Sedimentvolumina und Sedimentationstypen bedingt werden. Bei absetzender Sedimentation bildet sich in der Dispersion ein voluminöses Gerüst, das stabil genug ist, der Schwerkraft einige Zeit zu widerstehen. Eine Temperaturerhöhung um 50 °C bewirkt bei den Bentoniten M40b und M50 einen Übergang zur aufstockenden Sedimentation. Es müssen sich dabei Aggregate gebildet haben, die kein Gerüst durch die Dispersion mehr aufbauen können und zu einem voluminösen Bodensatz absedimentieren. Die Abnahme des Sedimentvolumens mit steigenden Temperaturen lässt sich durch die Bildung immer kompakterer Aggregate erklären. Sie bilden einer dichten Kugelpackung ähnlich ein dichtes Sediment, während niedrigere Temperaturen noch Bruchstücke von Bänderstrukturen übriglassen. Die Ausbildung von Bänderstrukturen wird durch überbrückend wirkende zweiwertige Ionen begünstigt, allerdings nur solange noch relativ viele einwertige Ionen anwesend sind (Permien und Lagaly, 1994). Bei höheren Gehalten an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen koaguliert das System und bildet größere Aggregate. Zusätzlich zu den schon vorhandenen Calciumionen entstehen bei der Kalzinierung stark koagulierend wirkende Aluminiumionen (Bojemüller, 1998). Gerade bei geringeren Calciumgehalten lässt sich die Sedimentation und dadurch bedingt die Aggregatgröße gezielt durch thermische Erzeugung geringer Aluminiumgehalte steuern.

Durch Zugabe von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen zu Dispersionen von Natriumbentonit bzw. Natriummontmorillonit lässt sich das Sedimentvolumen durch genaue Wahl der  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration gezielt einstellen. Zabat et al. (1997) haben die Bildung von größeren Kristallitstapeln in

Anwesenheit von dreiwertigen Ionen durch die Oberflächenrauigkeit von Montmorillonitfilmen beobachtet. Bei Natriumbentonit M40a und dem daraus extrahiertem Montmorillonit tritt durch gezielte Zugabe von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen der gleiche Effekt wie durch die Kalziniierung auf. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Aluminiumabgabe bei der Kalziniierung. Interessanterweise nimmt die Farbe der Montmorillonitsedimente bei zunehmender  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentration von hellem Gelb zu Grau ab.

### 6.9 Koagulation von Bentonit und Montmorillonit mit Aluminiumionen

Wird kalziniertes Natriumbentonit oder Natriummontmorillonit in Wasser dispergiert, tritt Gelbildung oder Koagulation auf. Nach anschließender Gefriergetrocknung zeigt sich bis 550 °C eine Zunahme der BET-Oberfläche und des Schlitzporenvolumens der Materialien (Bojemüller, 1998). Es stellt sich dabei die Frage, ob aus der Oktaederschicht ausgetretene Aluminiumspezies die Gelbildung bzw. Koagulation bewirken. Die an den Seiten ausgefranzten Lamellen stellen eine vergrößerte Oberfläche zur Verfügung. Mit Aluminiumionen koagulierte Dispersionen sollten nach der Gefriertrocknung demnach eine andere spezifische Oberfläche aufweisen als Dispersionen der kalzinierten Materialien. Aus diesem Grund wurden Dispersionen (3 %ig) von Natriumbentonit M40a und Natriummontmorillonit (M40a) mit  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen versetzt, über Nacht geschüttelt und gefriergetrocknet. Die Stickstoffadsorptionsmessungen bestätigten dann auch die erwarteten sehr niedrigen spezifischen Oberflächen (Tab. 6.9).

Tab. 6.9: BET-Oberflächen von mit  $\text{AlCl}_3$ -Lösung koagulierten und gefriergetrockneten Natriumbentonit- und Natriummontmorillonitdispersionen (3 %)

c (mmol/l)	$S_{\text{BET, Ads. Na}^+}$ -Montmorillonit ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET, Ads. Na}^+}$ -Bentonit ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0.25	26.8	0.6
0.5	9.6	3.0
1.0	10.2	0.1
2.5	0.0	0.0
5.0	1.8	0.0
7.5	0.0	0.0
10.0	0.2	0.0
20.0	0.0	1.6

Während die bei niedrigen Aluminiumionenkonzentrationen auftretenden hohen spezifischen Oberflächen des Montmorillonits durch Bildung von Bänderstrukturen, die das Gel durchziehen und bei der Gefrier Trocknung viele Hohlräume hinterlassen, erzeugt werden, verursachen  $\text{Al}^{3+}$ -Konzentrationen oberhalb der cec eine vollständige Koagulation. Die resultierenden zugänglichen Oberflächen fallen auf nahezu Null.

Beim Bentonit tritt durch zusätzlich anwesende Calciumionen sofort vollständige Koagulation auf. Die gefriergetrockneten Proben zeigen sehr kleine spezifische Oberflächen. Der kalzinierte Natriumbentonit M40a bzw. Natriummontmorillonit (M40a) weist im Vergleich zu den mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen koagulierten Dispersionen vergleichbarem Sedimentvolumen, jedoch eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberfläche und des Schlitzporenvolumens auf. Da ein vergleichbares Schlitzporenvolumen bei den mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen koagulierten und gefriergetrockneten Dispersionen fehlt, liegt der Schluß nahe, die abgebröckelten Oktaederschichten könnten der Grund dafür sein. Diese Rauigkeit an den Stapelseiten bewirkt zum einen eine Zunahme der BET-Oberfläche, zum anderen schafft sie Eindringmöglichkeiten für Stickstoff während der Gasadsorptionsmessung. Der bei der Desorption zwischen den Schichten zurückgehaltene Stickstoff erzeugt die vergrößerte Hysterese.

### 6.10 Teilchengrößenbestimmungen

Die Teilchengrößen von Tonmineralpartikeln lassen sich aufgrund ihrer Lamellenform und des dafür fehlenden Modells nicht mit den üblichen Methoden bestimmen. Die Teilchen sind außerdem nicht monodispers, sondern unterliegen einer breiten Größenverteilung. Einzelne Montmorillonitlamellen rotieren während der Messung, zeigen also wechselnde Größen und sedimentieren in Pendelbewegungen ab. Bei kleineren Stapelhöhen macht sich dieser Effekt durch die Vielzahl nicht auswertbarer Peaks unterhalb einem Teilchendurchmessers von 1.5  $\mu\text{m}$  bemerkbar. Dennoch lässt sich mit Hilfe der Scheibenzentrifuge eine qualitative Änderung in der Teilchengröße nach der Kalzinierung oberhalb von 1.5  $\mu\text{m}$  Teilchendurchmesser beobachten. Ab dieser Aggregatgröße sollte demnach das Kugelmodell anwendbar sein. Während die nicht kalzinierten Proben eine sehr geringe, kaum messbare Größe aufweisen, zeigen die kalzinierten Proben mit steigenden Temperaturen zunehmende Aggregatbildung. Ab einer bestimmten Stapelhöhe sollte die Rotation keine Rolle mehr spielen und das Teilchen einer Kugel vergleichbar ohne Pendelbewegung absedimentieren. Ab etwa 1.5  $\mu\text{m}$  Teilchendurchmesser glätten sich die Größenverteilungskurven und zeigen deutliche Maxima.

### 6.10.1 Natriummontmorillonit M40a

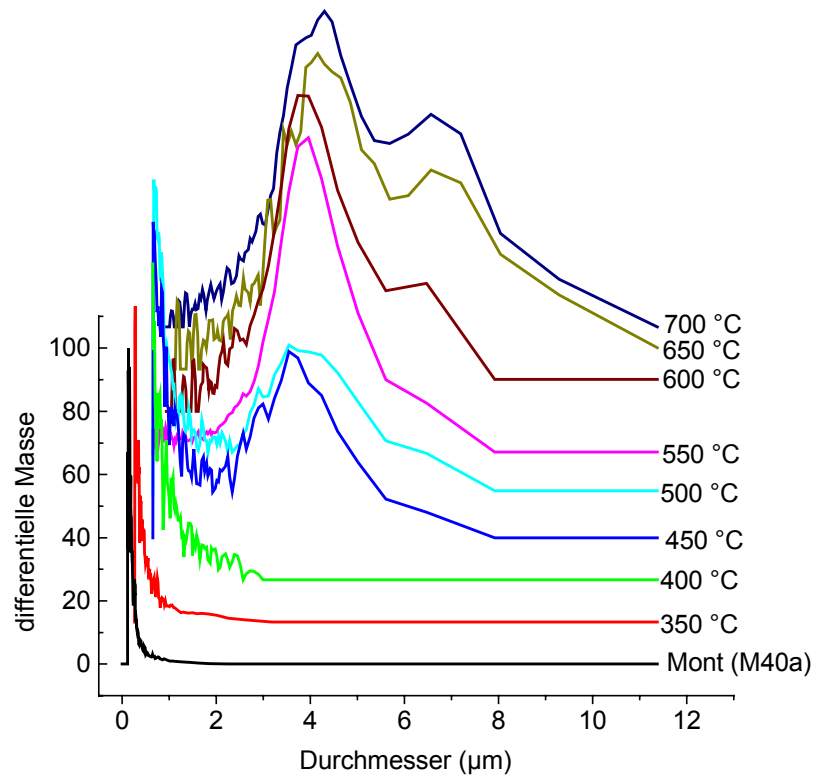


Abb. 6.39: Teilchengrößenverteilungen von Natriummontmorillonit (M40a), unbehandelt und bei Temperaturen von 350 bis 700 °C kalziniert

Beim Natriummontmorillonit (M40a) zeigt sich oberhalb von 400 °C ein zunehmendes Maximum bei 3.6 bis 4.3 µm mit einer Verschiebung zu etwas größerer Stapelhöhe mit steigender Temperatur (Abb. 6.39). Auffällig ist, dass die Stapelhöhe nicht kontinuierlich zunimmt, sondern sich oberhalb von 550 °C ein zweites Maximum bei 6.5 bis 6.6 µm ausbildet. Es entstehen demnach bei der Kalzinierung dieses Montmorillonits zwei bevorzugte Stapelhöhen, die mit steigender Temperatur nur noch wenig an Größe, sondern in der Häufigkeit zunehmen.

### 6.10.2 Natriummontmorillonit M48

Der aus dem Calciumbentonit M48 extrahierte Montmorillonit (Na-Form) erreicht durch die Kalzinierung andere Stapelhöhen als der aus M40a (Abb. 6.40). Oberhalb von 550 °C zeigt sich eine breite Verteilung von 2 bis 5 µm, die sich erst mit steigender Temperatur in zwei bevorzugte Stapelgrößen aufteilt. Das Maximum des kleineren Stapels verschiebt sich bei 700 °C zu kleineren Werten, das der breiten Verteilung größerer Aggregate zu höheren, die großen Aggregate scheinen mit steigender Temperatur auf Kosten der kleineren zu wachsen.



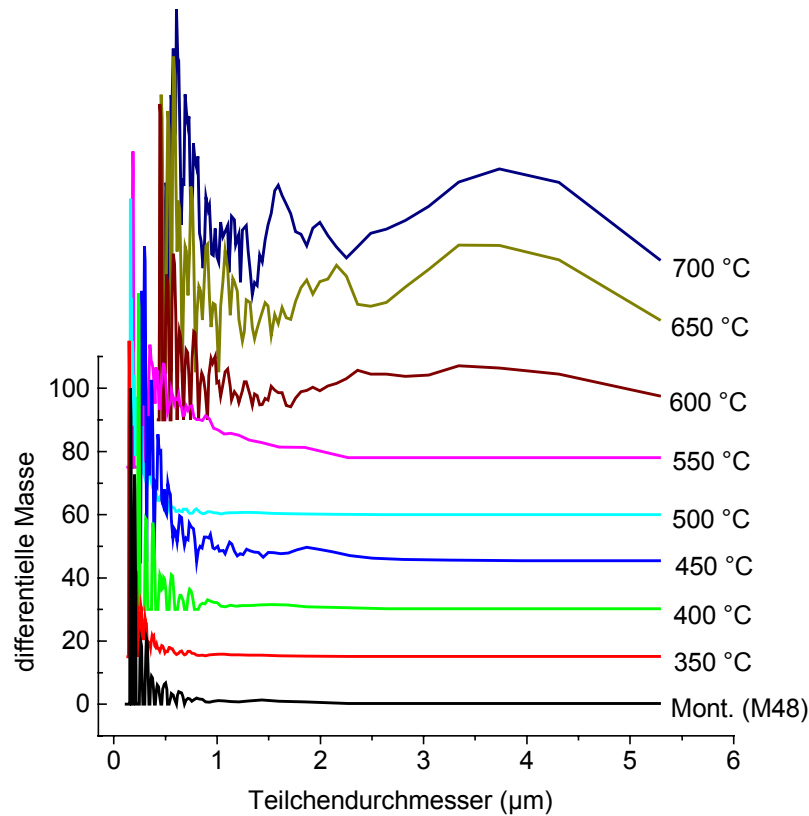


Abb. 6.40: Teilchengrößenverteilungen von Natriummontmorillonit (M48), unbehandelt und bei Temperaturen von 350 bis 700 °C kalziniert

### 6.10.3 Natriumbentonit M40a

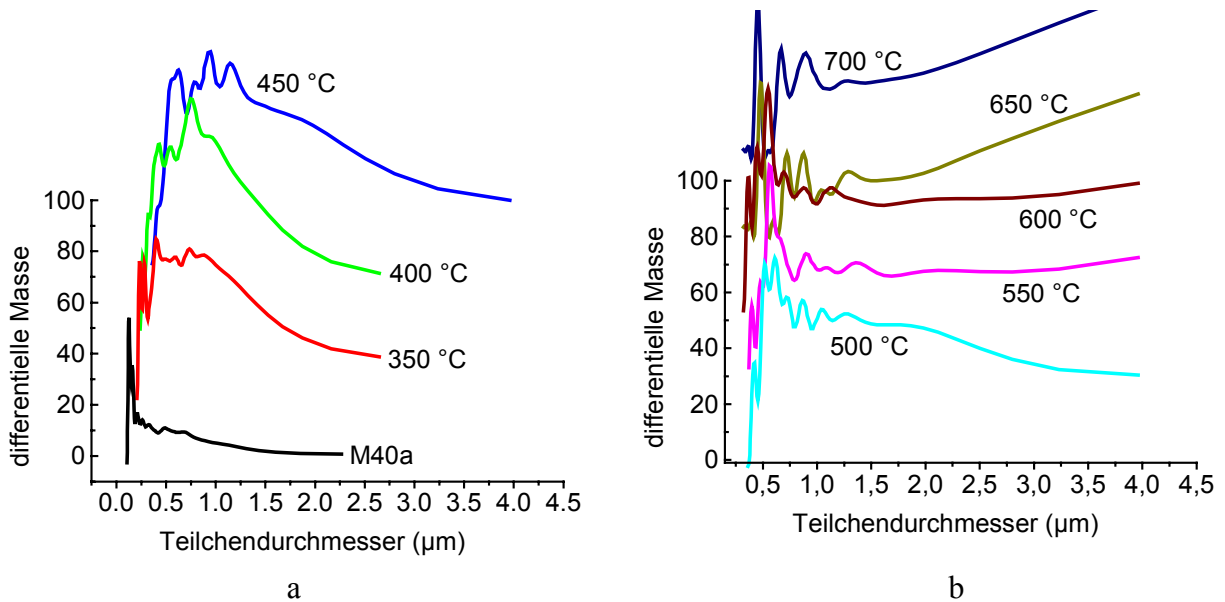


Abb. 6.41: Teilchengrößenverteilungen von Natriumbentonit M40a, unbehandelt und kalziniert bei Temperaturen von 350 bis 450 °C (a), bei 500 bis 700 °C (b)

Beim Natriumbentonit M40a (Abb. 6.41) tritt im Gegensatz zum extrahierten Montmorillonit (Abb. 6.39) kein doppeltes Maximum auf. Es bilden sich schon bei 350 °C Teilchen mit 0.5 bis 1.5 µm. Mit steigender Temperatur nimmt die Stapelhöhe bzw. Teilchengröße kontinuierlich weiter zu. Oberhalb von 600 °C nimmt dann der Anteil von Teilchen über 2.5 µm auf

Kosten kleinerer Aggregate stetig zu. Die Stapelbildung beginnt hier demnach schon bei niedrigen Temperaturen und verläuft kontinuierlich.

#### **6.10.4 Natriumbentonit M40b**

Ein gleiches Bild wie beim Natriumbentonit M40a liefert der Natriumbentonit M40b. Bei 650 und 700 °C liegen nur noch Partikel mit einem Durchmesser größer 2 µm vor, die zunehmende Stapelbildung ist hier deutlicher als beim M40a ausgeprägt.

#### **6.10.5 Calciumbentonit M47**

Auch der bayerische Calciumbentonit M47 weist eine Zunahme der Stapelhöhen auf (Abb. 6.42). Schon im Rohzustand sind durch den stark koagulierend wirkenden Calciumgehalt Aggregate von 200 nm und darüber vorhanden. Bei 350 °C nimmt die Zahl der Aggregate in der Gesamtheit zu und die Stapelhöhe verschiebt sich zu größeren Werten. Bei 700 °C verstärkt sich dieser Effekt weiter, die Zahl der Stapel kleiner als 1 µm nimmt stark ab. Zwei bevorzugte Aggregatgrößen von 0.7 und 1.2 µm sind zu erkennen.

#### **6.10.6 Calciumbentonit M48**

Im griechischen Calciumbentonit M48 ist die Stapelhöhe im unbehandelten Zustand auf Werte unterhalb ca. 1 µm begrenzt (Abb. 6.43). Die Kalzinierung bei 350 °C erhöht die Zahl der Aggregate und lässt die Stapelhöhe deutlich ansteigen. Die Verteilungskurve ähnelt hier einer abfallenden Exponentialfunktion. Bei 700 °C werden zunehmend größere Aggregate gebildet. Die Größenverteilung verschiebt sich dann auf Kosten kleinerer Aggregate zu größeren.

Es ist davon auszugehen, dass die gebildeten Aggregate nicht nur aus koagulierten kohärenten Bereichen bestehen, sondern aus zusammengelagerten kleineren Kristallitstapeln, bzw. Lamellen bestehen. Stapelhöhen von über 1000 Kristalliten sind unwahrscheinlich.

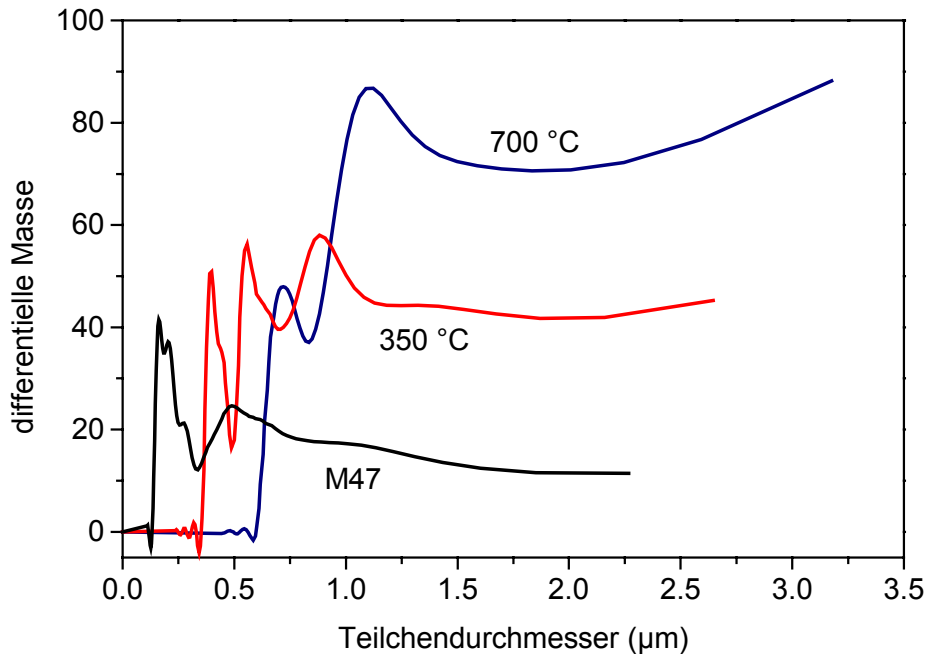


Abb. 6.42: Teilchengrößenverteilung von Calciumbentonit (M47), unbehandelt und bei 350 und 700 °C kalziniert.

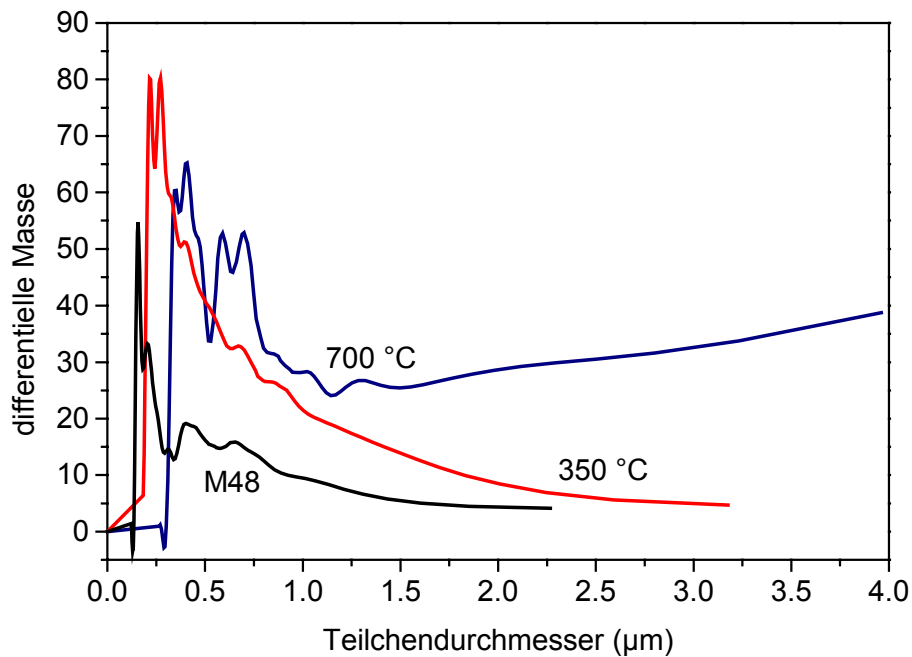


Abb. 6.43: Teilchengrößenverteilung von Calciumbentonit (M48), unbehandelt und bei 350 und 700 °C kalziniert.

### 6.10.7 Calciumbentonit M50

Der türkische Calciumbentonit M50 zeigt ein dem M48 vergleichbares Verhalten in jedoch wesentlich ausgeprägterer Form (Abb. 6.44). Die Teilchen wachsen mit steigender Temperatur zu immer größeren Aggregaten.

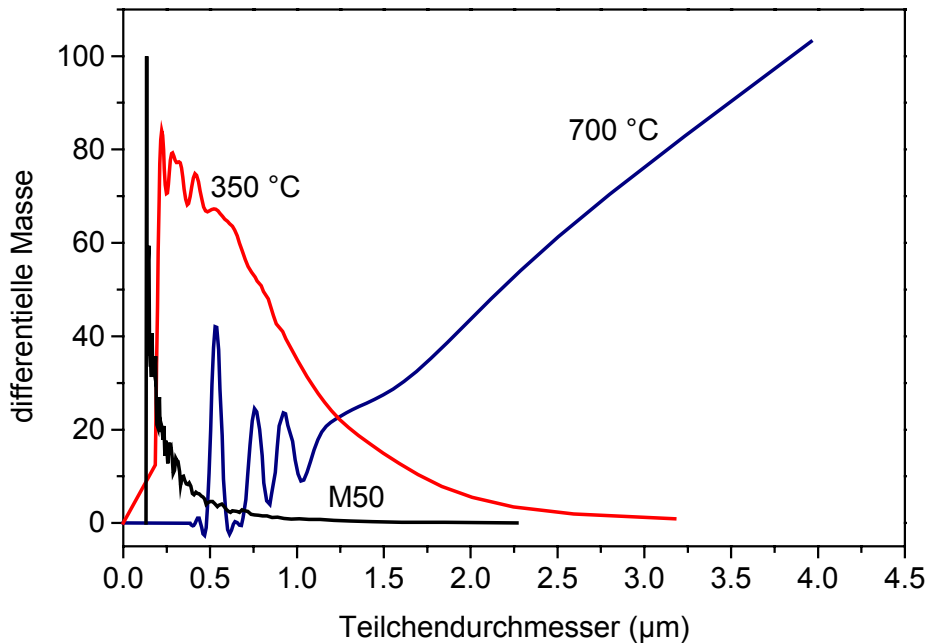


Abb. 6.44: Teilchengrößenverteilung von Calciumbentonit (M50), unbehandelt und bei 350 und 700 °C kalziniert.

### 6.10.8 Diskussion

Die gereinigten Montmorillonite zeigen mit steigender Kalzinierungstemperatur eine deutliche Differenzierung in jeweils zwei Maxima der Stapelhöhen. Jedes Mineral bevorzugt dabei eine spezielle Anordnung. Die unbehandelten Bentonite zeigen aufgrund des geringeren Montmorillonitgehaltes und der zusätzlichen Bestandteile kein so differenziertes Verhalten. Alle Bentonite ähneln sich in der kontinuierlichen Bildung größerer Aggregate auf Kosten kleinerer. Durch die Kalzinierung wird die Oktaederschicht angegriffen und Bruchstücke liegen frei vor oder werden bei der Dispergierung gebildet. Die sich daraus bildenden Aluminiumspezies, vornehmlich Polyhydroxoaluminiumionen, wirken stark koagulierend auf die noch in ausreichender Zahl vorhandenen und noch intakten Kristallite. Je höher die Temperatur, desto größer auch die Zahl der koagulierend wirkenden Ionen. Die Stapelhöhe ist demnach direkt abhängig von der Kalzinierungstemperatur, die Bildung zweier bevorzugter Stapelhöhen bei den reinen Montmorilloniten muss aber noch eine andere Ursache haben. Zum einen könnte die während der Zentrifugation auf die Kristallitstapel einwirkende Kraft zu große oder instabile Stapel in begünstigt absedimentierende Bruchstücke aufgeteilt haben, zum anderen könnte die lokale Aluminiumkonzentration gerade so groß gewesen sein nur bestimmte Stapelhöhen entstehen zu lassen.



## 7 Hybridmaterialien aus Montmorillonit und Latices

Zur Erzeugung von Materialien mit größerer Porosität und gesteigerten spezifischen Oberflächen wurde basierend auf der Idee der tensidgesteuerten Synthese von mesoporösen Materialien aus  $\text{SiO}_2$  ein ähnlicher Weg eingeschlagen: Wird eine Montmorillonitdispersion mit ihrer negativen Oberflächenladung langsam mit einer durch positive Kopfgruppen stabilisierten, tensidfreien Latexdispersion koagulierte, sollte sich ein Heterokoagulat mit gut verteilten Montmorillonitlamellen in der Latexmatrix bilden. Die als Template dienenden Latexteilchen werden durch Kalzinierung möglichst vollständig entfernt und hinterlassen Hohlräume in der übrigbleibenden Montmorillonitmatrix.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung einer möglichst statistischen Verteilung von Montmorillonit in einer Latexmatrix ist das langsame Eintrocknen der Mischung einer Montmorillonit- und einer negativ stabilisierten, tensidfreien Latexdispersion. Die elektrostatische Stabilisierung beider Dispersionen sollte eine Bildung von Tonmineral- bzw. Latexdomänen während des Trocknungsprozesses weitestgehend verhindern.

### 7.1 Pulverdiffraktogramme

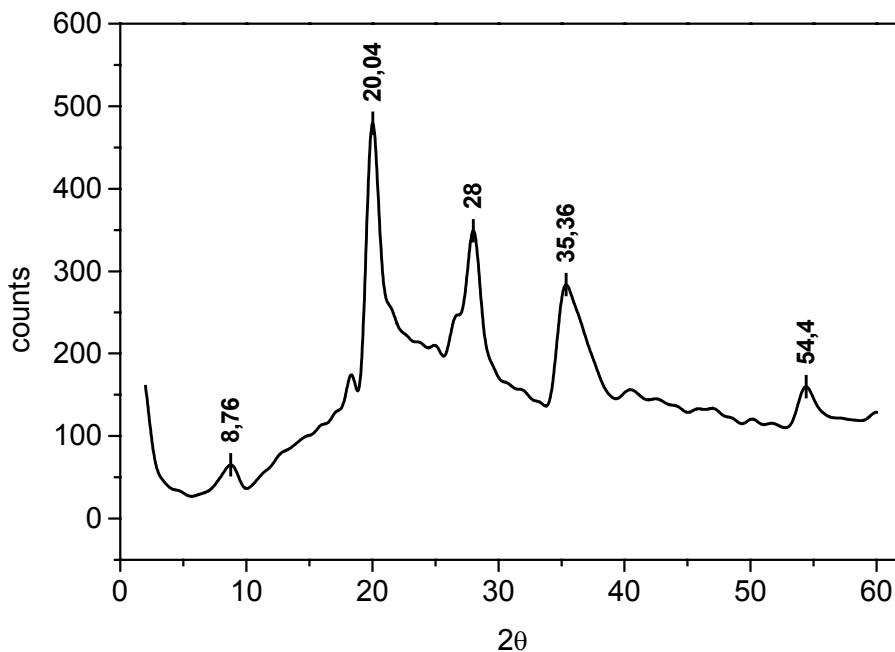


Abb. 7.1: Pulverdiffraktogramm des sprühgetrockneten Natriummontmorillonits (M40a)

Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme der 5 h bei 550 °C kalzinierten Hybridmaterialien mit dem unbehandelten Natriummontmorillonit zeigt zwar das Auftreten der für den

Montmorillonit charakteristischen Reflexe, doch ist ihre Intensität abhängig von der eingesetzten Latexmenge sowie der Größe der Polymerteilchen und der Latexart. Als Beispiel für harte Teilchen soll hier die Variation im Massenverhältnis des kalzinierten Montmorillonit-PS (+) Hybridmaterials dienen (Abb. 7.3).

Bei sprühgetrocknetem Montmorillonit tritt bei  $2\theta = 8.76^\circ$  der (001)-Reflex nur mit geringer Intensität auf, der (002)-Reflex bei  $18.45^\circ$  ist nur als schwacher Peak am Ende eines breiten Intensitätsanstiegs zu erkennen. Der (004)-Reflex bei  $20.04^\circ$  zeigt die größte Intensität. Es treten noch die Banden bei  $28^\circ$  und  $35.36^\circ$  auf (Brindley und Brown, 1980). Im kalzinierten Hybridmaterial ist die Intensität der Reflexe abhängig vom Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis des getrockneten Hybridmaterials. Ist der Latexgehalt groß, resultiert ein kleiner (001)-Reflex, bei einem Montmorillonit-Latex-Verhältnis von 0.81 mit einer Intensität kleiner 2 % der Gesamtamplitude. Mit steigendem Montmorillonitgehalt nimmt auch die Höhe des Reflexes zu, da die Parallelorientierung der Lamellen zunimmt. Der Reflex bei  $20^\circ$ , der im Montmorillonit dominiert, zeigt auch bei hohem Latexgehalt Dominanz, verringert seine Intensität dagegen mit steigendem Tonmineralgehalt, also zunehmender Parallelorientierung des kalzinierten Hybridmaterials. Genau gegenläufig verhält sich die  $28^\circ$  Bande. Erst größere Montmorillonitgehalte lassen ihn zur dominierenden Intensität ansteigen. Die Intensität der  $35.36^\circ$  Bande nimmt mit steigendem Montmorillonitgehalt leicht ab (Abb. 7.3).

Durch Verwendung von mittelharten, positiv geladenen PMMA-Teilchen in hoher Konzentration werden durch die Kalzinierung zum einen eine wesentlich geringere Zahlrate, zum anderen keine eindeutig zuzuordnenden Abhängigkeiten in Reflexhöhe und -gestalt hervorgerufen. Da die verwendeten Latexteilchen zudem noch größer waren (350 nm), ist eine geringere Domänenbildung der in geringer Konzentration vorliegenden Montmorillonitplättchen zu erwarten. Der (001)-Reflex liegt mit seiner Intensität deshalb auch unterhalb von 3 % der Gesamtzahlrate und deutet auf eine statistische Verteilung der Kristallite hin. Die Bande bei  $20^\circ$  dominiert, die bei  $35.36^\circ$  ist deutlich ausgeprägt, ihre Intensität nimmt jedoch mit steigendem Montmorillonitgehalt ab. Der im kalzinierten PS-Hybridmaterial bei hohem Montmorillonitmassenanteil dominierende  $28^\circ$ -Reflex ist hier undeutlich (Abb. 7.4).

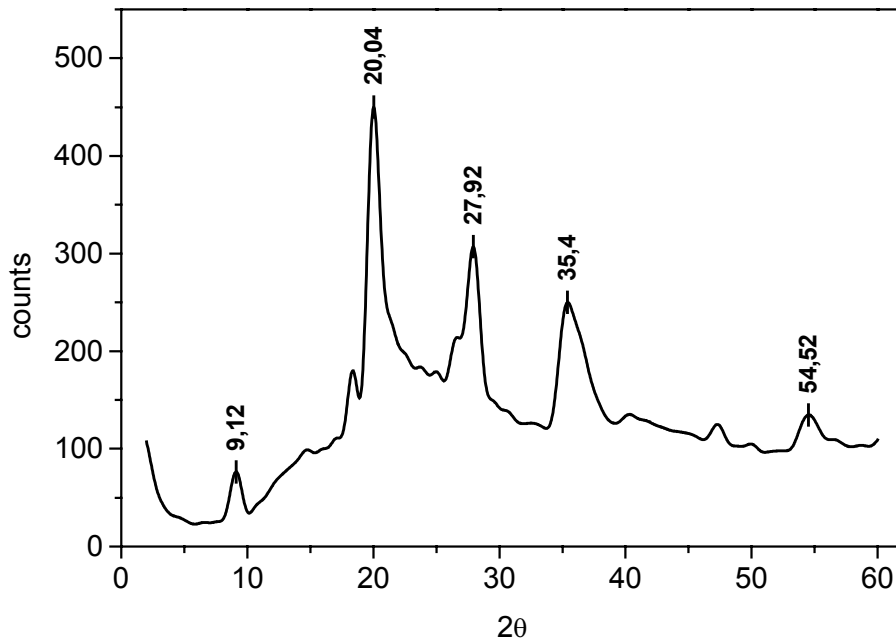


Abb. 7.2: Pulverdiffraktogramm von kalziniertem sprühgetrocknetem Natriummontmorillonit (M40a, 3h, 550 °C)

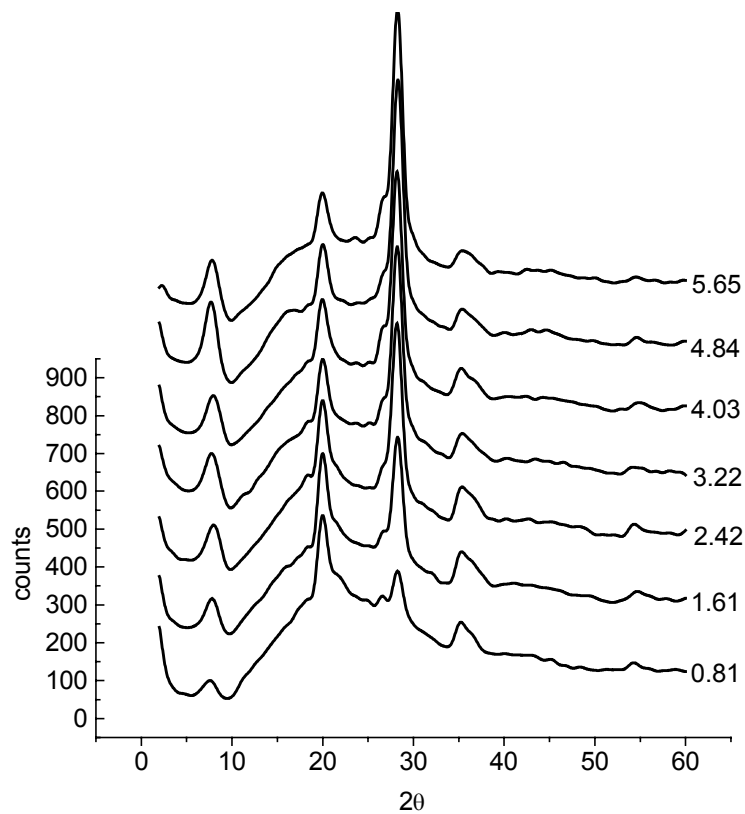


Abb. 7.3: Pulverdiffraktogramme von kalzinierten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und positivem PS-Latex (150 nm), die Zahlen geben das Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis an



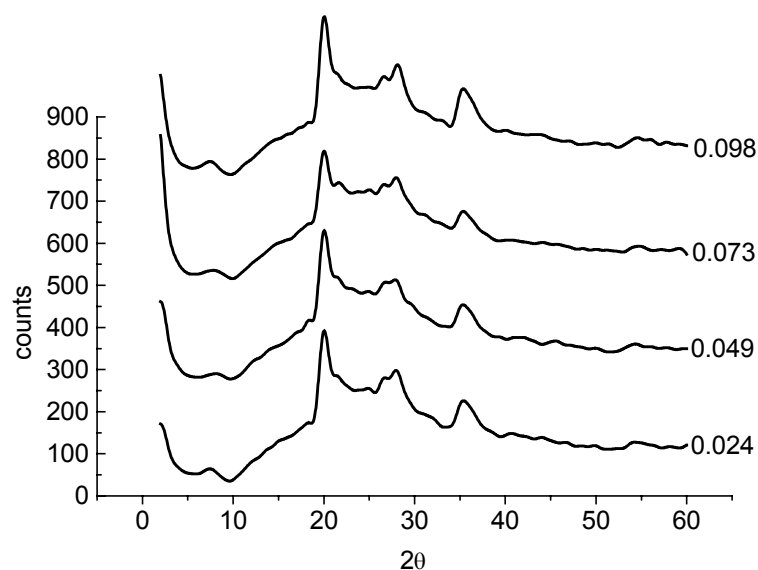


Abb. 7.4: Pulverdiffraktogramme von kalzinierten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und positivem PMMA-Latex (350 nm), die Zahlen geben das Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis an

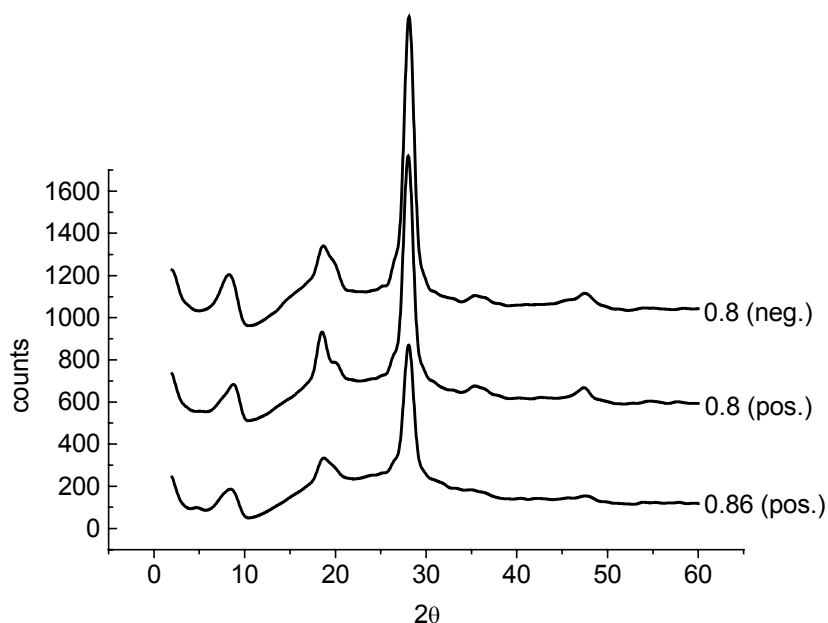


Abb. 7.5: Pulverdiffraktogramme kalzinierten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und positivem und negativem BMA-Latex (100 nm), die Zahlen geben das Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis an

Werden weiche BMA-Teilchen zur Herstellung der Hybridmaterialien eingesetzt (Abb. 7.5), nimmt die Zählrate stark zu und der (001)-Reflex tritt etwas deutlicher in Erscheinung. Alle Reflexhöhen nehmen bei positiver Latexladung mit sinkendem Montmorillonitgehalt zu, die 28°-Bande ist immer sehr intensiv und bei negativer Latexladung am deutlichsten ausgeprägt. Die kalzinierten Proben scheinen demnach eine Textur erfahren zu haben, die bei geringerem Montmorillonitanteil deutlicher ausgeprägt ist. Eventuell wurde bei höherem

Montmorillonitmassenanteil das Zusammenfließen der Domänen durch auftretende Sinterungsprozesse der stark reduktiven Kalzinierungsatmosphäre behindert und die Texturbildung somit eingeschränkt.

### **Diskussion**

Die Verwendung unterschiedlicher Latextypen und -größen zur Herstellung von Hybridmaterialien zeigt deutlich den Einfluss auf die Textur des kalzinierten Montmorillonits. Während die weichen BMA-Teilchen den Montmorillonitlamellen beim Kalzinierungsprozess durch Ausbildung einer Schmelze weitreichende Beweglichkeit ermöglichen und eine beachtliche Textur im Material erzeugen, ist dies durch Verwendung von harten PS-Teilchen eingeschränkt. Die Reflexe im PS-Material sind weniger deutlich ausgeprägt und niedriger. Mit abnehmendem Latexgehalt steigt der (001)-Reflex stetig an, die Domänenbildung und parallele Orientierung ist begünstigt. Auch die Intensität der 28°-Bande steigt stetig.

Eine starke Erhöhung der Latexkonzentration bewirkt ein starkes Absinken der Zählrate. Die Reflexe heben sich weniger deutlich vom Hintergrundrauschen ab, ein (001)-Reflex ist nur noch undeutlich zu erkennen. Die sonst stark ausgeprägte 28°-Bande ist fast vollständig verschwunden, dagegen bei 20° unverändert vorhanden. Die Lamellen sind demnach so statistisch angeordnet, dass durch Röntgenbeugung nur wenige parallel orientierte Bereiche nachgewiesen werden können.

## **7.2 SANS-Messungen**

Zur Untersuchung auf wiederkehrende Struktureinheiten – Poren oder Tonmineralstapel – wurden zwei kalzinierte Hybridmaterialien der Neutronenkleinwinkelstreuung unterzogen (Bojemüller et al., 2002). Gemessen wurden ein kalziniertes Hybridmaterial aus Montmorillonit und negativ geladenem PMMA-Latex (Massenverhältnis Montmorillonit-PMMA (-): 0.8; BET: 73.6 m<sup>2</sup>/g (Ads.), Schlitzporenvolumen: 138.5 µl/g) und negativem PS-Latex (Montmorillonit-PS (-): 1; BET: 24 m<sup>2</sup>/g (Ads.), Schlitzporenvolumen: 70.2 µl/g). Von der ermittelten Streukurve wurde eine Kurve des unbehandelten Montmorillonits abgezogen.

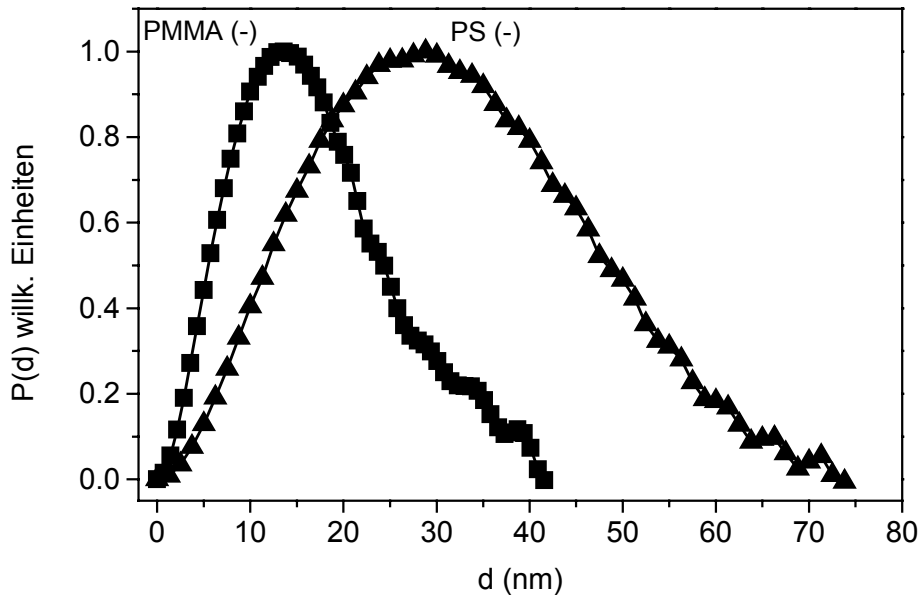


Abb. 7.6: Abstandverteilungskurven (berechnet nach Fourier-Transformation der Streukurven) von kalz. Hybridmaterialien aus Montmorillonit und negativem PMMA-Latex (■) und negativem PS-Latex (▲). Die relative Häufigkeit  $P(d)$  ist gegen den Abstand  $d$  der Streuzentren aufgetragen.

Da der Neutronenstrahl nicht zwischen Poren und wiederkehrenden Strukturen unterscheidet, ist eine grundsätzliche Zuordnung der Radien nicht möglich. Bei beiden Proben trat eine deutliche Anisotropie des zweidimensionalen Spektrums auf. In beiden Fällen muss also eine erhebliche Textur, bewirkt durch den Trocknungs- und Kalzinierungsprozess, vorliegen. Eine quantitative Aussage über den Grad der Textur ist allerdings schwierig. Die Mesoporenanalyse der Stickstoffadsorptionsmessungen zeigte aber keine Poren im Bereich von 13.5 bzw. 28.5 nm Durchmesser (Kap. 8.4.1 und 8.4.5). Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die wiederkehrenden Strukturen Montmorillonitstapeln zuzuschreiben sind. Die Stapelhöhen sind abhängig vom eingesetzten Latex entstanden und decken sich wiederum mit den Ergebnissen der Gasadsorptionsanalyse. Bei Verwendung des negativ geladenen PMMA-Latex wird durch den Kalzinierungsprozess eine BET-Oberfläche von über  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  erzeugt, was eine Folge von weitgehender Delaminierung sein muss. Im Gegensatz dazu erzeugt der Einsatz des negativ geladenen PS-Latex nur eine BET-Oberfläche von  $24 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Stapelhöhe sollte dementsprechend größer sein, was auch durch die Neutronenstreuung unterstützt wird. Allerdings zeigt die Verteilungskurve des PS-Materials eine weitaus breitere Verteilung als die des PMMA-Materials. Die Stapelhöhen des PS-Materials variieren demnach auch stärker, was durchaus in Einklang mit den Pulverdiffraktogrammen der beiden hier untersuchten Substanzen steht. Während das Diffraktogramm des PMMA-Materials einen deutlichen (001)- und einen scharfen  $28^\circ$ -Reflex zeigt, sind beide beim PS-Material nur sehr schwach ausgeprägt. Trotz der größeren Oberfläche zeigt das PMMA-Material eine höhere Ordnung.

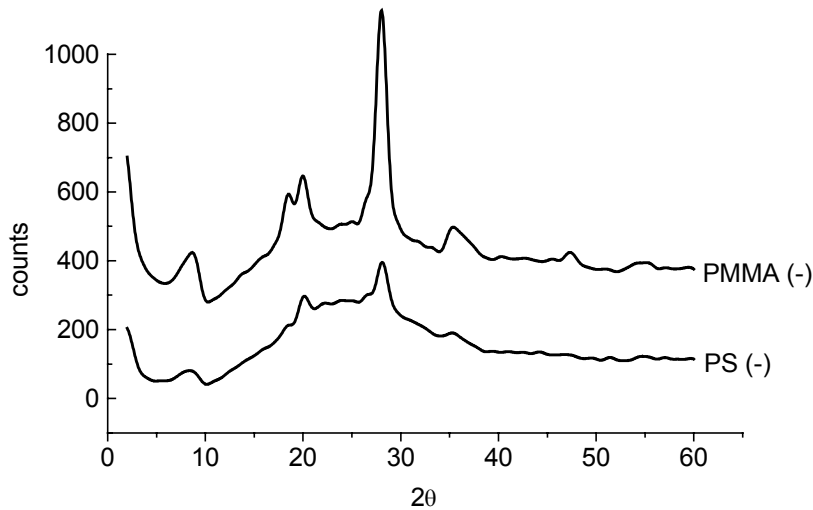


Abb. 7.7: Pulverdiffraktogramme von kalz. Hybridmaterialien aus Montmorillonit und negativem PMMA-Latex (Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: 0.8), sowie Montmorillonit und negativem PS-Latex (Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: 1)

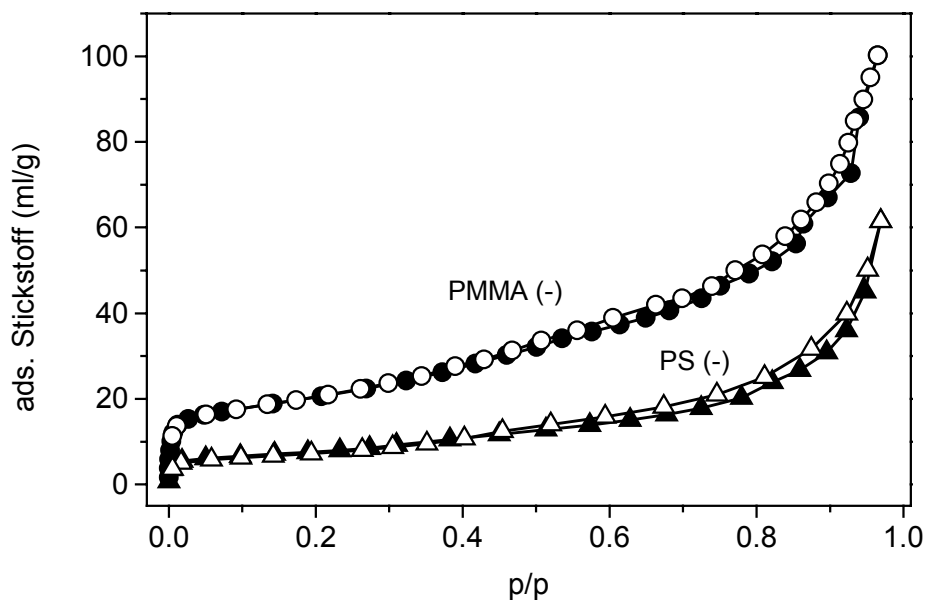


Abb. 7.8: Stickstoffadsorptionsisothermen kalzinierter Hybridmaterialien aus Montmorillonit und negativem PMMA-Latex (●) und negativem PS-Latex (▲) (Massenverhältnis wie in Abb. 7.7)

Durch die weit oberhalb der Schmelztemperatur liegende Kalzinierungstemperatur könnte eine zumindest teilweise vorhandene Schmelze den Montmorillonitkristalliten eine gewisse Beweglichkeit ermöglicht und eine geordnete Stapelbildung unterstützt haben. Die starren PS-Teilchen könnten dagegen die Beweglichkeit der Kristallite während der Kalzinierung derart stark eingeschränkt haben, dass zwar ein hoher Grad an Unordnung aufgetreten, aber durch ungeordnete Stapelung der Kristallite dennoch keine große zugängliche Oberfläche entstanden ist. Die kaum in Erscheinung tretende H3-Hysterese der Stickstoffadsorptionsmessungen

(Abb. 7.8) beider Proben zeigt zudem, dass kaum Intercalierung der Stickstoffmoleküle während der Gasadsorptionsmessung stattfindet. Die Porosität ist aber noch nicht so groß, dass Netzwerkfiltereffekte auftreten.

### 7.3 STXM-Aufnahmen von Heterokoagulaten

Zur Untersuchung der Verteilung von Montmorillonit und Latex in den Heterokoagulaten wurden drei nasse Proben der Soft Transmission X-Ray Microscopy (STXM) unterzogen.

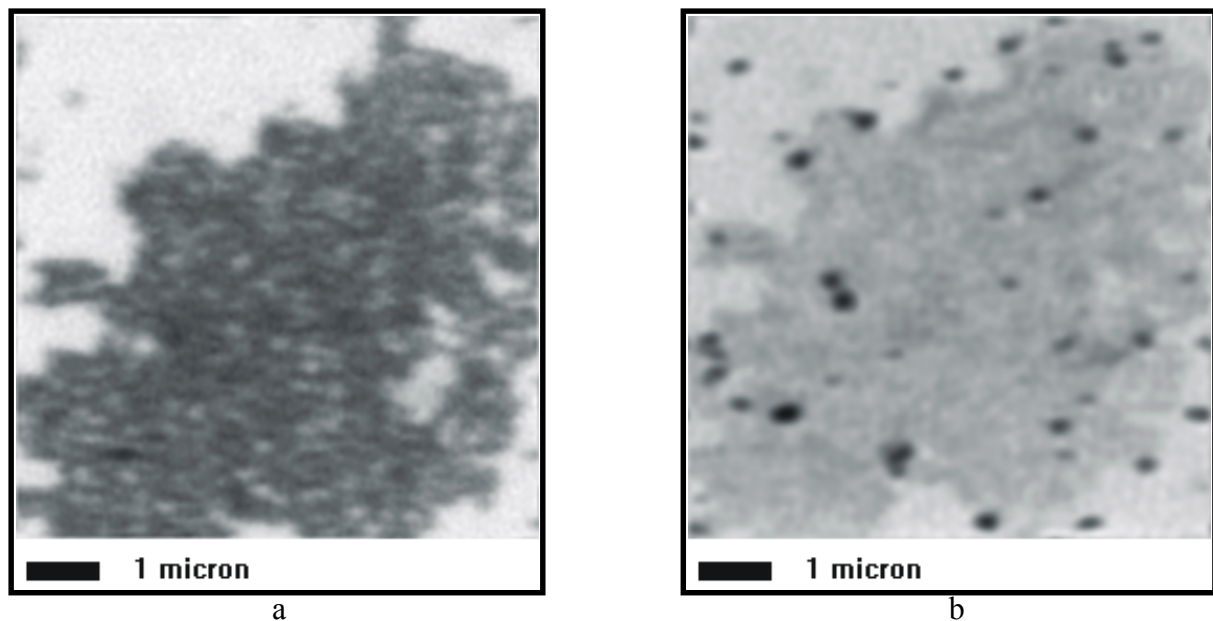


Abb. 7.9: STXM-Aufnahmen von Montmorillonit-PS (+) Heterokoagulat an (a) und unterhalb (b) der Kohlenstoff-Absorptionskante

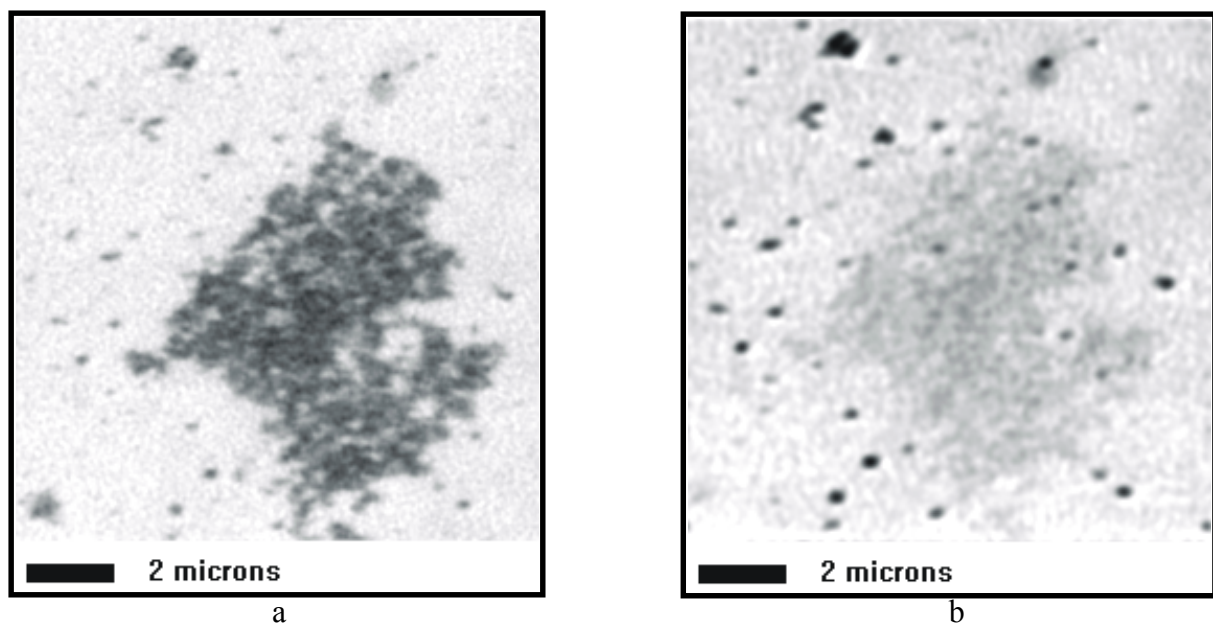


Abb. 7.10: STXM-Aufnahmen von Montmorillonit-PMMA (+) Heterokoagulat an (a) und unterhalb (b) der Kohlenstoffabsorptionskante

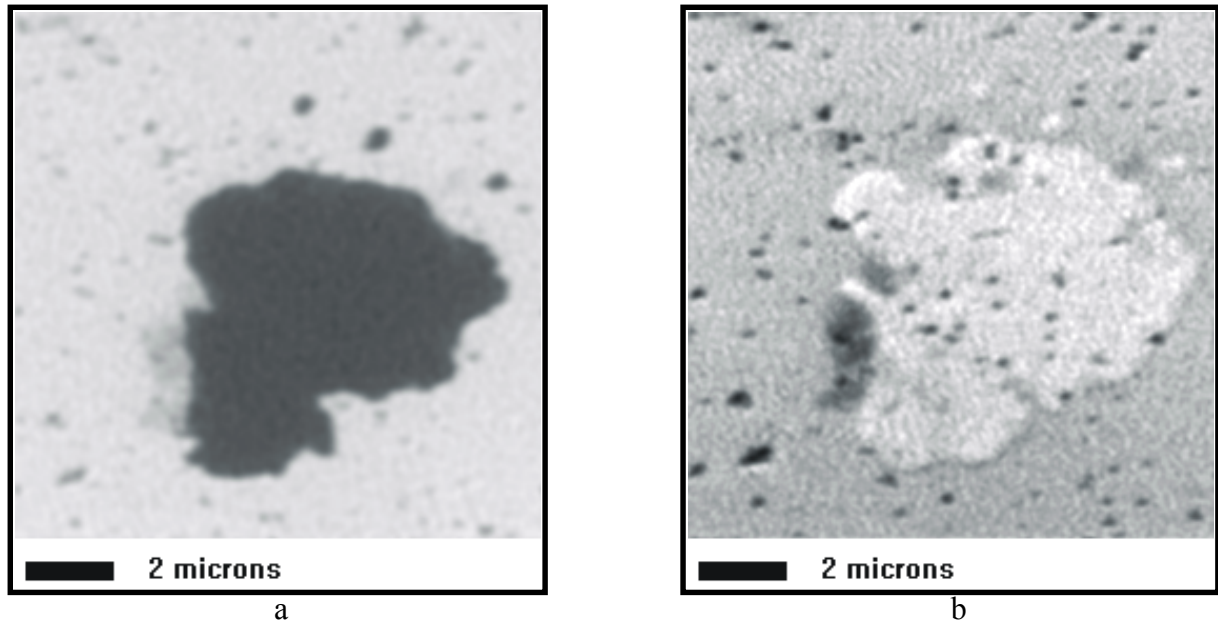


Abb. 7.11: STXM-Aufnahmen von Montmorillonit-BMA (+) Heterokoagulat an (a) und unterhalb (b) der Kohlenstoffabsorptionskante

Die Aufnahmen 7.9a, 7.10a und 7.11a wurden an der Kohlenstoffabsorptionskante gemacht, die Aufnahmen 7.9b, 7.10b und 7.11b unterhalb der Kohlenstoffabsorptionskante. Das Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis der Proben war jeweils 1. In den linken Abbildungen (a) absorbiert der Kohlenstoff, die Anordnung der Latexteilchen ist deutlich zu erkennen. In den rechten Abbildungen (b) absorbiert der Kohlenstoff nicht mehr und die vorher vom Kohlenstoff überdeckte Anordnung der Montmorillonitlamellen tritt in Erscheinung. Während im PS- und im PMMA-Hybridmaterial Montmorillonit und Latex weitgehend homogen verteilt vorliegen, bildet der BMA-Latex eigene Domänen ohne sichtbare Tonmineralbereiche. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der Gasadsorptionsanalyse der kalzinierten Hybridmaterialien. Im kalzinierten PS- bzw. PMMA-Material zeigt der Montmorillonit eine weitgehend statistische Verteilung, im BMA-Material hat er eine geringe spezifische Oberfläche, jedoch große parallel orientierte Bereiche. In diese Bereiche kann während der Adsorption Stickstoff intercalieren und bei der Desorption eine große Hysterese erzeugen.

## 7.4 Gasadsorptionsmessungen

### 7.4.1 Montmorillonit und negativer PMMA-Latex

PMMA-Latex besteht aus mittelharten quellfähigen Teilchen mit einer Glasübergangstemperatur bei etwa 108 °C. Die Dispersionen sind durch auf der Oberfläche und im Netzwerk eingebaute, geladene Kopfgruppen elektrostatisch stabilisiert. Die getrockneten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und negativ geladenem PMMA-Latex (4.81 %, Teilchendurchmesser 100 nm) zeigen nach dem Trocknen eine spezifische Oberfläche  $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Struktur muss demnach durch Tonmineralplättchen vollständig abgeschlossen sein, Stickstoff kann bei der Adsorptionsmessung nicht in innere Bereiche vordringen. Nach der Kalzinierung und der vollständigen Entfernung der Latexpartikel ändert sich dieses Verhalten drastisch: Die BET-Oberfläche nimmt für Montmorillonit sehr hohe Werte von bis über  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  an (Tab. 7.1). Die spezifische Oberfläche steigt proportional zur eingesetzten Latexmenge. Je geringer die Zahl der Montmorillonitlamellen in der Latexmatrix der getrockneten Hybride, desto größere Werte nimmt die spezifische Oberfläche der kalzinierten Produkte an (Abb. 7.12).

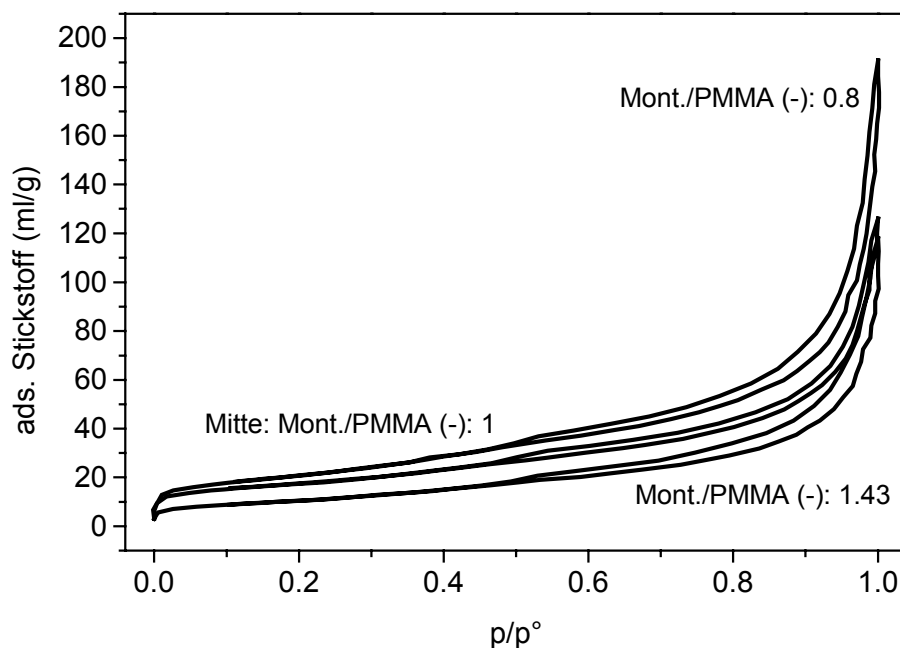


Abb. 7.12: Isothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit und negativ geladenem PMMA-Latex in verschiedenen Massenverhältnissen: oben: 0.8, Mitte: 1, unten: 1.43

Die kleinere Hysterese im oberen Druckbereich deutet auf geringe Bereiche parallel orientierter Lamellen hin und läßt auf eine gute Verteilung der Montmorillonitplättchen schließen. Alle Hysteresen schließen sich einheitlich bei etwa  $p/p^\circ = 0.45$  und werden durch Einschluss

des quasiflüssigen Stickstoffs in Hohlräumen hervorgerufen. Bei Unterschreiten eines bestimmten Drucks wird der metastabile Bereich verlassen, und das Gas entweicht aus den Hohlräumen. Das sich aus der Hysterese ergebende Mesoporenvolumen deutet ebenfalls auf eine gute Zugänglichkeit der lamellaren Bereiche hin, deren Konzentration tendenziell mit steigender Latexmenge abnimmt (Tab. 7.1). Das beachtliche Mikroporenvolumen kann einerseits auf tatsächlich erzeugten kleinsten Hohlräumen oder andererseits auf Belegung von jetzt zugänglichen Hochenergieadsorptionszentren beruhen.

Tab. 7.1: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem PMMA-Latex (4.81 %)

Mont./Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1.43	37.0	38.8	97.0	12.7	7.1	12.7	7.1
1	61.0	61.3	89.4	20.9	11.9	20.9	11.9
0.85	43.5	53.2	118.9	16.0	7.6	16.0	7.6
0.8	73.6	74.1	138.5	44.6	9.7	44.6	9.7

### Höhere Latexgehalte und größerer Teilchendurchmesser

Eine Konzentrationserhöhung der verwendeten Latexdispersion auf 9.2 % (Teilchendurchmesser 350 nm) bewirkt zuerst ein Verschwinden der Hysterese bei höherem Montmorillonitgehalt der Hybridmaterialien. Nur beim Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis von 0.054 erscheint wieder eine Hysterese, die sich allerdings schon oberhalb von  $p/p^\circ = 0.6$  schließt und auf Netzwerkfiltereffekten beruht (Abb. 7.13). Hier liegt demnach ein hochporöses System mit völlig anderer Struktur vor, parallel orientierte Bereiche treten kaum noch auf. Die Verteilung der Montmorillonitlamellen ist statistisch. Die spezifischen Oberflächen übertreffen die der mit geringer konzentriertem Latex hergestellten Proben zum Teil um mehr als das doppelte, sind aber immer noch direkt abhängig vom Montmorillonit-Latex-Verhältnis (Tab. 7.1 und 7.2). Die spezifischen Oberflächen der t-plot Analyse ändern sich in gleicher Weise. Auffällig ist jedoch das nicht mehr so stark variierende Mikroporenvolumen. Sollten im niedrigen  $p/p^\circ$ -Verhältnis Hochenergieadsorptionszentren aufgefüllt werden, wäre hier die maximal zugängliche Zahl erreicht. Die Variation der BET-Oberflächen könnte dann von einer gesteigerten Zugänglichkeit der Kanten bewirkt werden.



Tab. 7.2: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem PMMA-Latex (9.2 %)

Mont./Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
0.054	153.1	150.1	599.5	109.5	17.2	105.8	13.2
0.109	149.6	140.4	452.8	114.5	17.0	114.5	12.1
0.163	129.2	124.0	203.0	78.6	16.8	84.4	11.8
0.217	113.6	107.7	324.3	54.2	19.5	64.1	12.8

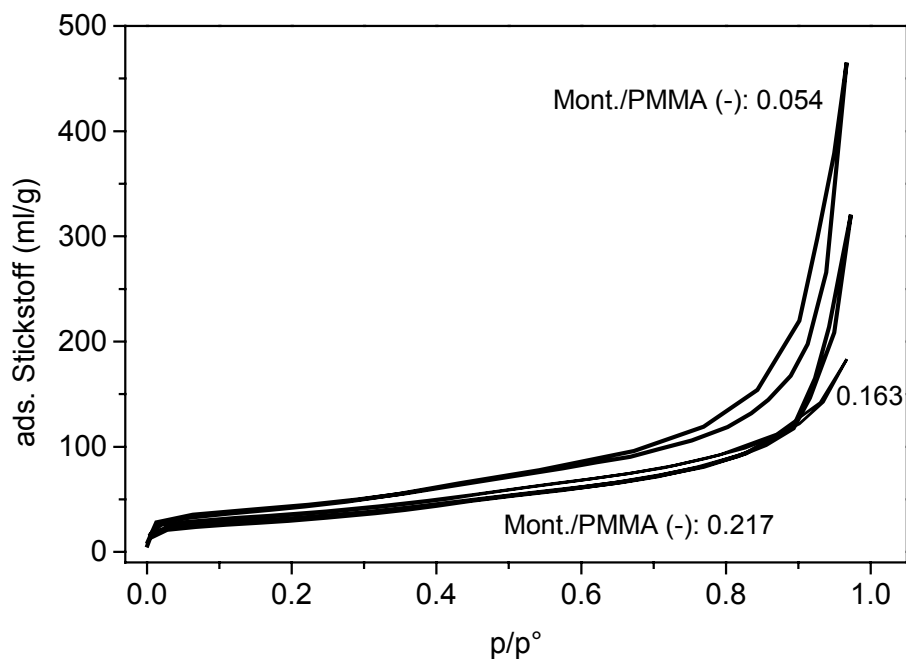


Abb. 7.13: Isothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und negativ geladenem PMMA-Latex (9,2 %), oben Mont./Latex: 0,054, Mitte: 0,163, unten: 0,217

Eine weitere Erhöhung der Konzentration der verwendeten Latexdispersionen auf 20 % und damit bessere Verteilung der Tonmineralkristallite in der getrockneten Latexmatrix bewirken keine weitere Steigerung der BET-Oberfläche bei den anschließend kalzinierten Materialien. Das so erreichbare Maximum liegt bei 155 m<sup>2</sup>/g und nimmt bei der höchsten PMMA-Konzentration sogar wieder ab (Tab. 7.3). Dennoch ist beim Massenverhältnis Montmorillonit-Latex = 0.025 die adsorbierte Menge Stickstoff am größten und die nur hier auftretende Hysterese zeigt die sehr statistische Verteilung der Montmorillonitkristallite (Abb. 7.14). Der Stickstoff wird bei der Desorption durch Filtereffekte des porösen Netzwerks zurückgehalten.

In dieser Reihe wird die Umorientierung der Lamellen besonders deutlich sichtbar. Die BET-Oberflächen der Adsorptionszweige sind deutlich größer als die der Desorptionen, die Kapillarkräfte des entweichenden flüssigen Stickstoffs im oberen  $p/p^\circ$ -Bereich bewirken

ein Zusammenrutschen einiger Lamellen gerade bei geringen Montmorillonitmassenanteilen. Bei allen Proben ergibt sich so eine Desorptionsoberfläche im Bereich von  $135 \text{ m}^2/\text{g}$ , ein weiteres Zusammenrutschen scheint nicht mehr möglich zu sein. Die C-BET-Werte der Desorptionszweige liegen deutlich unter denen der Adsorptionen. Die geringere Zahl zugänglicher Hochenergieadsorptionszentren nach dem Zusammenrutschen wird auch deutlich durch die größeren spezifischen Oberflächen aus der t-plot Analyse der Desorptionszweige unter gleichzeitiger Abnahme des Mikroporenvolumens.

Tab. 7.3: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem PMMA-Latex (20 %)

Mont./Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
0.025	152.3	136.9	755.3	106.2	13.3	119.0	6.5
0.05	155.5	133.1	937.7	108.2	17.0	129.9	5.5
0.075	140.1	135.0	401.3	108.7	11.3	120.6	11.3
0.1	140.0	135.1	411.0	77.3	20.3	91.6	13.5

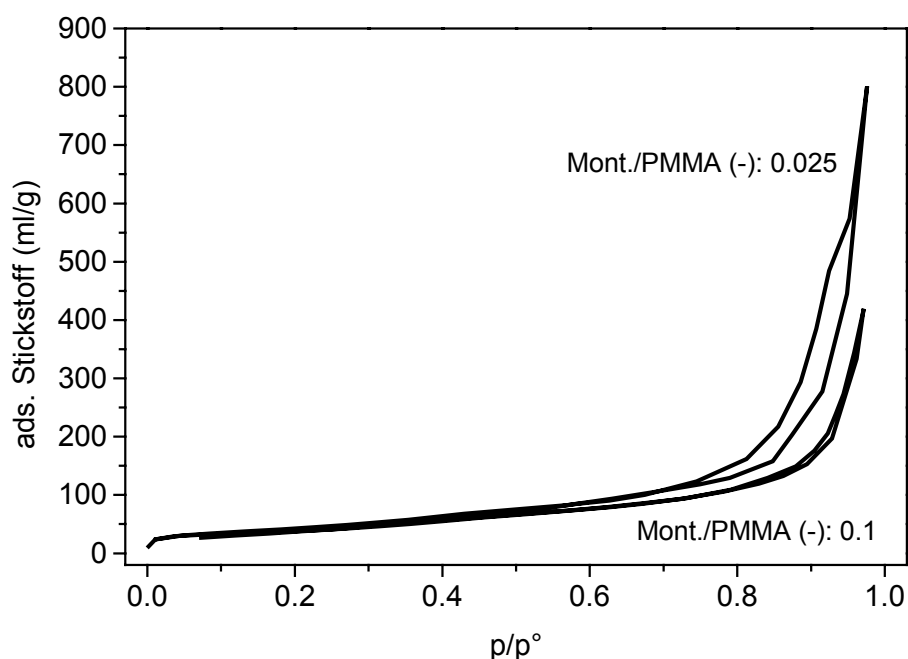


Abb. 7.14: Isothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativ geladenem PMMA-Latex (20 %), oben Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: 0.025, unten: 0.1

### 7.4.2 Montmorillonit und positiver PMMA-Latex

Die getrockneten Hybridmaterialien aus Montmorillonit und positiv geladenem PMMA-Latex (4.77 %, Teilchendurchmesser 120 nm) zeigen ebenfalls spezifische Oberflächen  $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Auch hier ist also die Struktur nach außen von Montmorillonitplättchen abgeschlossen. Die Adsorptions- und Desorptionsisothermen der kalzinierten Hybridmaterialien haben die gleiche Gestalt wie die der negativen PMMA-Materialien. Die BET-Oberflächen liegen etwas höher als mit PMMA (-). Beim Montmorillonit-Latex-Verhältnis 1.43 tritt dieser Unterschied besonders deutlich hervor (Tab. 7.4 und 7.1).

Tab. 7.4: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien (3 h) aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA-Latex (4.77 %)

Mont./Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1.43	59.4	58.9	101.5	23.5	10.5	23.5	10.5
1	58.5	61.4	96.8	24.5	10.9	24.5	10.9
0.86	75.3	76.4	140.4	41.9	11.8	41.9	11.8
0.8	74.0	75.0	128.0	36.3	11.9	36.3	11.9

Hier ist keine deutliche Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen, mit  $75 \text{ m}^2/\text{g}$  scheint ein Maximum der BET-Oberfläche erreicht zu sein. Das Schlitzporenvolumen nimmt in etwa gleiche Werte an, die Oberfläche aus der t-plot Analyse ist wieder höher als beim negativen Latex (Tab. 7.1). Unterhalb eines Massenverhältnisses von 0.86 scheint keine bessere Verteilung des Montmorillonits mehr möglich zu sein, bei 0.8 nehmen die Werte wieder leicht ab. Das Mikroporenvolumen der positiven PMMA-Materialien ist deutlich größer als beim negativen Latex. Wenn das Mikroporenvolumen tatsächlich verschiedenen Adsorptionszentren zuzuschreiben ist, kann die Verdrängung der Gegenionen beim Koagulationsprozess eine wichtige Rolle spielen. Während die negativen koexistierenden Dispersionen eintrocknen, können Natriumionen relativ leicht zu den negativen Ladungen auf der Tonmineraloberfläche wandern und diese kompensieren. Im Fall der sofortigen Koagulation mit positiv geladenen PMMA Teilchen werden die Natriumionen diese Zentren nicht belegen können und auch beim Kalzinierungsprozess nicht dorthin gelangen. In diesem Fall sollte sich die Zahl der Hochenergieadsorptionszentren erhöhen, was aus der Mikroporenanalyse ersichtlich werden sollte.

### Längere Kalzinierung

Um den Einfluss der Kalzinierungsdauer zu deuten wurden die mit positivem PMMA-Latex erzeugten Hybridmaterialien 24 h bei 550 °C kalziniert (sonst 5 h). Dabei zeigte sich ein Absinken der BET-Oberflächen auf etwa gleiche Werte, die spezifische Oberfläche aus der Mikroporenanalyse sinkt ebenfalls deutlich ab (Tab. 7.5). Die Kalzinierungsdauer hat wesentlichen Einfluss auf die Textur der Montmorillonitlamellen (Bojemüller, 1998). Hier hat jedoch die eingesetzte Latexkonzentration keinen Einfluss mehr auf die ausgebildete BET-Oberfläche. Die Freisetzung von Bruchstücken aus der Oktaederschicht bewirkt ein Zusammenbrechen der Feinstruktur auf eine gleichbleibende Oberfläche, die durch die Latexpartikel erzeugte Unordnung bleibt weitgehend erhalten.

Tab. 7.5: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien (24 h) aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA-Latex

Mont./Latex	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
1.43	59.4	57.6	103.7	30.0	9.5	30.0	9.5
1	56.6	58.0	103.0	19.6	10.6	19.6	10.6
0.86	54.5	53.8	114.3	28.3	8.0	28.3	8.0
0.8	57.6	58.2	130.8	24.0	11.2	24.0	11.2

### Einfluss der Latexkonzentration und des Teilchendurchmessers

Um eine bessere Verteilung der Montmorillonitkristallite in der Latexmatrix zu erreichen wurden Hybridmaterialien mit konzentrierteren PMMA-Latex Dispersionen (11 %, Teilchendurchmesser 350 nm und 20.5 %, 350 nm) hergestellt. Der limitierende Faktor war hier die hohe Viskosität der Dispersion mit 20.5 % Latexgehalt, die ein langsames Eintropfen in die Vorlage schwierig machte. Höherkonzentrierte Latexdispersionen konnten deshalb auf diesem Wege nicht eingesetzt werden. Die getrockneten Hybridmaterialien waren sehr leicht zu zerreiben.

Nach der Kalzinierung zeigten die Materialien aus 11 % PMMA-Latex sehr hohe BET-Oberflächen von 140 bis 190 m<sup>2</sup>/g und sehr große Schlitzporenvolumina (Tab. 7.6). Das Mikroporenvolumen liegt mit Werten um 20 µl/g auch weitaus höher als bei den oben beschriebenen Proben und kann durch die bessere Erreichbarkeit der Kristallitoberflächen wieder einen Hinweis auf das Auffüllen von Hochenergieadsorptionszentren liefern. Erstaunlicherweise tritt nur beim niedrigsten Montmorillonitmassengehalt eine Hysterese ohne signifikanten Hystereseschluss auf (Abb. 7.15). Der bei der Desorption zurückgehaltene

Stickstoff ist hier also nicht mehr in Hohlräumen eingeschlossen, sondern wird durch Netzwerk-Filtereffekte (Rouquerol et al., 1999) zurückgehalten und kann das poröse System nur langsam verlassen.

Tab. 7.6: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA-Latex (11 %)

Mont./Latex	$S_{BET, Ads.}$	$S_{BET, Des.}$	$V_{Schlitz}$	$S_{t-plot, Ads.}$	$V_{Mikro, Ads.}$	$S_{t-plot, Des.}$	$V_{Mikro, Des.}$
0.045	189.8	194.1	1418.4	143.6	16.1	143.6	16.1
0.091	149.3	148.8	408.4	85.5	20.8	102.0	15.5
0.136	168.0	163.6	346.6	99.2	20.8	138.8	15.5
0.182	141.9	137.4	317.4	75.0	21.1	83.9	15.8

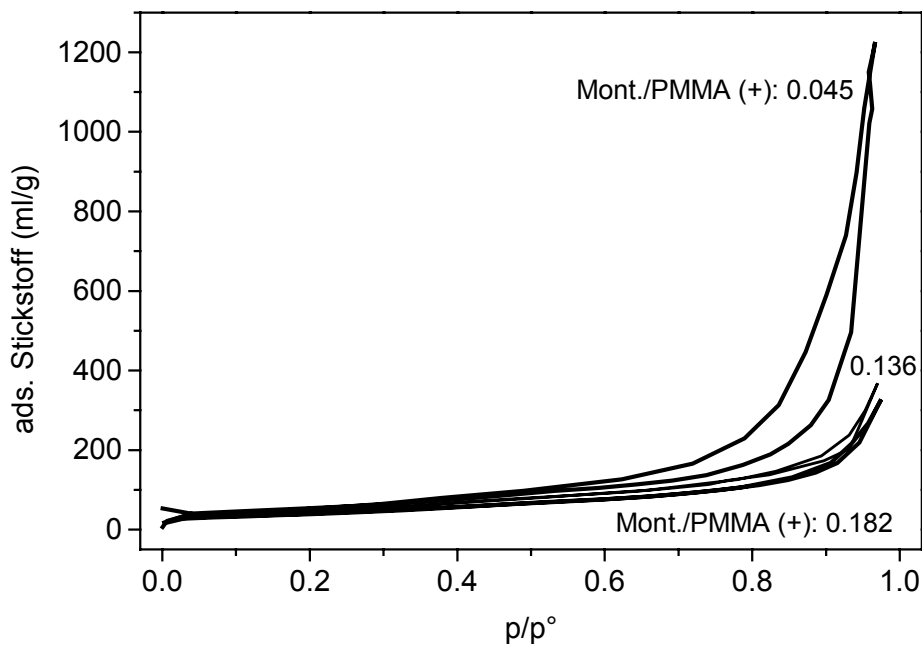


Abb. 7.15: Adsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus positivem PMMA Latex (11 %) und Natriummontmorillonit (M40a), Montmorillonit-Latex-Massenverhältnisse: oben: 0.045, Mitte: 0.136, unten: 0.182

Die Porosität der kalzinierten Hybridmaterialien steigt bei Einsatz der konzentrierteren Latexdispersion noch weiter. Bei Verwendung einer 20.5 %igen positiven PMMA-Dispersion tritt (wie bei 11 % PMMA abzusehen) bei allen Montmorillonitkonzentrationen eine Hysterese auf. Die größte Hysteresefläche und auch adsorbierte Stickstoffmenge (2000 ml/g) wird bei geringstem Tonmineralgehalt erreicht (Abb. 7.16, Tab. 7.7). Auch hier dürften keine parallel orientierten Kristallitbereiche mehr vorliegen, da sich alle Hysteresen langsam an die Adsorption anschmiegen und somit wieder Hinweis auf Netzwerkfiltereffekte bei der Desorp-

tion geben. Zwischen den Montmorillonitlamellen zurückgehaltener, in Hohlräumen gebundener Stickstoff würde einen steilen Abfall des Desorptionszweiges bei  $p/p^{\circ}$  von etwa 0.45 erzeugen. Die auftretenden BET-Oberflächen sind gegenüber den Materialien aus 11 %iger PMMA-Dispersion noch weiter gesteigert, scheinen aber ein Maximum von 200 m<sup>2</sup>/g zu erreichen. Die geringste Montmorillonitkonzentration bewirkt keine weitere Zunahme der spezifischen Oberfläche, da die Lamellen beim Kalzinierungsprozess wahrscheinlich zu einer geordneteren Struktur zusammenfallen.

Das immense scheinbare Schlitzporenvolumen, resultierend aus der großen Hysterese bei geringster Montmorillonitkonzentration, zeugt allerdings von einem äußerst porösen Gerüst, in dem der Stickstoff bei der Desorption lange zurückgehalten wird. Die von den Werten der Adsorption stark abweichenden BET-Ergebnisse der Desorption zeigen weiterhin die Veränderung der Tonmineralmatrix nach Entweichen des im Netzwerk zurückgehaltenen (hystereseerzeugenden) Stickstoffs. Beim Entweichen sind labile Bereiche der Matrix durch Kapillarkräfte kollabiert. Dieser Effekt macht deutlich, wie labil und anfällig dieses hochporöse System ist.

Deutlich zu erkennen ist eine direkte Abhängigkeit des C-BET-Werts von der Latexkonzentration (Tab. 7.7). Je höher der ursprüngliche Latexmassengehalt, desto unschärfer wird der Punkt der Monoschichtbelegung (Punkt B). Fallen die Belegung der äußeren Oberfläche und die Füllung von Supermikroporen in den gleichen Druckbereich, sinkt der C-BET-Wert und der Punkt B ist schlechter erkennbar. Mehr zugängliche Kristallitoberflächen erzeugen demnach eine heterogenere Struktur des Materials mit mehr Supermikroporen. Es bilden sich zunehmend Verwerfungen, aneinanderstoßende und sich überlagernde Kristallite, die an den Stapelrändern Öffnungen im Bereich etwa eines Schichtabstandes, größerer Mikroporen, erzeugen. Die Veränderung des Materials zeigt sich auch hier, die Desorptionswerte liegen deutlich niedriger als die der Adsorption. Während bei der Belegung mit Stickstoff eine besser definierte Monoschicht ausgebildet wird, ist diese bei der Desorption undefinierter, die poröse Struktur hat sich durch das Entweichen des Stickstoffs und den dabei auftretenden Kapillarkräften verschoben.

Die hohen Mikroporenvolumina lassen sich wieder als bessere Zugänglichkeit der Hochenergieadsorptionszentren deuten, die bei einem Montmorillonit-Latex-Verhältnis von 0.049 am deutlichsten ausgeprägt ist. Hier tritt dementsprechend auch die größte BET-Oberfläche auf, und das Mikroporenvolumen hat hier das Maximum.

Tab. 7.7: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA-Latex (20,5 %)

Mont./Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$C_A$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$C_D$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, s.}}$	$V_{\text{Mikro, A.}}$	$S_{\text{t-plot, D.}}$	$V_{\text{Mikro, D.}}$
0.024	184.3	97	144.7	54	2259.8	143.5	19.0	113.2	9.4
0.049	201.3	158	178.0	98	1585.3	119.4	26.1	138.4	7.3
0.073	200.7	202	186.8	130	967.1	134.1	24.2	127.9	17.7
0.098	184.3	331	190.3	134	858.5	123.9	21.7	107.2	24.8

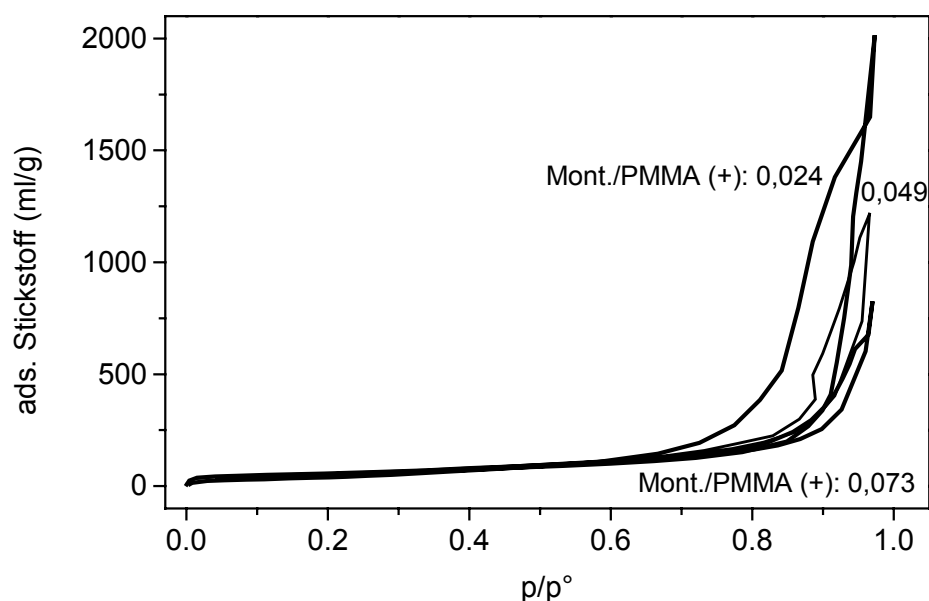


Abb. 7.16: Adsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PMMA Latex (20.5 %), Montmorillonit-Latex-Massenverhältnisse: oben: 0.024, Mitte: 0.049, unten: 0.073

### 7.4.3 Montmorillonit und negativer PMMA/EGDMA-Latex

Der Einfluss der Teilchengröße und -starre soll mit einem quervernetzten, nicht quellfähigen negativ geladenem Latex untersucht werden (Teilchendurchmesser 100 nm). Die Polymerketten sind durch Brückenmoleküle zweidimensional vernetzt. Sie ändern ihre Kugelform unter Belastung nicht so stark wie die ohne Brückenglieder hergestellten PMMA-Latices. Beim Kalzinierungsprozess können die unvernetzten Polymere leicht auseinanderfließen und den Montmorillonitteilchen eine gewisse Beweglichkeit ermöglichen. Die starrereren PMMA/EGDMA-Partikel behalten ihre Form dagegen weitestgehend bei.

Die getrockneten Hybridmaterialien zeigen auch hier kaum eine spezifische Oberfläche. Die Kalzinierung erzeugt ein poröses Gerüst mit weitaus geringeren Werten als die nicht quervernetzten Vergleichsmaterialien. Die Abhängigkeit vom Massenverhältnis ist hier

deutlich ausgeprägt, die BET-Oberfläche, das Mesoporenvolumen und das Mikroporenvolumen zeigen einen linearen Anstieg (Abb. 7.17; Tab. 7.8).

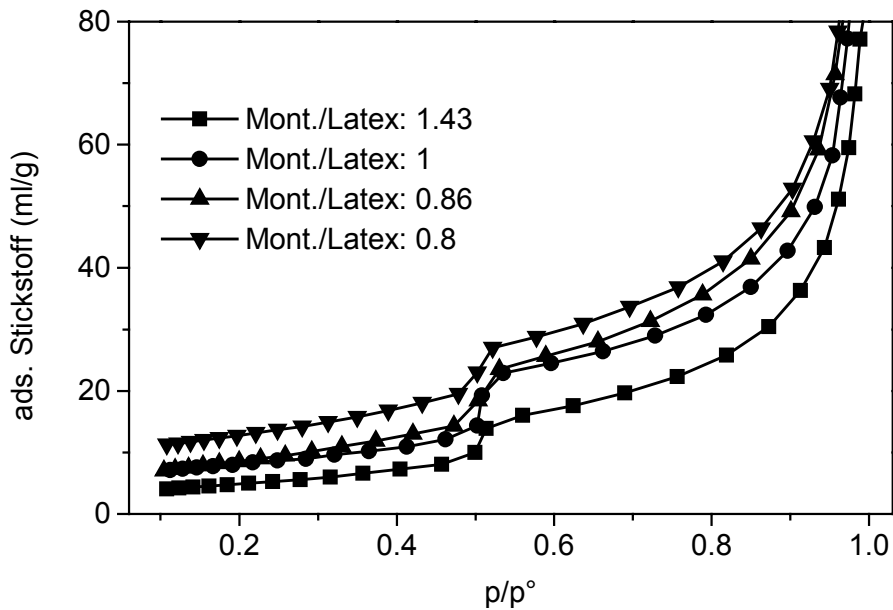


Abb. 7.17: Desorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und quervernetztem negativem PMMA/EGDMA-Latex

Die im Vergleich zu den mit nicht vernetzten Latices hergestellten Proben deutlicher ausfallende Hysterese zeigt ein höheres Maß an parallel orientierten Lamellen, in die während der Messung Stickstoff eindringen und im Verlauf der Desorption zurückgehalten werden kann. Die starrereren Latexteilchen könnten verhindern, dass die gestapelten Montmorillonitlamellen durch teilweises Anschmelzen der Polymere gegeneinander verrutschen und neue Positionen einnehmen. Somit wird eine deutlich geringere BET Oberfläche erzeugt. Das Schlitzporenvolumen hingegen liegt im Bereich des Volumens der Proben aus nicht quervernetzten Latex-Proben.

Tab. 7.8: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und quervernetztem negativem PMMA/EGDMA-Latex

Mont/Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1.43	17.0	18.4	73.0	12.9	1.6	12.9	1.6
1	29.7	28.9	80.5	6.8	7.4	6.8	7.4
0.85	29.6	32.5	95.6	9.7	7.4	9.7	7.4
0.8	43.3	45.4	-	13.4	8.9	13.4	8.9



Das dennoch vorhandene Mikroporenvolumen könnte auch hier Hinweis auf die Besetzung von Hochenergieadsorptionszentren geben. Die Werte liegen etwa im Bereich des mit nicht quervernetzten negativem Latex hergestellten Materials. Die Härte der Latexpartikel scheint demnach keinen Einfluss auf die Zugänglichkeit der bitrigoonalen Lücken zu haben.

#### 7.4.4 Montmorillonit und positiver PS-Latex

Um den Einfluss von harten Latexteilchen auf die Textur des Hybridmaterials zu untersuchen, wurden Dispersionen positiv geladener Polystyrollatices (Teilchendurchmesser 150 nm) mit unterschiedlichen Feststoffgehalten mit Montmorillonitdispersionen koaguliert. Dabei zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit vom jeweiligen Montmorillonitmassenanteil, jedoch kein eindeutiger Bezug zum Feststoffgehalt der eingesetzten Latexdispersionen.

Bei Verwendung einer 0.35 %igen positiven PS-Dispersion steigt die BET-Oberfläche mit abnehmendem Montmorillonitgehalt deutlich an (Tab. 7.9). Die spezifische Oberfläche aus dem t-plot und das Mikroporenvolumen zeigen vergleichbares Verhalten, die immense Hysterese bei einem Montmorillonit-Polystyrol-Massenverhältnis von 2.9 (Abb. 7.18) und das resultierende sehr große Mesoporenvolumen lassen auf eine Vielzahl von Bereichen parallel orientierter Montmorillonitlamellen schließen. Diese sind durch die statistische Anordnung der einzelnen Lamellenstapel sehr gut für Stickstoff zu erreichen, der im oberen  $p/p^\circ$ -Bereich zwischen die Kristallitschichten dringt und dann bei der Desorption zurückgehalten wird.

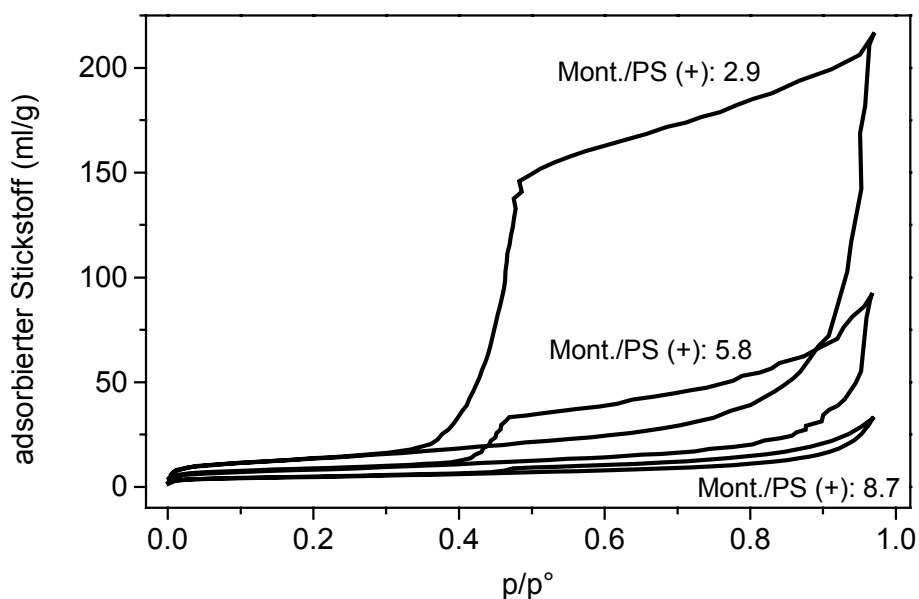


Abb. 7.18: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positiv geladenem PS-Latex (0.35 %), Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis: oben: 2.9, Mitte: 5.8, unten: 8.7

Der hier auftretende Hysteresetyp H3 bei einem Montmorillonit-PS+ Massenverhältnis von 2.9 ist durch einen extrem weit nach oben verschobenen Desorptionszweig gekennzeichnet und ähnelt vor dem Abfallen auf die Adsorption einer H2 Hysterese. Die parallel orientierten Bereiche sind sehr gut für Stickstoff zugänglich und entleeren alle Hohlräume vollständig bei einem  $p/p^\circ$ -Verhältnis von 0.45. Eine gewisse Menge Stickstoff verlässt das poröse Gefüge schon im Verlauf der Desorption bis  $p/p^\circ = 0.45$ , zu erkennen am abfallenden Desorptionsast. Gerade Materialien mit dieser ausgeprägten Struktur könnten bei variierten Gleichgewichtszeiten weitere wertvolle Hinweise auf das Adsorptionsverhalten von Montmorillonit geben.

Tab. 7.9: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PS-Latex (0.35 %)

Mont./PS+	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
2.9	48.0	49.0	451.4	24.7	7.8	25.8	6.9
5.8	29.0	31.1	148.2	13.4	4.7	17.8	4.7
8.7	16.6	17.3	37.1	9.8	1.9	8.0	3.0

### Erhöhung der Feststoffgehalte der Latexdispersionen

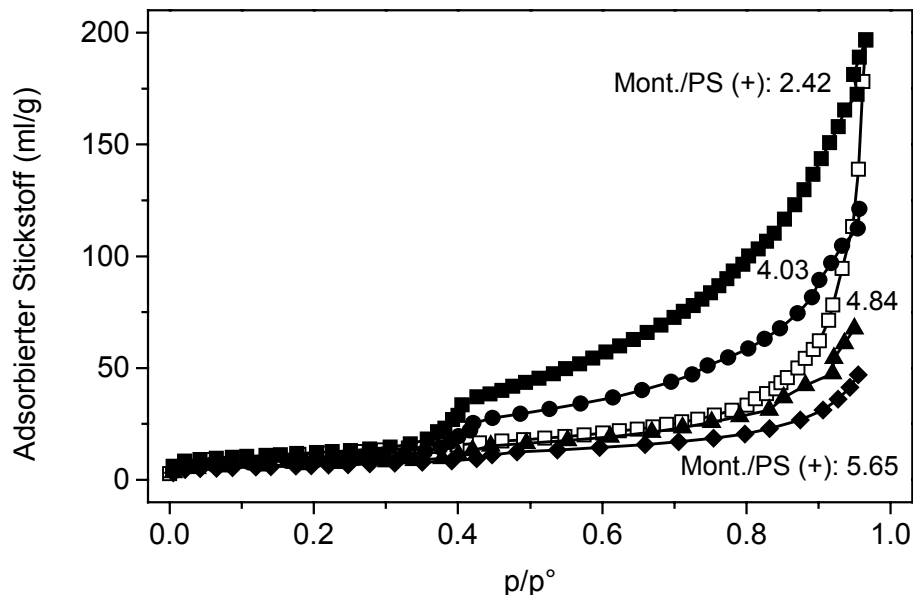


Abb. 7.19: Desorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positiv geladenem PS-Latex (0,62 %), Montmorillonit-Latex-Verhältnis 2.42: Ads.: □, Des.: ■; 4.03: Des.: ●; 4.84: Des.: ▲; 5.65: Des.: ◆

Wird eine Latexdispersion mit höherem Feststoffgehalt eingesetzt (0.62 %), ergeben sich bei unveränderten Tonmineralgehalten der eingesetzten Montmorillonitdispersionen nach der Kalzinierung zwar BET-Oberflächen etwa im gleichen Bereich wie mit 0.35 %igem Latex-

gehalt (Abb. 7.19, Tab. 7.10), der Desorptionszweig verläuft allerdings nicht mehr parallel zum Adsorptionszweig (Abb. 7.19). Die Hysterese der Desorptionszweige ändert sich vom H2-ähnlichen (Abb. 7.18) zu einer normalen Typ-H3 Form. Mit steigendem Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis nimmt auch hier die Hysterese fläche ab. Die Ergebnisse der Schlitzporen-, sowie der t-plot-Analyse nehmen ebenfalls mit steigendem Montmorillonitgehalt ab (Tab. 7.10). Die Bildung des porösen Gerüsts hängt also direkt vom Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis im Hybridmaterial ab und bildet nur bei bestimmten Verhältnissen Maxima in Porosität und spezifischer Oberfläche. Bezogen auf das Modell der Hochenergieadsorptionszentren erzeugt eine Verteilung von wenigen Kristalliten in der Latexmatrix nach dem Kalzinieren die beste Zugänglichkeit für Stickstoff, unabhängig von vorhandenen Poren.

Tab. 7.10: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PS-Latex (0.62 %)

Mont./PS+	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
0.81	78.1	76.2	469.3	55.7	9.2	55.7	9.2
1.61	45.7	45.7	265.1	25.2	6.5	29.3	4.8
2.42	41.1	43.3	328.9	22.4	6.6	23.5	6.2
3.22	38.1	38.4	172.8	24.5	5.1	19.4	6.1
4.03	31.7	32.2	186.3	12.9	6.0	17.9	4.4
4.84	25.4	25.3	112.0	16.4	3.2	15.6	3.2
5.65	21.8	22.6	64.2	9.6	3.8	11.9	3.6

Die weitere Erhöhung der Latexkonzentration auf 0.82 % erzeugt nach dem Kalzinieren typische Tonmineral-Isothermen mit weitestgehend parallel verschobenen Desorptionszweigen mit geringerer Hysterese (Abb. 7.20) als in den vorigen Beispielen. Die BET-Oberflächen, das Mikroporenvolumen und die t-plot Oberfläche nehmen mit steigendem Tonmineralgehalt zwar ab, das Schlitzporenvolumen dagegen zeigt ein Maximum bei einem Montmorillonit-PS (+)-Massenverhältnis von 2.45 (Tab. 7.11).

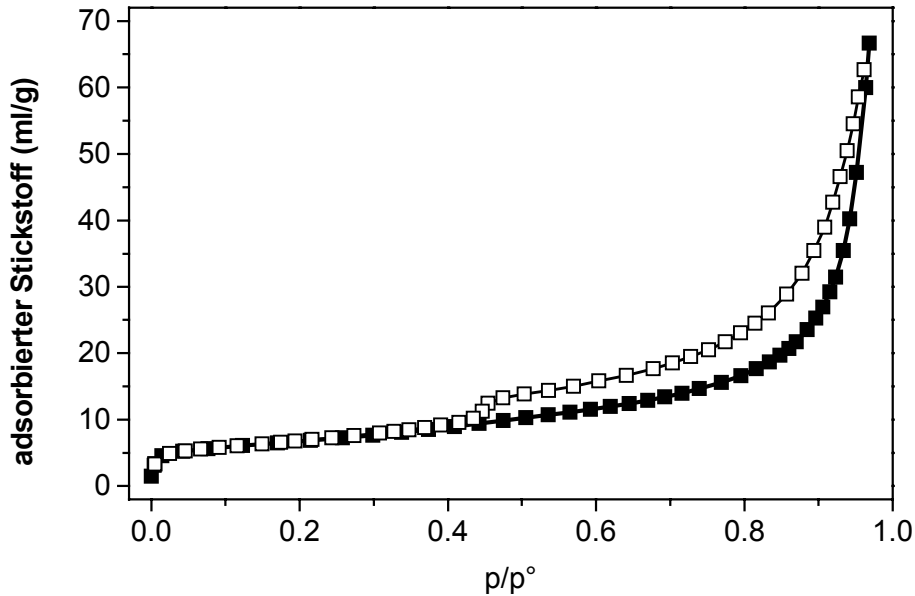


Abb. 7.20: Adsorptions- (■) und Desorptionsisotherme (□) von kalziniertem Hybridmaterial mit einem Montmorillonit-PS (+)-Verhältnis von 3.67

Tab. 7.11: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PS-Latex (0.82 %)

Mont./PS+	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1.22	42.4	43.0	87.5	22.0	6.8	22.0	6.8
2.45	31.5	32.4	160.8	18.3	4.3	19.7	3.9
3.67	23.7	24.4	85.6	15.2	3.1	13.1	3.6

Die im Vergleich zu den eingesetzten PMMA- und BMA-Latices extrem harten PS-Teilchen koagulieren durch ihre positive Ladung mit den Montmorillonitplättchen zu einem lockeren Heterokoagulat, das nach dem Trocknen ein festes Sediment bildet. Die Kalzinierung läßt die Latexteilchen von außen nach innen abbrennen ohne ein Schmelzen zu bewirken. Die während der Koagulation schon parallel orientierten Tonmineralplättchen haben daher kaum die Möglichkeit gegeneinander zu verrutschen und ein abgeschlossenes Gerüst aufzubauen. Sie fallen langsam unter wenig Veränderung der Stapelhöhe und -breite zusammen und füllen zum Teil den Platz der abgebrannten Latexpartikel auf. Die lockere Struktur bleibt aber erhalten, und der Stickstoff kann während der Adsorption das Gerüst durchdringen und zwischen die Stapel wandern. Höhere Montmorillonitgehalte führen dann zu einer Abdichtung der porösen Struktur durch größere und zahlreichere Stapel, die leichter gegeneinander verrutschen können. Dementsprechend nimmt mit steigendem Montmorillonitanteil im Hybridmaterial auch die Differenz zwischen Desorptions- und Adsorptionsast ab, die Hysterese-

fläche verringert sich. Bei geringerem Tonmineralgehalt umhüllen die Lamellen die Latexkugeln weitestgehend und sind so während des Trocknungsprozesses an der Bildung von Stapeln gehindert. Die Hysterese fläche durchläuft also ein Maximum, wenn der Montmorillonitgehalt kontinuierlich reduziert wird.

### Erhöhung der Teilchengröße

Bei Verwendung größerer Latexteilchen (positiver PS-Latex, Teilchendurchmesser 250 nm) tritt trotz hohen Montmorillonitgehalts keine signifikante Hysterese auf (Abb. 7.21). Die durch die Kalzinierung erzeugten BET-Oberflächen liegen mit 50 und 77 m<sup>2</sup>/g höher als die vergleichbaren, mit 150 nm PS+ Latex hergestellten Proben (Tab. 7.12). Die Anordnung der Montmorillonitkristallite ist also bedingt durch den größeren Latexdurchmesser statistischer mit wenigen parallel orientierten Bereichen. Die Latexkugeln werden bei der Koagulation von Plättchen umhüllt, diese fallen dann beim Abbrennen zu einem locker gepackten, für Stickstoff gut zugänglichen Gerüst zusammen.

Tab. 7.12: Gasadsorptionsergebnisse der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PS-Latex (250 nm)

Mont/PS+	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
2.25	50.0	49.6	88.2	30.4	7.8	24.1	8.3
2.67	77.5	76.5	269.7	39.8	11.4	36.2	11.4

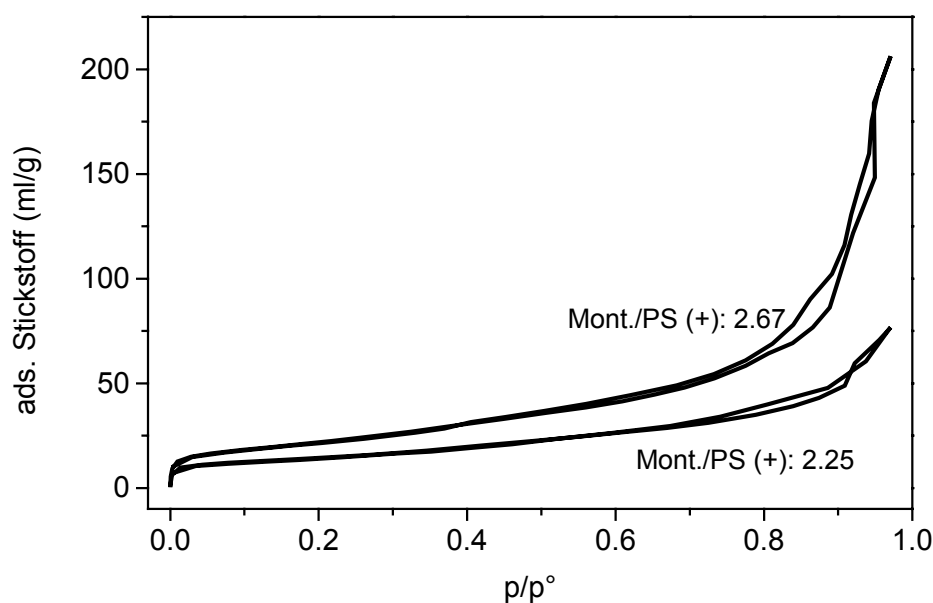


Abb. 7.21: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalziniertem Hybridmaterial aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem PS-Latex (250 nm), Massenverhältnis oben: 2.67, unten: 2.25

### 7.4.5 Montmorillonit und negativer PS-Latex

Um den Einfluss der Ladung der harten Teilchen zu untersuchen, wurden drei Mischungen von Montmorillonit mit negativ geladenem PS-Latex hergestellt. Die kalzinierten Hybridmaterialien zeigen eine ganz deutliche Abhängigkeit der BET-Oberfläche vom Montmorillonit- bzw. Latexgehalt, obwohl die Werte nicht so hoch wie beim positiv geladenen PS-Latex liegen. Niedrigere BET-Oberflächen waren auch beim härteren, quervernetzten PMMA-Latex aufgetreten. Deutlich ist zu erkennen, dass mit abnehmendem Montmorillonitgehalt die Hysterese verschwindet und größere Mengen Stickstoff adsorbiert werden (Abb. 7.22).

Tab. 7.13: Gasadsorptionsergebnisse der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem PS-Latex

Mont/PS-	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
0.5	56.4	57.1	133.5	25.2	11.0	30.2	9.0
1	26.9	25.5	59.8	12.5	4.2	15.8	3.6
2	2.8	2.9	45.2	1.4	0.4	1.4	0.4

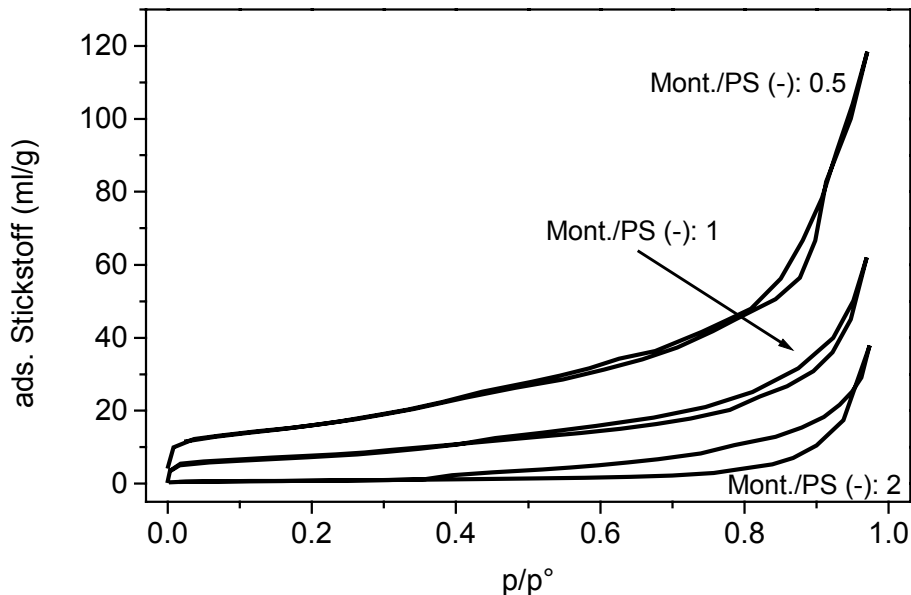


Abb. 7.22: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem PS-Latex, Montmorillonit-Latex-Massenverhältnis oben: 0.5, Mitte: 1, unten: 2

Die in der Latexmatrix dispergierten Montmorillonitlamellen bilden mit zunehmendem Latexgehalt immer kleiner werdende Domänen ohne Parallelordnung. Beide Dispersionen koexistieren nach der Herstellung und separieren sich beim Eintrocknen durch die abstoßenden

negativen Oberflächenladungen nicht in gleichartige Bereiche. So wird eine bestmögliche Verteilung der Plättchen erreicht. Durch das langsame Abbrennen der Latexteilchen ohne Verformung wird zusätzlich ein Verrutschen der Montmorillonitlamellen verhindert. Das resultierende Montmorillonitgerüst weist eine lockere Packung auf. Je weiter die Kristallite im Hybridmaterial voneinander entfernt sind, desto statistischer ist auch die Anordnung mit guter Zugänglichkeit und zunehmenden BET-Oberflächen, Schlitzporen- und Mikroporenvolumen.

### 7.4.6 Montmorillonit und positiver BMA-Latex

Der verwendete positiv geladene BMA-Latex (Teilchendurchmesser 100 nm) hat eine Glasübergangstemperatur von etwa 26 °C. So konnte schon beim Eintrocknen des Hybridmaterials eine Filmbildung unter Einschluss des Montmorillonits erreicht werden. Es bildeten sich feste Schuppen mit spezifischen Oberflächen  $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nach der Kalzinierung liegen die BET-Oberflächen bei 25 bis 27 bzw. 46  $\text{m}^2/\text{g}$ . Im Gegensatz zu den härteren PMMA-Teilchen erzeugen die weichen BMA-Partikel eine große Hysterese mit einem sehr großem Schlitzporenvolumen. Ein Beispiel einer solchen Isotherme ist in Abb. 7.23 dargestellt. Beim Eintrocknen haben die hydrophilen Montmorillonitlamellen die Möglichkeit sich in der hydrophoben Latexmatrix in Domänen parallel zu orientieren. Da die Glasübergangstemperatur weit überschritten wird, behalten die Lamellen auch im heißen, wasserfreien Hybridmaterial noch eine gewisse Bewegungsfreiheit. Die Kalzinierung ließ die Latexmatrix dann schmelzen und konnte die Parallelorientierung der Montmorillonitdomänen weiter beeinflussen.

Das so erhaltene poröse Material zeichnet sich demnach durch Lamellenstapel aus, in die während der Stickstoffadsorption Gas eindringen kann und bei der Desorption dort in Hohlräumen zurückgehalten wird. Die dadurch bedingte Hysterese täuscht ein großes Schlitzporenvolumen vor. Da der Stickstoff erst während fortgeschrittener Mehrschichtadsorption zwischen die Lamellen eindringt, leisten die Zwischenschichtbereiche keinen Beitrag zur BET-Oberfläche. Sie ist dementsprechend kleiner als in den vorigen Beispielen.

Auch bei diesen Materialien treten im Vergleich mit der BET-Oberfläche wieder sehr geringe spezifische Oberflächen aus dem t-plot auf. Die Latexpartikel könnten auch hier die negativen Schichtladungen besetzt und während des Kalzinierungsprozesses von den Gegenionen abgeschirmt haben. Die Hochenergiezentren sind somit nicht besetzt und bilden bevorzugte Adsorptionsplätze für Stickstoffmoleküle. So wird auch hier ein Mikroporenvolumen vorgetäuscht.

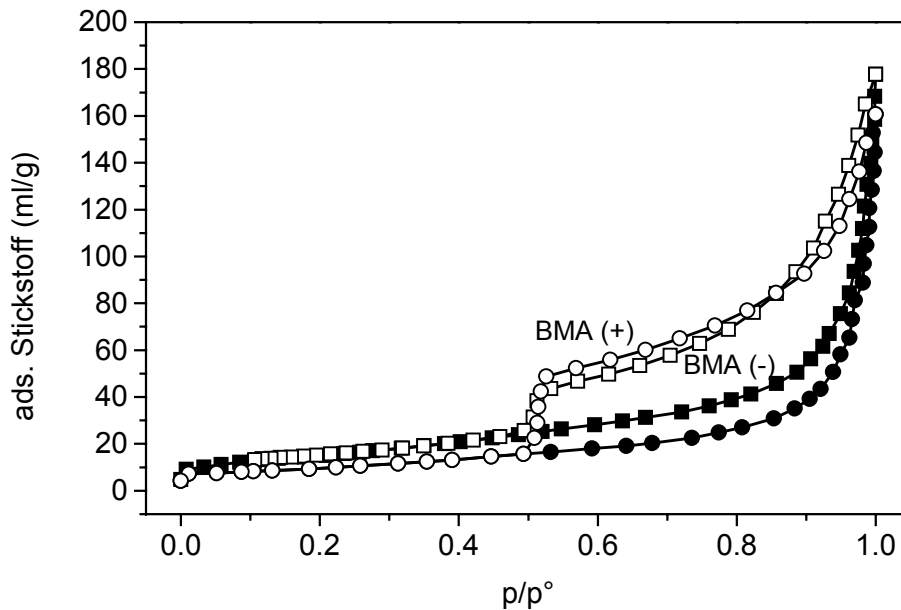


Abb. 7.23: Stickstoffadsorptionsisotherme von kalziniertem Hybridmaterial aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem (Ads: ●, Des: ○) und negativem (Ads: ■, Des: □) BMA-Latex, Massenverhältnis jeweils 1

Tab. 7.14: Gasadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und positivem BMA-Latex

Mont/Latex	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
1.43	26.1	26.6	138.2	5.6	6.7	5.6	6.7
1	25.6	26.4	153.3	8.1	9.0	8.1	9.0
0.86	27.7	41.5	217.4	-	-	-	-
0.8	45.9	45.6	143.0	18.5	7.9	18.5	7.9

#### 7.4.7 Montmorillonit und negativer BMA-Latex

Die Isothermenform der mit negativem BMA-Latex (Teilchendurchmesser 100 nm) hergestellten kalzinierten Hybridmaterialien gleicht der vorigen (Abb. 7.23), die BET-Oberflächen nehmen allerdings höhere Werte an. Das Schlitzporenvolumen zeigt auch höhere Werte, ebenso wie die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen aus der t-plot Analyse. Die negative Ladung bewirkt demnach eine etwas bessere Verteilung der Kristallite in der filmartigen Latexmatrix. Dennoch treten größere Hystereseflächen auf. Die parallel orientierten Bereiche haben also tendenziell zugenommen oder sind besser erreichbar für den Stickstoff während der Messung. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Materialien aus härteren Latices.



Tab. 7.15: Gasadsorptionsergebnisse der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und negativem BMA-Latex

Mont./BMA-	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
1.43	33.9	34.1	172.3	8.3	7.9	8.3	7.9
1	53.2	54.4	210.5	13.6	11.4	13.6	11.4
0.86	57.2	55.7	277.8	12.0	8.2	12.0	8.2
0.8	62.5	61.7	192.5	33.1	10.2	33.1	10.2

#### 7.4.8 Montmorillonit und NIPAM (2-) / (2+) Latices

Im NIPAM-Latex liegen hydrophile und hydrophobe Segmente nebeneinander vor. Neben den elektrostatischen Abstoßungskräften tritt sterische Stabilisierung der Dispersion auf. Der Latex zeichnet sich durch eine empfindliche Balance zwischen enthalpisch günstiger Hydratation der Amidgruppe (Wasserstoffbrückenbindungen) und entropisch ungünstiger hydrophober Hydratation der Isopropylgruppe und des Methylenrückgrades aus (Winnik et al., 1990; Schild et al., 1991; Pelton et al., 1995). Diese Balance wird durch Temperaturänderung oder Solvenseinfluss gestört und bewirkt eine diskontinuierliche Schrumpfung des Polymers (intelligent gels, smart gels, Dagani, 1997). Die temperaturbedingte Größenänderung findet in einem extrem scharfen Temperaturbereich um 32 °C (LCST, Lower Critical Solution Temperature) statt und verringert das Volumen der Polymerkugeln um den Faktor acht. Oberhalb der LCST wird die Hydrathülle um die Amidgruppen abgebaut, die hydrophobe Hydratationsschicht des Methylenrückgrades und der Isopropylgruppen ist entropisch ungünstig, der Entropieterm überwiegt. Das Gel wird unlöslich, ist aber weiterhin stabilisiert.

Um den Größeneinfluss der Latexteilchen direkt zu untersuchen, wurden die Hybridmaterialien mit Montmorillonit einmal bei RT und einmal bei 50 °C hergestellt. Das Eintrocknen fand bei 25 °C und bei 75 °C statt. Bei der Kalzinierung wurden aus allen vier Hybridmaterialien sehr flexible braune Schuppen erhalten, die in der Gasadsorption leider eine spezifische Oberfläche  $< 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  und somit auch kein Porenvolumen aufwiesen. Das Abbrennverhalten ist demnach entweder ein anderes als bei den nur elektrostatisch stabilisierten Latices, die Montmorillonitlamellen können sich parallel orientieren und eine dicht gepackte, abgeschlossene Struktur bilden, oder die Lamellen und die Latexteilchen bilden Domänen, was beim Kalzinieren zum gleichen Ergebnis führen würde.

### 7.4.9 Latexpräparation in Montmorillonitdispersionen

Zur Darstellung einer neuen Klasse von Hybridmaterialien wurde ein PMMA-Latex mit ADMBA-Starter zur Erzeugung von positiven Ladungen in Natriummontmorillonitdispersionen unterschiedlicher Konzentrationen hergestellt. Kurz nach der Starterzugabe war eine blaue Opaleszenz als Beginn der Polymerisation zu erkennen. Im weiteren Verlauf setzte sich ein Polymer-Tonmineralgemisch am Rührer ab, die restliche Lösung war schwach weiss. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit abgegossen und aufbewahrt. Das feste Produkt ließ sich relativ leicht vom Rührpaddel entfernen und trocknen. Mit steigender Montmorillonitkonzentration nahm auch das Volumen des festen Hybridmaterials zu. Die CHN-Analyse ergibt einen immer gleichen Kohlenstoffgehalt, die Zusammensetzung ändert sich demnach nicht (Tab. 7.16).

Ein interessanter Effekt war nach einiger Zeit bei den überschüssigen Lösungen zu erkennen: Am Boden der PE-Gefäße setzten sich langsam Kolloidkristalle mit charakteristischem irisierendem Effekt ab. Diese wohl aus streng monodispersen Latexteilchen aufgebaute Struktur zeigt die trotz Anwesenheit vom Tonmineral stattfindende Polymerisation zu gleich großen Teilchen. Während der Sedimentation kann dabei auch eine Größenseparation stattfinden. Die größeren und kleineren Latexteilchen verbleiben in der überstehenden Dispersion, während eine Teilchengröße die geordnete Struktur bildet. Fehlende Stabilisierung läßt aber auch die restlichen Partikel zu einem nicht irisierenden Sediment oberhalb der Kolloidkristalle absedimentieren. Mit abnehmender Montmorillonitkonzentration in der Reaktionslösung nahm die Höhe der irisierenden Schicht, sowie die Intensität des irisierenden Effektes zu. Die obere nicht irisierende Sedimentschicht nahm in gleicher Abhängigkeit zu. Der Überstand zeigt sich letztlich völlig klar.

Tab. 7.16: Kohlenstoffgehalt der Hybridmaterialien aus positivem PMMA-Latex, präpariert in Natriummontmorillonitdispersionen (M40a) und BET-Oberflächen der kalzinierten Materialien

% Mont.	% Kohlenstoff (CHN)	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$
1	40.447	< 1	< 1
0.8	40.501	3.6	3.6
0.6	40.364	2.4	1.8
0.4	40.966	3.7	5.7

Das getrocknete Hybridmaterial wurde 5h bei 550 °C kalziniert, zeigt aber kaum eine spezifische Oberfläche oder Poren (Tab. 7.16). Dennoch ergeben sich interessante Stickstoffadsorptionsisothermen. Während die Probe mit höchstem Montmorillonitgehalt keine auswertbare Isotherme lieferte, zeigte sich bei 0.6 % Mont. eine Hysterese ohne charakterisierbare Porengröße, also ein Netzwerkfiltereffekt. Die Isotherme der Probe mit 0.4 % Montmorillonit schließt sich hingegen gar nicht und zeigt Mikroporenhysterese (Abb. 7.24).

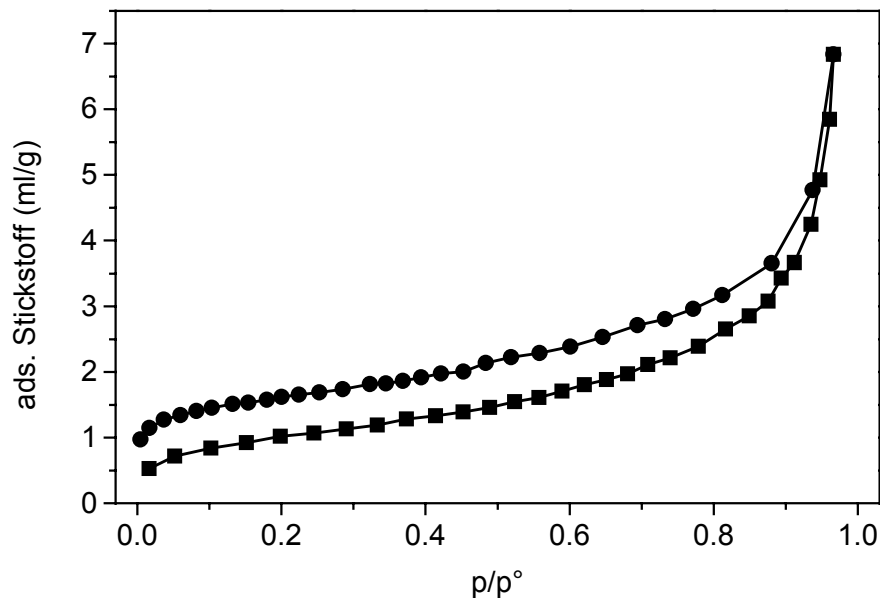


Abb. 7.24: Positiver PMMA-Latex, polymerisiert in 0.4 %iger Natriummontmorillonitdispersion, getrocknet und kalziniert

Die Pulverdiffraktogramme aller Hybridmaterialien ähneln sich in der Gestalt und weisen nicht mehr die charakteristischen Reflexe und Banden des Montmorillonits auf. Sie zeigen zum einen einen deutlich aufgeweiteten Schichtabstand von ca. 18 bis 19 Angström, zum anderen eine sehr breite Bande zwischen  $10^\circ$  und  $18^\circ$   $2\theta$ . Der Reflex bei  $20^\circ$  ist wie beim Montmorillonit vorhanden, ein Reflex bei  $26^\circ$  ist nur schwach zu erkennen, der charakteristische Reflex bei  $28^\circ$  fehlt völlig (Abb. 7.25, Abb. 7.1).

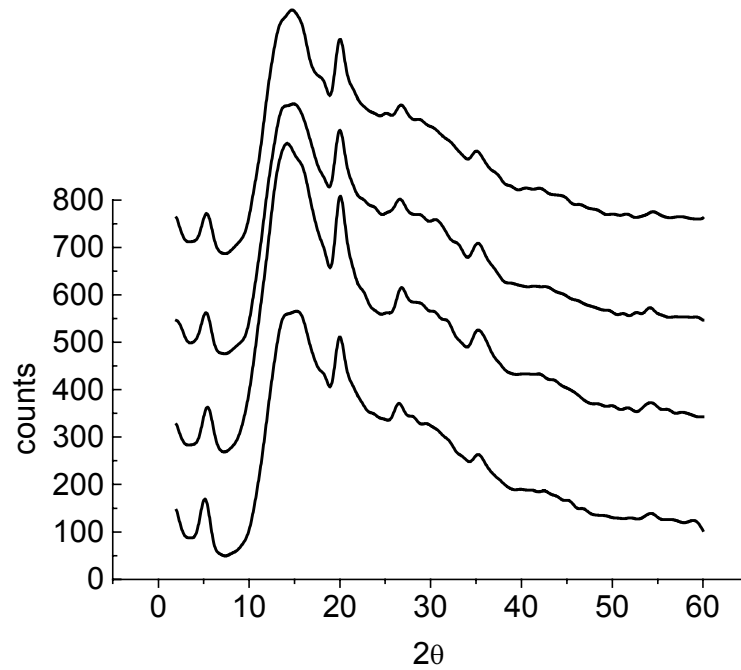


Abb. 7.25: Pulverdiffraktogramme der getrockneten Montmorillonit-PMMA (+) -Hybridmaterialien

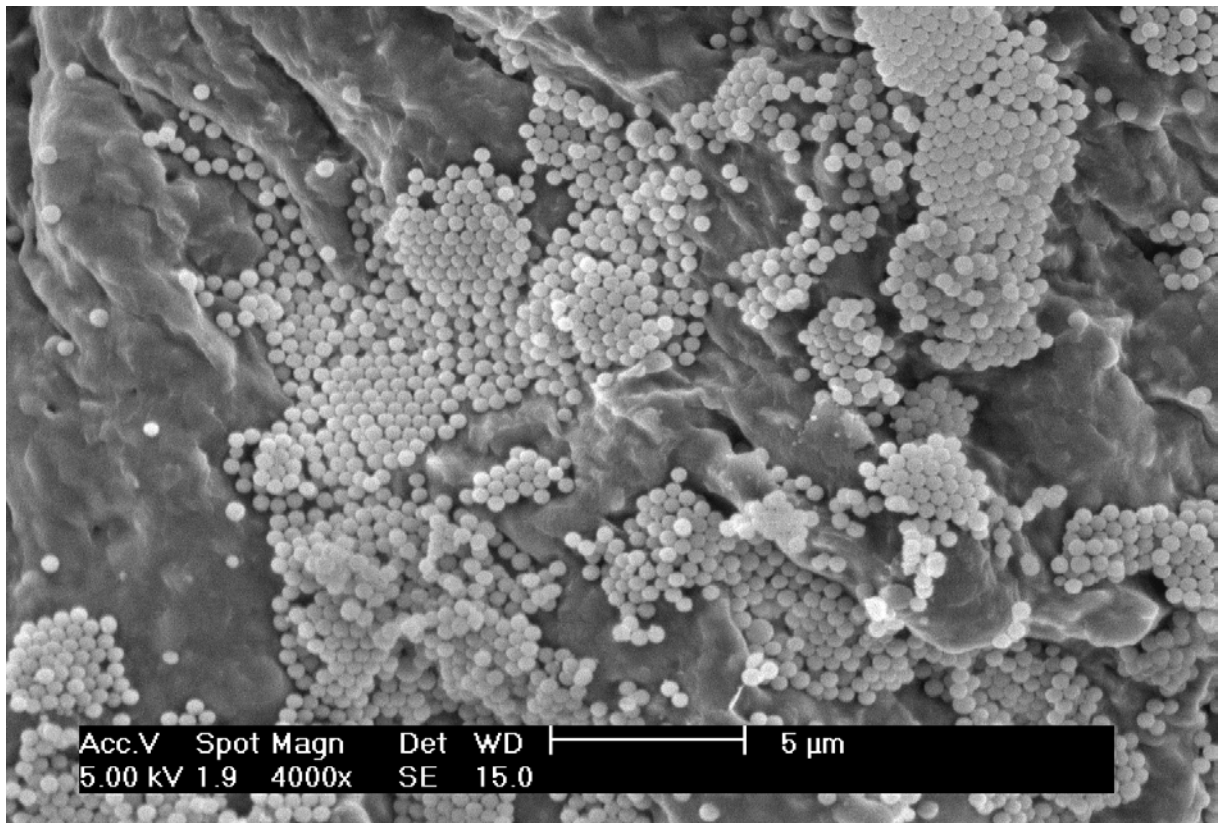


Abb. 7.26: Rasterelektronenmikroskopaufnahme des getrockneten Montmorillonit (1 %) -PMMA (+) -Hybridmaterials

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) ist eine typische geschlossene Tonmineralstruktur mit Bereichen aggregierter Latexteilchen von etwa 350 nm Durchmesser zu erkennen (Abb. 7.26). Die streng geordnete flächenförmige Aggregation der Polymerteilchen ist durch beim Trocknungsprozess auftretende Kapillarkräfte hervorgerufen worden, wodurch sich auch die Ansammlung der Polymerteilchen in den Vertiefungen erklären lässt.

Das hydrophobe Monomer wird nach der Zugabe zur Montmorillonitdispersion durch die Rührerbewegung in kleine Tropfen zerschlagen. Ohne Anwesenheit von Tonmineral würden die Startermoleküle die Polymerisation initiieren und eine weitreichend monodisperse Verteilung von Polymerpartikeln erzeugen. Ist Tonmineral zugegen, wird ein Teil der Startermoleküle auf der Oberfläche der Montmorillonitkristallite adsorbiert. Zum einen kann die Polymerisation jetzt von der Tonmineraloberfläche aus erfolgen, wobei aber keine sphärischen Partikel gebildet werden. Zum anderen kann der nicht adsorbierte Rest Starter die Monomertröpfchen in der Emulsion polymerisieren. Je nach Tonmineralgehalt stehen mehr oder weniger Startermoleküle zur Emulsionspolymerisation zur Verfügung. Das am Rührpadel abgeschiedene Hybridmaterial besteht aus relativ ungeordneten Montmorillonitlamellen mit intercaliertem Starter oder Polymer. Die Schichtaufweitung auf 18 bis 19 Angström ist im Pulverdiffraktogramm am (001)-Reflex zu erkennen (Abb. 7.25). In Dispersion verbleiben die dennoch gebildeten PMMA-Teilchen, die im Laufe der Zeit, destabilisiert durch den vom Tonmineral eingebrachten Elektrolytgehalt, zu einem Kolloidkristall sedimentieren. Bei geringem Tonmineralgehalt ist die am Gefäßboden gebildete Kristallphase dementsprechend größer. Die weiße darüberliegende Schicht besteht aus den restlichen ober- und unterhalb der häufigsten Größe liegenden Latexpartikeln.

## 8 Hybridmaterialien aus Bentoniten, Montmorillonit und Farbrüßen

Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung von porösen Tonmineralien wurde die Herstellung von Hybridmaterialien aus Bentonit, bzw. Montmorillonit, und in Dispersion durch positive Ladungen elektrostatisch stabilisierte Farbrüße verwendet. Die Primärteilchengröße der eingesetzten Farbrüße liegt zwischen 11 und 50 nm im Durchmesser. Die durch die Oberflächenbehandlung erzeugten aciden Protonen sorgen für eine gewisse Dispergierbarkeit in Wasser, die zur Wechsellagerung mit dem Tonmineral nötig ist. Die kleinen Teilchengrößen sollten eine noch bessere Verteilung der Tonmineralplättchen im Hybridmaterial bewirken. Da mit negativ geladenen Latexdispersionen und Montmorillonit meist eine bessere Verteilung der Kristallite als mit positiven erzeugt worden sind, soll der in Dispersion deprotonierte und somit auf der Oberfläche durch negative Ladungen stabilisierte Farbrüß nach dem Trocknen eine möglichst gute Mischung mit dem Bentonit erzeugen. Bei ausreichender Sauerstoffzufuhr während der Kalzinierung ist von einer vollständigen Entfernung des Farbrüßes auszugehen.

Zum Einsatz kamen die Farbrüße FW 285, SS 100, SS 4 und FW 2V, verwendete Bentonite waren M40a, M40b und M47, sowie Natriummontmorillonit aus M40a.

Die eingesetzten Gasrüße stammen von der Firma Degussa und sind durch Carboxyl-, Lactol- oder Phenolgruppen auf der Oberfläche gekennzeichnet. Durch gezielte Oberflächenbehandlung mit Sauerstoff kann der Grad der Acidität und somit der pH-Wert gesteuert werden. Entsprechend der Dissoziation sind die eigentlich hydrophoben Rüße dispergierbar und elektrostatisch stabilisiert. Die Primärteilchen sind zusammengeballt und können durch Energieeintrag, z. B. durch Austritt als Aufschlammung in Wasser aus einer feinen Düse unter hohem Druck, feinteilig dispergiert werden. Die Rüße sind röntgenamorph und zeigen eine breite Bande zwischen  $10^\circ$  und  $35^\circ 2\theta$  (Abb. 8.1). Die parakristalline Struktur ist in Abb. 8.2 dargestellt.

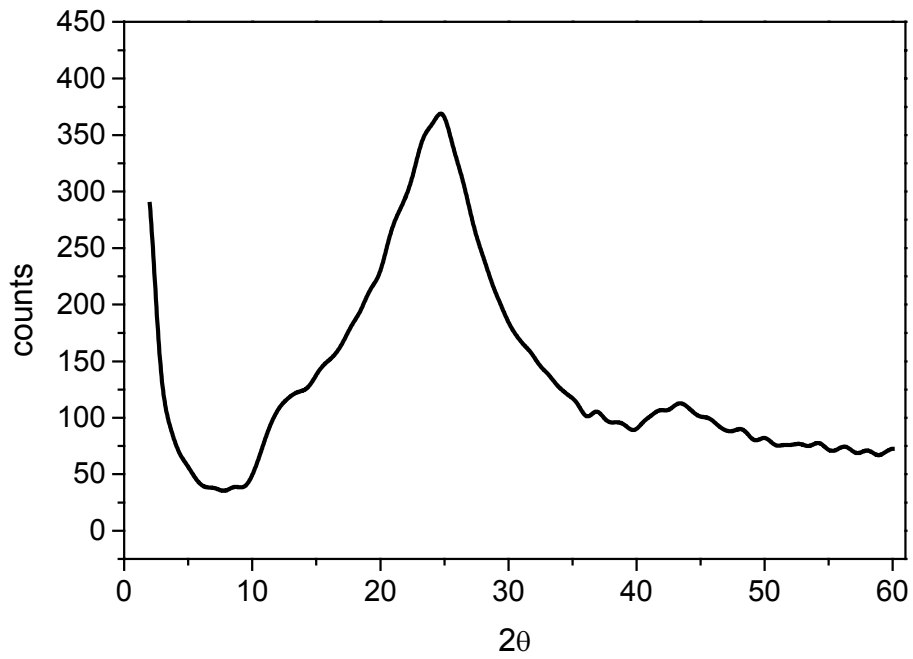


Abb. 8.1: Pulverdiffraktogramm von Farbruß SS 4

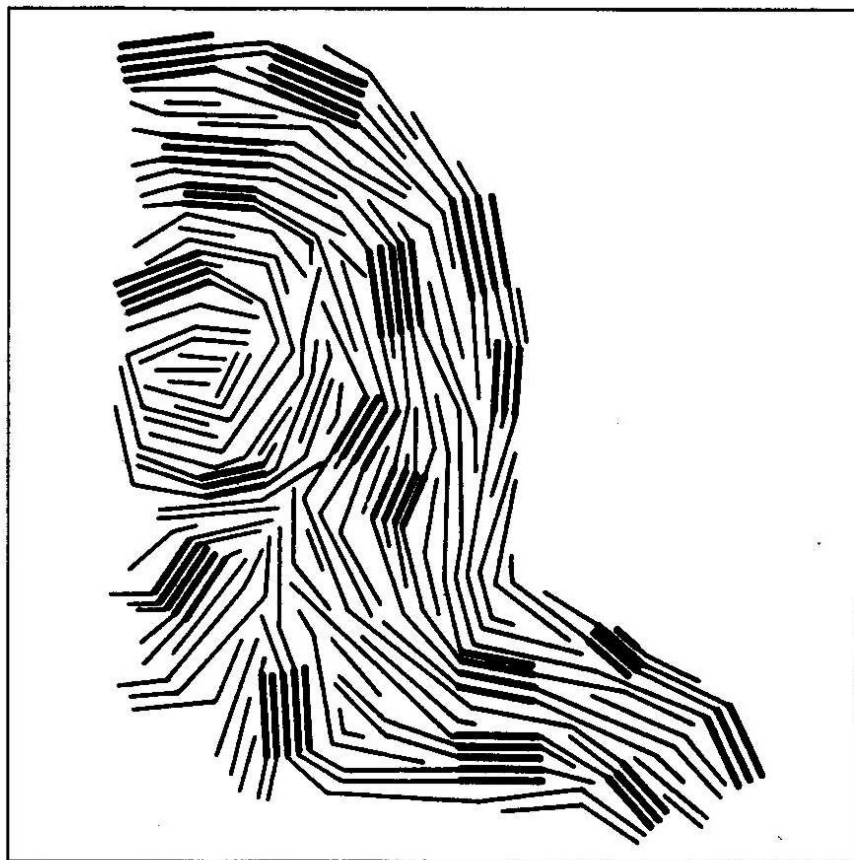


Abb. 8.2: parakristalline Struktur von Gasruß mit teilweise parallel orientierten Bereichen.

Tab. 8.1: Eigenschaften der verwendeten Farbrüße (\* = Auftreten einer Mikroporenhysterese)

Bezeichnung	FW 258	SS 100	SS 4	FW 2V
PH-Wert	4.0	3.3	3.0	2.5
Primärteilchengröße (nm)	11	50	25	13
$S_{\text{BET(Ads.)}}$ (m <sup>2</sup> /g)	348.0	35.6	124.9	487.5
$S_{\text{BET(Des.)}}$ (m <sup>2</sup> /g)	353.9	34.8	146.2*	484.7
$V_{\text{Schlitz}}$ (μl/g)	747.5	60.0	99.4	461.1
$S_{\text{t-plot(Ads.)}}$ (m <sup>2</sup> /g)	103.4	14.0	50.4	126.8
$V_{\text{Mikro(Ads.)}}$ (μl/g)	77.2	6.7	25.1	125.7
$S_{\text{t-plot(Des.)}}$ (m <sup>2</sup> /g)	121.7	15.8	48.6	107.8
$V_{\text{Mikro(Des.)}}$ (μl/g)	77.1	5.8	38.5*	135.8

### 8.1 Hybridmaterialien mit Farbruß SS 100

Die folgenden Experimente sind mit dem Farbruß mit der geringsten BET-Oberfläche, Spezienschwarz 100 (SS100) durchgeführt worden, um die erzeugten Oberflächen der nur teilweise kalzinierten Materialien nicht zu verfälschen.

Die Mischung von Natriumbentonit M40a mit dem Farbruß SS 100 (mit deionisiertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt) führte nach dem Trocknen zu schwarz durchgefärbten Hybridmaterialien, die im Pulverdiffraktogramm die signifikanten Montmorillonit-Reflexe nur bei hoher Bentonitkonzentration hervorriefen. Ein hoher Rußanteil überdeckt die Montmorillonit-reflexe fast vollständig (Abb. 8.3, Abb. 7.1). Bei der Probe aus 1g M40a und 3g SS 100 verschwindet nach jedem Kalzinieren der „Berg“ der parakristallinen Ruß-Struktur etwas mehr und läßt die Reflexe des Montmorillonits hervortreten. Der (001)-Reflex nimmt dabei an Intensität zu, so dass von einer Parallelorientierung der Lamellen während der Kalzinierung ausgegangen werden kann (Abb. 8.3). Eine Einlagerung von Ruß ist am (001)-Reflex nicht zu erkennen.



Tab. 8.2: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten, einmal und zweimal kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40a und Farbruß SS 100

Bentonit M40a	SS 100	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)
getrocknet						
3	1	23.4	24.9	56.5	9.2	4.4
3	3	28.7	29.2	53.3	13.6	4.9
1	3	38.1	38.1	108.7	12.6	7.5
kalziniert						
3	1	38.4	38.4	40.1	17.0	6.5
3	3	104.9	105.6	65.6	34.2	23.8
1	3	88.6	89.3	87.0	35.2	15.9
zweimal kalziniert						
3	1	39.1	39.3	58.0	18.0	6.3
3	3	43.8	44.4	107.0	26.6	5.8
1	3	58.9	59.4	174.2	47.0	4.0

1) Bentonit M40a und Farbruß SS 100 in 100 ml deionisiertem Wasser dispergiert, getrocknet und kalziniert

In Abb. 8.4 sind die Stickstoffadsorptionsisothermen des getrockneten, einmal und zweimal kalzinierten Materials aus 1g Bentonit und 3g Ruß dargestellt. Aus den Gasadsorptionsmessungen wird ersichtlich, dass die BET-Oberflächen, und die Mikroporenvolumina der getrockneten Hybridmaterialien mit steigendem Rußgehalt ansteigen. Bei einem Bentonit-Ruß-Verhältnis von 1:3 wird eine höhere BET-Oberfläche und Porenvolumen als bei beiden einzelnen Materialien gefunden. M40a hat eine BET-Oberfläche von 27 m<sup>2</sup>/g, SS 100 von 35,6 m<sup>2</sup>/g. Die eingelagerten Rußpartikel werden eine geringfügig bessere Zugänglichkeit der Montmorillonitlamellen bewirkt haben.

Der erste Kalzinierungsschritt hinterlässt, durch die dunkle Farbe erkennbar, unverbrannten Ruß in der Probe. Die BET-Oberflächen, sowie die Mikroporenvolumina steigen deutlich an, während das Schlitzporenvolumen als Maß für die Parallelorientierung der Lamellen meist abnimmt. Die teilweise Entfernung des vorher den Montmorillonit bedeckenden Rußes lässt hier eine größere Oberfläche zugänglich werden, dient aber auch noch als Abstandhalter der Kristallite. Im Material aus je 3g Bentonit und Ruß wird dies anhand der hohen BET-Oberfläche und des Mikroporenvolumens besonders deutlich.

Im zweiten Kalzinierungsschritt wird der restliche Ruß weitestgehend aus den Proben entfernt. Im Material aus 3g Bentonit und 1g Ruß ändert sich nur noch das Schlitzporenvolumen als Zeichen der besseren Zwischenschichtzugänglichkeit für Stickstoff. Beide anderen Materialien weisen geringere BET-Oberflächen und Mikroporenvolumina als vorher auf. Dennoch zeigt sich im Ergebnis wie bei den kalzinierten Montmorillonit-Latex-Hybridmaterialien eine deutliche Abhängigkeit von der anfangs eingesetzten Materialmenge bei der BET- und t-plot-Oberfläche, die mit steigendem Rußgehalt des Hybridmaterials zunehmen. Der Anstieg des Schlitzporenvolumens als Maß für parallel orientierter Kristallitbereiche sowie die Abnahme des Mikroporenvolumens lassen allerdings auf einen anderen Aggregationsmechanismus als bei den Latexmaterialien schließen. Ein hoher Rußanteil begünstigt die Zugänglichkeit der Schichtzwischenräume für Stickstoff, reduziert aber die Zahl der Hochenergieadsorptionszentren. Eine Erklärung dafür könnte die Belegung mit feinsten Resten des Rußes sein, eine andere die Abgabe von Protonen in die Montmorillonitschichten. So wird auch die Stapelbildung während des Kalzinierungsprozesses beeinträchtigt, die die Schichten durch effektive Ladungsreduzierung weniger stark zusammenhalten lässt.

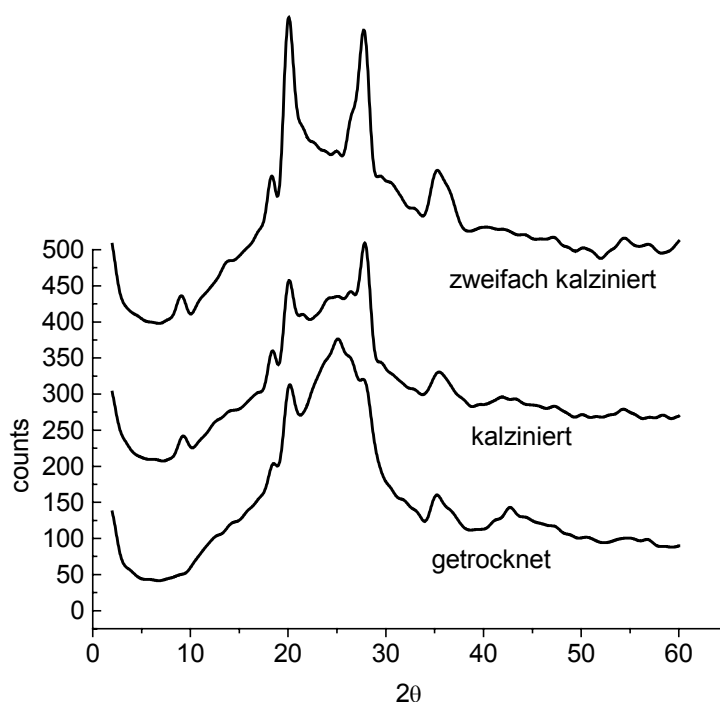


Abb. 8.3: Pulverdiffraktogramme von Ton-Ruß Hybridmaterial aus Natriumbentonit M40a und Farbruß SS 100 (Massenverhältnis 1:3), nach Dispergierung getrocknet, einmal und zweimal kalziniert

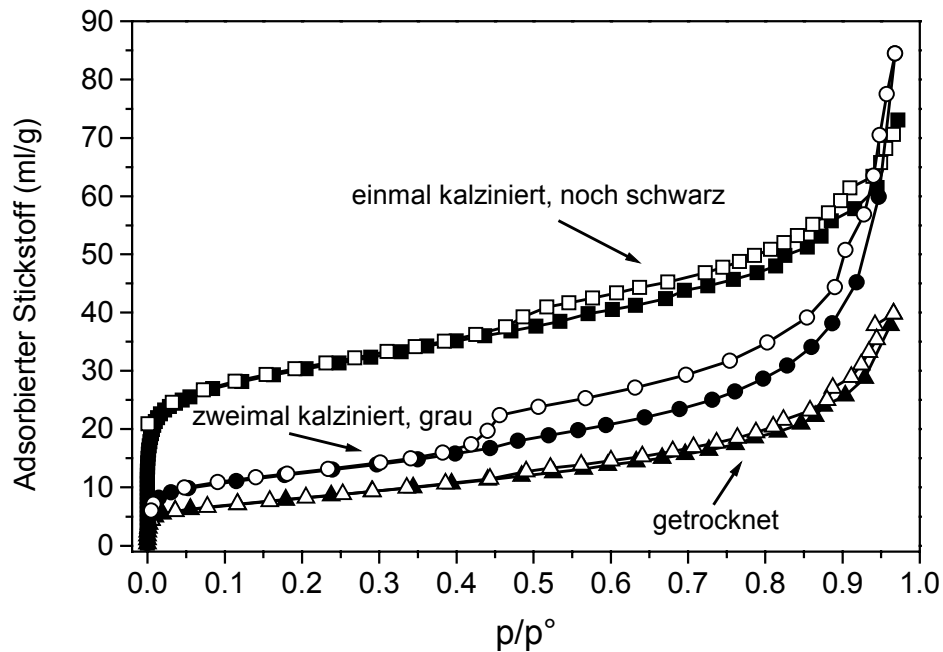


Abb. 8.4: Stickstoffadsorptionsisothermen von Hybridmaterial aus 3g Natriumbentonit M40a und 1g Farbruß SS 100 (Massenverhältnis 3:1), nach Dispergierung getrocknet, einmal und zweimal kalziniert

Eine umfangreichere Reihe zeigt nochmals die mit steigendem Rußgehalt tendenziell zunehmende BET- und t-plot-Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen bei den getrockneten Hybridmaterialien (Tab. 8.3). Die Stickstoffadsorptionsisothermen der getrockneten Materialien weisen alle in etwa die selbe Form auf. Erst ab einem Bentonit-Ruß-Massenverhältnis von 5/1 und 10/1 treten in geringem Maße die für den Bentonit typischen H3 Hysterese auf.

Die kalzinierten Hybridmaterialien zeigen bei weitaus größeren BET- und t-plot Oberflächen kaum eine Zunahme des Mikroporenvolumens. Die Zugänglichkeit der Poren war demnach schon bei den getrockneten Materialien gegeben. Das Schlitzporenvolumen variiert stark und ist hier nicht aussagekräftig. Analog zu den Isothermen der getrockneten Materialien tritt auch hier ab einem Bentonit-Ruß-Massenverhältnis von 10/1 eine zusätzliche H3 Hysterese in Erscheinung, die bei noch geringerer Rußkonzentration zum deutlichen H3 Typ wird (Abb. 8.5). Die Hysterese bei größeren Rußgehalten sind aber nicht signifikant und deuten auf Netzwekfiltereffekte der porösen Struktur hin.

Tab. 8.3: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten und kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40a und Farbruß SS 100

Bentonit M40a (g)	SS 100 (g)	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads</sub>	V <sub>Mikro, Ads</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(µl/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(µl/g)
getrocknet						
0,5	1,5	39,1	38,5	89,9	15,1	7,4
0.5	1.25	40.6	41.7	76.4	16.7	7.2
0.5	1.0	40.5	41.5	120.1	20.0	6.5
0.5	0.75	39.0	40.0	88.9	16.6	6.9
0.5	0.5	35.5	34.7	124.1	13.7	6.4
0.5	0.25	31.0	30.8	171.1	12.9	4.8
0.5	0.1	25.4	26.4	35.3	12.4	4.1
0.5	0.05	21.1	23.5	63.0	16.9	1.7
Bis zur weitestgehenden Weißfärbung kalziniert						
0.5	1.5	67.5	66.2	368.1	41.4	8.2
0.5	1.25	68.6	62.6	591.8	42.0	8.3
0.5	1.0	65.1	60.3	239.5	46.5	6.6
0.5	0.75	57.4	58.5	146.4	36.9	6.6
0.5	0.5	52.2	49.1	291.9	29.5	7.4
0.5	0.25	44.5	40.2	91.6	27.2	5.9
0.5	0.1	39.9	45.8	68.5	23.5	4.6
0.5	0.05	35.2	34.6	62.1	15.1	6.0

1) Bentonit M40a und Farbruß SS 100 in 50 ml deionisiertem Wasser dispergiert, getrocknet und kalziniert

Bei Einsatz des Calciumbentonits M47 ist die BET-Oberfläche nach dem Kalzinieren nicht von der eingesetzten Rußmenge abhängig. Alle BET-Oberflächen liegen im Bereich zwischen 63 und 70 m<sup>2</sup>/g, das Mikroporenvolumen wechselt zwischen 9 und 11 µl/g. Das Schlitzporenvolumen schwankt stark mit der Hystereseffläche des Typs H3, die bei allen Isothermen deutlich ausgeprägt ist. Alle Proben dieser Reihe wurden gleichlang kalziniert.

Bei allen Materialien sind die BET- und t-plot-Oberfläche durch anwesenden Ruß nach der Kalzinierung im Vergleich zu unbehandeltem M47 verringert (Tab. 8.4 und 8.5). Das Schlitzporenvolumen hat sich dagegen bei den meisten Materialien stark vergrößert, die Schichtzwischenraumzugänglichkeit muss demnach zugenommen haben. Dagegen nimmt das Mikroporenvolumen ab. Eventuell sind die Hochenergieadsorptionszentren von Rußresten oder Protonen belegt worden und stehen nicht mehr als Mikroporen zur Verfügung.

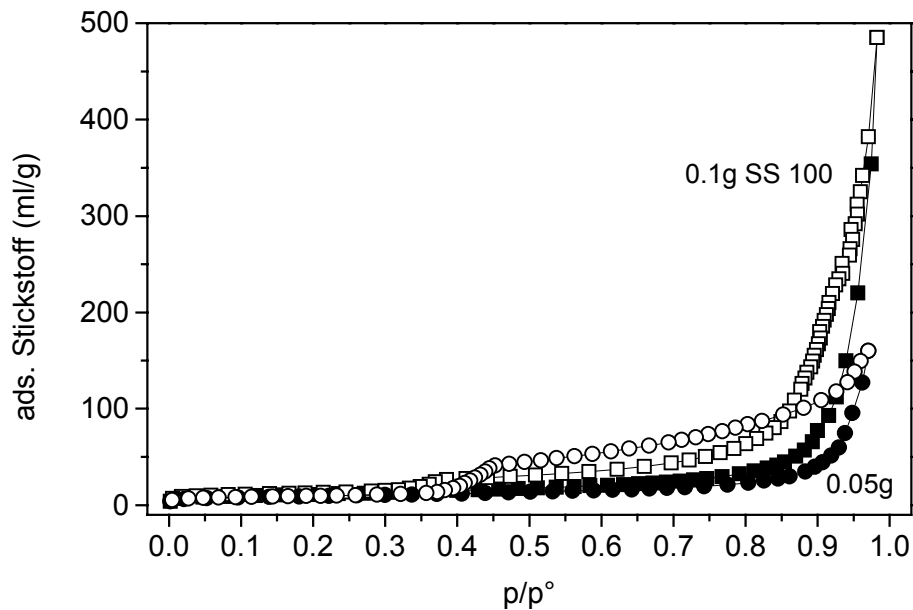


Abb. 8.5: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40a und Farbruß SS 100 (0.5g M40a und 0.1g SS100: Ads.: ■, Des.: □; 0.5g M40a und 0.05g SS 100: Ads.: ●, Des.: ○)

Das Material aus 1g SS 100 war noch dunkel und der Ruß nicht vollständig entfernt worden, was sich in der höheren BET-Oberfläche ( $77 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ausdrückt. Das Material mit 0.1g Ruß weist eine beachtliche Mikroporenhysterese auf. Aus diesem Grund liegen BET-Oberfläche und Mikroporenvolumen aus dem Desorptionsast weit oberhalb der Adsorption. Unbehandelter M47 zeigt ebenfalls eine Mikroporenhysterese und ein beträchtliches Mikroporenvolumen.

Tab. 8.4: Stickstoffadsorptionsmessung von unbehandeltem Calciumbentonit M47

$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads}}$	$V_{\text{Mikro, Ads}}$	$S_{\text{t-plot, Des}}$	$V_{\text{Mikro, Des}}$
( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\mu\text{l}/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\mu\text{l}/\text{g}$ )	( $\text{m}^2/\text{g}$ )	( $\mu\text{l}/\text{g}$ )
116.0	125.1	69.1	50.2	17.4	25.1	38.6

Mit Montmorillonit M40a erzeugte Hybridmaterialien (Tab. 8.6) zeigen wieder eine direkte Abhängigkeit der BET- und t-plot-Oberfläche, sowie des Mikroporenvolumens vom Rußgehalt. Die Materialien wurden so lange kalziniert, bis die Partikel grauweiß waren, also aller Ruß entfernt war. Je mehr Ruß im getrockneten Material vorhanden war, desto größer werden die spezifischen Oberflächen bzw. das Mikroporenvolumen. Eine sehr schwach ausgeprägte H3 Hysterese ist bei den Stickstoffadsorptionsisothermen bei 0.5g bis 0.1g Ruß zu erkennen. Die Zahl der parallel orientierten Bereiche bzw. deren Zugänglichkeit ist demnach sehr gering.

Tab. 8.5: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten und kalzinierten Hybridmaterialien aus Calciumbentonit M47 und Farbruß SS 100 (\* = Desorption)

Bentonit M47	SS100	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads</sub>	V <sub>Mikro, Ads</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(µl/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(µl/g)
5,5 h kalziniert						
0.5	1.5	62.8	62.1	207.2	32.2	8.9
0.5	1.25	69.4	70.1	227.2	38.3	10.5
0.5	1.0	77.0	79.0	145.5	43.7	11.0
0.5	0.75	65.1	68.2	64.5	34.7	10.0
0.5	0.5	67.6	76.2	139.5	30.5	9.8
0.5	0.25	65.8	66.5	298.1	31.1	10.1
0.5	0.1	64.9	203.3	54.4	28.7 (35.3*)	10.5 (73.6*)
0.5	0.05	66.3	63.5	186.4	35.5	9.9

1) Bentonit M47 und Farbruß SS 100 in 50 ml deionisiertem Wasser dispergiert, getrocknet und kalziniert

Tab. 8.6: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten und kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriummontmorillonit (M40a) und Farbruß SS 100

Mont. (g)	SS 100 (g)	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des</sub>	S <sub>t-plot, Ads</sub>	V <sub>Mikro, Ads</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(µl/g)
Bis zur weitestgehenden Grauweißfärbung kalziniert					
0.5	2.0	91.4	91.1	39.9	14.7
0.5	1.75	65.0	62.4	44.2	6.9
0.5	1.5	60.4	59.0	38.8	7.0
0.5	1.25	52.3	52.1	34.6	5.7
0.5	1.0	14.9	13.8	11.4	1.5
0.5	0.75	46.7	45.2	29.7	5.4
0.5	0.5	40.4	39.7	21.8	5.9
0.5	0.25	32.3	32.5	17.3	4.7
0.5	0.1	3.1	1.5	1.6	0.5
0.5	0.05	1.9	1.4	-	-
0.5	0.025	3.0	0.6	1.2	0.5
0.5	0.01	3.2	0.2	1.5	0.4

1) Montmorillonit M40a und SS 100 in 50 ml deionisiertem Wasser dispergiert, getrocknet und kalziniert

## 8.2 Hybridmaterialien mit Farbruß SS 4

Der Farbruß Spezialschwarz 4 (SS 4; Primärteilchengröße 25 nm, pH 3) hat eine BET-Oberfläche von 124.9 m<sup>2</sup>/g (Des. 138.4 m<sup>2</sup>/g) und weist eine Mikroporenhysterese auf. Die kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40b zeigen eine H3 Hysterese, die bei geringerem Bentonitgehalt deutlich größer ausfällt. Spezifische Oberfläche und Mikroporenvolumen nehmen mit steigendem Massenanteil des Bentonits ab. Bei Verwendung von Calciumbentonit M47 tritt wie beim SS 100 keine Abhängigkeit vom eingesetzten Massenanteil auf. Die Isothermen zeigen hier eine Hysterese mit zur Adsorption parallelem Desorptionsast.

Besonders auffällig ist die Zunahme der Hysteresefläche mit Verlängerung der Gleichgewichtszeit (Abb. 8.6 und 8.7). Durch die längere Equilibrierungszeit hat mehr Stickstoff Gelegenheit, zwischen die Kristallite zu diffundieren, und die adsorbierte Menge steigt an. Bei den Materialien aus Natriumbentonit M40b (Abb. 8.6) ist dieser Effekt deutlicher als bei denen aus Calciumbentonit M47 (Abb. 8.7) zu erkennen.

Tab. 8.7: Stickstoffadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40b, bzw. Calciumbentonit M47 und Farbruß SS 4

Bentonit M40b	SS 4	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads</sub>	V <sub>Mikro, Ads</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)
1 Min. Gleichgewichtszeit						
1.0	1.0	61.7	61.1	114.1	41.3	7.0
3.0	1.0	39.8	41.2	81.2	26.9	4.4
2 Min. Gleichgewichtszeit						
1.0	1.0	66.6	67.7	381.8	43.2	7.1
3.0	1.0	39.7	40.5	205.1	22.8	5.6
M47	SS 4	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads</sub>	V <sub>Mikro, Ads</sub>
(g) <sup>1)</sup>	(g) <sup>1)</sup>	(m <sup>2</sup> /g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)	(m <sup>2</sup> /g)	(μl/g)
1 Min. Gleichgewichtszeit						
1.0	1.0	68.0	70.1	80.6	36.9	9.7
3.0	1.0	74.7	76.0	86.9	41.0	11.1
2 Min. Gleichgewichtszeit						
1.0	1.0	69.8	72.5	153.0	35.1	10.2
3.0	1.0	73.6	75.1	111.2	41.1	10.6

1) Bentonit M40b, M47 und SS 100 in 100 ml deionisiertem Wasser dispergiert, getrocknet und kalziniert

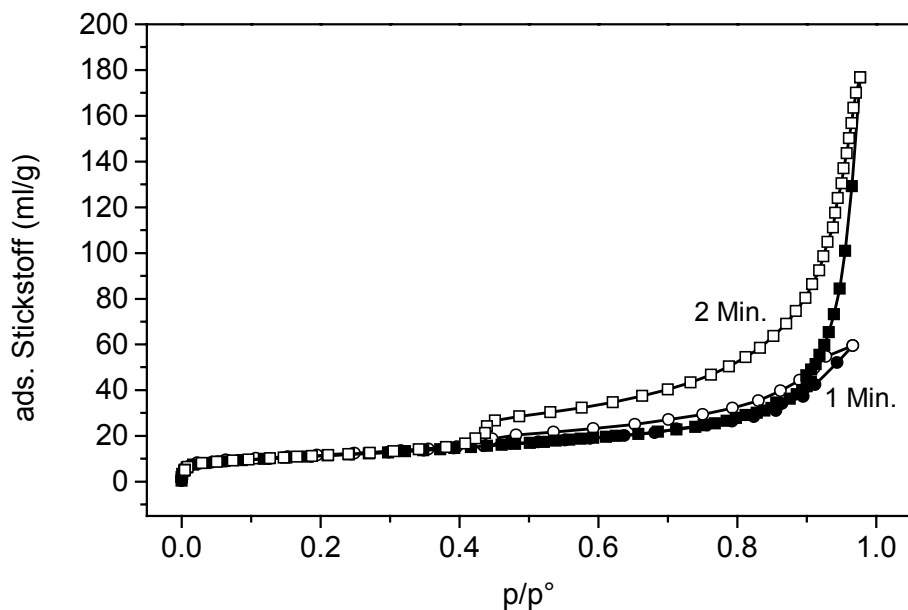


Abb. 8.6: Gasadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Natriumbentonit M40b (3g) und Farbruß SS 4 (1g), bei einminütiger (Ads: ●, Des: ○) und zweiminütiger Gleichgewichtszeit (Ads: ■, Des: □)

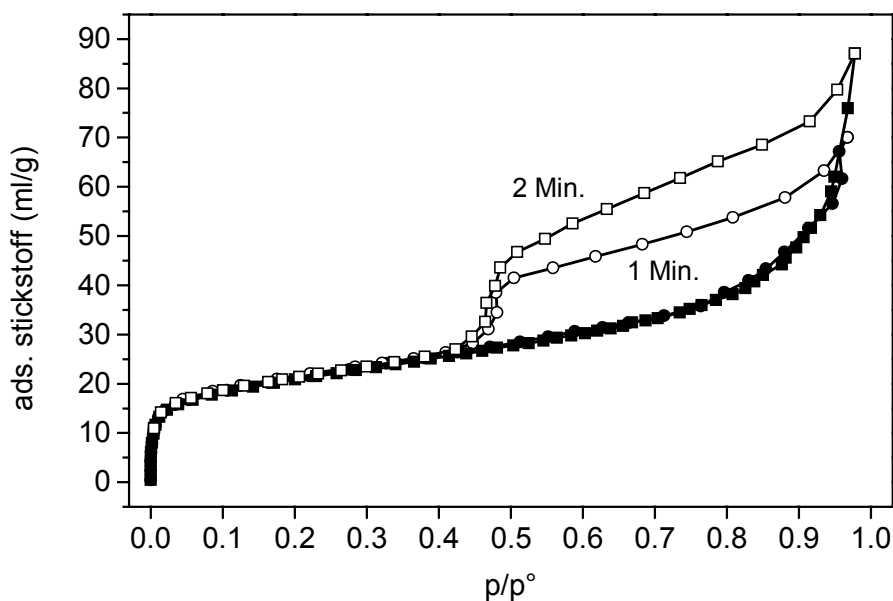


Abb. 8.7: Gasadsorptionsisothermen von kalzinierten Hybridmaterialien aus Calciumbentonit M47 (3g) und SS 4 (1g), bei einminütiger (Ads: ●, Des: ○) und zweiminütiger Gleichgewichtszeit (Ads: ■, Des: □)

### 8.3 Hybridmaterialien mit Farbrußen FW 2V bzw. FW 285

Die aus sehr kleinen Primärpartikeln bestehenden Ruße erzeugen bei den kalzinierten Hybridmaterialien ebenfalls eine Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration. Je mehr Ruß im Hybridmaterial vorhanden ist, umso größer werden die BET-Oberflächen (max. 60 und 65 m<sup>2</sup>/g) und das Mikroporenvolumen (max. 5.2 und 6.3 µl/g). Die Feinteiligkeit der Rußpartikel kann demnach keine höheren zugänglichen Oberflächen erzeugen. Wahrscheinlich wird die Stapelbildung während des Kalzinierungsprozesses sogar in gewissem Maße



begünstigt. Dementsprechend ergeben die Stickstoffadsorptionsmessungen auch Isothermen, deren Adsorptions- und Desorptionsäste weitgehend parallel verlaufen. Die Größe der Hysterese fläche ist auch abhängig vom Massenverhältnis.

### 8.4 Diskussion

Die kalzinierten Hybridmaterialien aus Bentonit bzw. Montmorillonit liefern im Vergleich zu den Latex-Hybridmaterialien eine einfachere und vor allem günstigere Alternative poröse Tonmineralstrukturen zu erzeugen. Die Isothermengestalt ist nicht so vielfältig, da im Kalzinierungsprozess keine Schmelzen auftreten, die ein Fließen der Montmorillonitlamellen ermöglichen.

Die so erzeugten Materialien zeichnen sich durch eine andere Anordnung der Montmorillonitkristallite aus. Die Stickstoffmoleküle können während der Stickstoffadsorptionsmessungen zum Teil deutlich besser in die Lamellen eindringen als im reinen Bentonit oder Montmorillonit. Beim Natriumbentonit M40a (M40b) und beim Natriummontmorillonit (M40a) treten direkte Abhängigkeiten der spezifischen Oberfläche und des Mikroporenvolumens vom eingesetzten Rußgehalt auf. Die aus Calciumbentonit M47 hergestellten Materialien weisen unabhängig davon die immer gleiche spezifische Oberfläche und Mikroporenvolumina auf. Die hohe Mikroporosität des reinen M47 wird verringert, die Zugänglichkeit der Lamellen für Stickstoff dagegen deutlich erhöht.

Eine Verlängerung der Gleichgewichtszeit bei der Gasadsorptionsmessung bewirkt eine erhöhte Intercalation von Stickstoff unterhalb des Kondensationsbereiches. Beim Durchlaufen der Desorption tritt dadurch eine stark vergrößerte Hysterese durch in Hohlräumen zurückgehaltenen Stickstoff auf.

Während des Mischvorganges sollten die Rußpartikel durch ihre Oberflächenladung weitestgehend dispergiert worden sein. Beim Eintrocknen bildeten sich analog der Mischungen mit negativen Latices Domänen. Je größer der Anteil des eingesetzten Bentonits/Montmorillonits wird, umso umfangreicher werden die parallel orientierten Bereiche. Die Kalzinierung bewirkt ein Abbrennen der Rußpartikel von außen nach innen, also ein relativ langsamer Prozess, wobei sich die Lamellen langsam zu ungeordneten Schichtstapeln reorganisieren können. Das große Mikroporenvolumen des unbehandelten Calciumbentonits verringert sich dabei drastisch. Die Mikroporen, die im Fall der Tonminerale eher Hochenergieadsorptionszentren darstellen, werden belegt. Ursache können zum einen unverbrannte Reste der Rußpartikel sein, die mit undissoziierten Carboxylatgruppen gebunden sind, zum anderen in Dispersion abdissoziierte Protonen, die die Gegenionen verdrängt haben und in die Montmorillonitschicht eindiffundiert sind.

## 9 Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latices

### 9.1 Hybridmaterialien mit positivem PMMA-Latex

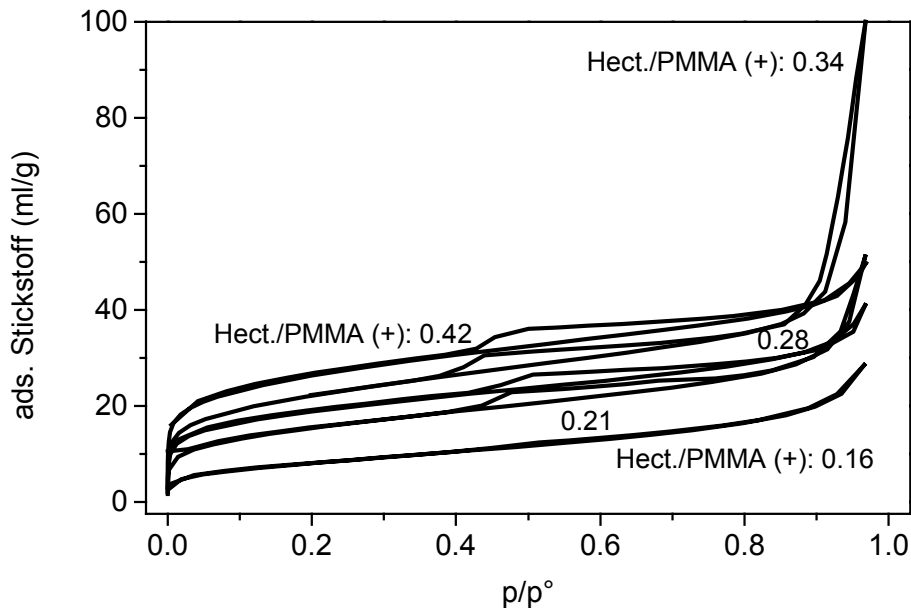


Abb. 9.1: Stickstoffadsorptionsisothermen von getrocknetem Hybridmaterial aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA Latex (350 nm), Hectorit-PMMA-Massenverhältnis von unten nach oben ansteigend

Die Stickstoffadsorptionsisothermen der getrockneten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA-Latex (Teilchendurchmesser 350 nm) sind mit zunehmendem Hectoritgehalt zu größeren Adsorptionsmengen hin verschoben. Die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen nehmen somit durch die bessere Zugänglichkeit der Hectoritlamellen für Stickstoff zu (Tab. 9.1). Ab einem Massenverhältnis von 0.21 tritt eine Hysterese in Erscheinung, die bei einem Massenverhältnis von 0.34 eine maximale Fläche und somit auch maximales Porenvolumen aufweist. Der Hystereseschluss ist uneinheitlich und lässt auf verschiedene Aggregationen schließen, die den Stickstoff während der Desorption unterschiedlich stark zurückhalten. Die Isothermenform weicht allerdings stark von der des reinen Hectorits (Typ IVb, H2 Hysterese, Abb. 5.16) ab und gleicht eher einer Montmorillonit-isotherme mit geringer Hystereseerscheinung (Typ IIb, H3) ohne Plateau vor Erreichen der Kondensation.

Analog zur BET-Oberfläche der Hybridmaterialien nehmen auch die spezifische Oberfläche aus der t-plot Analyse und das Mikroporenvolumen stetig mit dem Latexanteil zu (Tab. 9.1).

Tab. 9.1: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA-Latex (350 nm)

Hect./PMMA+	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
0.16	29.1	29.2	26.0	16.6	4.5	16.6	4.5
0.21	54.8	54.7	36.7	22.5	8.9	22.5	8.9
0.28	66.1	67.1	25.4	23.5	13.1	18.4	14.4
0.34	78.5	77.8	104.1	34.1	13.8	31.5	14.1
0.42	93.2	97.2	37.1	32.5	19.3	37.2	18.8

## 9.2 Hybridmaterialien mit negativem PMMA-Latex

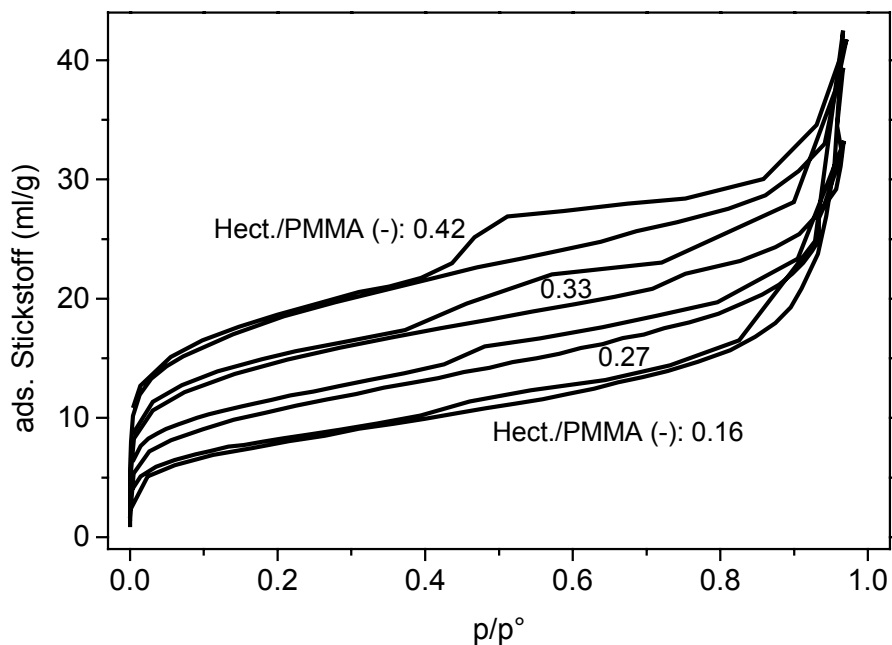


Abb. 9.2: : Stickstoffadsorptionsisothermen von getrocknetem Hybridmaterial aus synthetischem Hectorit und negativem PMMA Latex (350 nm), Hectorit-PMMA-Massenverhältnis von unten nach oben ansteigend

Die getrockneten Hybridmaterialien mit negativ geladenem PMMA-Latex weisen wie die mit positivem eine mit zunehmendem Hectoritgehalt steigende Verschiebung der Adsorptions- und Desorptionszweige zu größeren adsorbierten Stickstoffmengen auf. Dazu zeigen die Isothermen mit steigendem Hectoritgehalt ein stetig verzögertes Erreichen des linearen Bereiches der Mehrschichtadsorption im niedrigen Druckbereich, was für ein zunehmendes Auftreten von Supermikroporen spricht bzw. eine bessere Zugänglichkeit der Hectoritlamellen und deren Zwischenräume beschreibt. Reiner Hectorit zeigt ebenfalls ein langgezogenes Knie bis zum Erreichen der Mehrschichtadsorption (Abb. 5.16). Je höher der Hectorit-

gehalt, desto stärker schlagen seine Eigenschaften durch. Die Anordnung läßt aber keinen linearen Bereich nach Auffüllung des Porensystems zu, wie er beim unbehandeltem Hectorit im hohen Druckbereich auftritt (Abb. 5.16). Nach Michot und Villieras (2002) könnte das langgezogene Knie vor Erreichen des linearen Bereiches der Mehrschichtadsorption durch die Schichtladung der Hectoritlamellen und daraus resultierender bevorzugter Adsorptionsplätze bewirkt werden. Diese Beschreibung führt aber zum selben Schluss der besseren Zugänglichkeit der Kristallitoberflächen.

Der Anstieg der BET-Oberflächen endet bei den mit negativem Latex hergestellten Proben bei 65 m<sup>2</sup>/g (Tab. 9.2), während mit positiv geladenem Latex 93 m<sup>2</sup>/g (Tab. 9.1) erreicht werden. Eine Einlagerung der positiven Latexteilchen bzw. Umhüllung mit Hectoritlamellen bewirkt insgesamt eine bessere Zugänglichkeit der Kristallitoberflächen. Mit positivem Latex wird im trockenen Zustand eine bessere Delaminierung erreicht, während negativ geladener Latex als Platzhalter in die Stapelstruktur eingebaut wird und weniger Lamellen an der Stapelbildung hindert.

Tab. 9.2: Stickstoffadsorptionsmessungen der getrockneten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und negativem PMMA-Latex (350 nm)

Hect/PMMA+	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
0.16	28.3	29.1	28.3	0.0	0.0	0.0	0.0
0.21	25.2	29.1	15.6	9.5	4.3	9.5	4.3
0.27	38.2	40.9	21.1	15.2	6.5	13.8	8.4
0.33	51.8	53.6	25.2	20.0	10.1	19.4	10.5
0.42	65.0	64.8	32.5	20.2	13.6	17.9	14.2

### 9.3 Kalzinierte Hybridmaterialien mit positivem PMMA-Latex

Anders als bei den getrockneten Hybridmaterialien weisen die kalzinierten Hybridmaterialien analog zu den aus Montmorillonit und Latex hergestellten Präparaten eine steigende spezifische Oberfläche mit zunehmendem Latexgehalt auf. Auch hier bewirkt die bessere Verteilung der Hectoritlamellen in der Latexmatrix nach der Kalzinierung eine größere spezifische Oberfläche. Die mit abnehmendem Hectoritgehalt steiler ansteigenden Isothermen werden von zunehmend auftretender Mehrschichtadsorption auf der äußeren Oberfläche bewirkt. Auch diese Tatsache spricht für eine bessere Verteilung und Zugänglichkeit der Oberflächen der Kristallite. Eine Hysterese tritt ab einem Hectorit-PMMA-Verhältnis von

0,21 auf. Darunter kann die geringe Lamellenzahl keine parallel geordneten Bereiche bilden und Stickstoff wird während der Desorption nicht eingeschlossen.

Tab. 9.3: Stickstoffadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA-Latex (350 nm)

Hect./PMMA+	$S_{\text{BET, Ads.}}$	$S_{\text{BET, Des.}}$	$V_{\text{Schlitz}}$	$S_{\text{t-plot, Ads.}}$	$V_{\text{Mikro, Ads.}}$	$S_{\text{t-plot, Des.}}$	$V_{\text{Mikro, Des.}}$
0.16	174.3	169.5	351.3	78.3	26.9	103.5	19.8
0.21	153.1	153.3	233.2	65.9	23.9	65.9	23.0
0.28	142.2	146.9	156.3	65.5	22.3	63.5	24.2
0.34	149.6	155.6	214.4	65.0	20.9	82.9	25.4
0.42	124.3	129.9	110.6	65.0	17.6	58.9	20.9

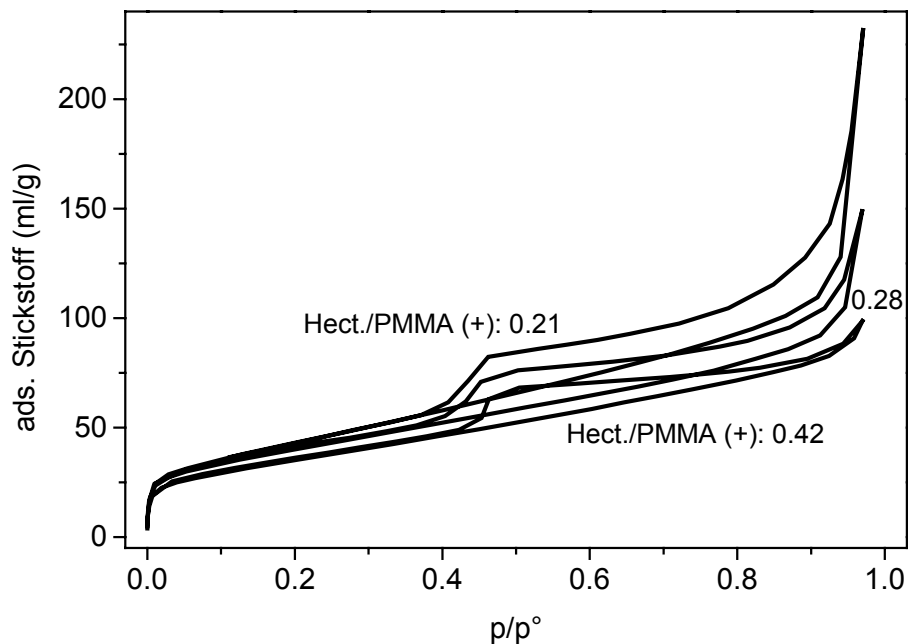


Abb. 9.3: Stickstoffadsorptionsisothermen von kalziniertem Hybridmaterial aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA Latex (350 nm) Hectorit-PMMA-Massenverhältnis von oben nach unten ansteigend

#### 9.4 Kalzinierte Hybridmaterialien mit negativem PMMA-Latex

Die kalzinierten Hybridmaterialien aus negativem Latex zeigen erst ab einem Hectorit-PMMA-Massenverhältnis von 0.33 eine nennenswerte Hysterese. Geringere Hectoritgehalte können wie beim positiv geladene Latex nicht genügend parallel orientierte Bereiche erzeugen, um beim Durchlaufen der Desorption Stickstoff zwischen den Lamellen zurückzuhalten. Die BET-Oberflächen sind bei geringer Tonmineralkonzentration vergleichbar mit denen der aus positivem PMMA-Latex hergestellten Proben, sinken bei hoher Konzentration aber nicht

ganz so weit ab. Die Mikroporenvolumina liegen beim negativen Latex etwas höher (Tab. 9.3 und 9.4).

Tab. 9.4: Stickstoffadsorptionsmessungen der kalzinierten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und negativem PMMA-Latex (350 nm)

Hect./PMMA+	S <sub>BET, Ads.</sub>	S <sub>BET, Des.</sub>	V <sub>Schlitz</sub>	S <sub>t-plot, Ads.</sub>	V <sub>Mikro, Ads.</sub>	S <sub>t-plot, Des.</sub>	V <sub>Mikro, Des.</sub>
0.16	178.2	184.5	398.0	82.5	26.7	86.6	27.8
0.21	186.6	180.4	489.3	101.5	24.8	120.4	23.1
0.27	173.2	172.1	474.3	84.2	23.9	81.5	23.4
0.33	153.8	156.3	255.0	77.7	22.5	72.6	24.6
0.42	149.4	152.5	182.6	59.5	25.5	71.9	23.5

## 9.5 Diskussion

Die getrockneten Hectorit-PMMA-Hybridmaterialien weisen mit steigendem Tonmineralgehalt größere spezifische Oberflächen und Mikroporenvolumina auf. Analog dazu treten Hysteresen mit zunehmenden Flächen in Erscheinung. Dieses steigende Rückhaltevermögen für Stickstoff während der Desorption ist deutlicher beim negativen Latex ausgeprägt. Mit positiv geladenem Latex werden höhere BET-Oberflächen erzeugt, die t-plot Analyse ergibt ein größeres Mikroporenvolumen und eine größere spezifische Oberfläche.

Während der Herstellung der Hybridmaterialien durch gleichzeitiges Zutropfen der Dispersionen des synthetischen Hectorits und der Latexteilchen treten gleichmäßig geringe Konzentrationen beider Partner miteinander in Kontakt. Tragen die Latexpartikel eine positive Ladung, koagulieren diese mit den negativ geladenen Hectoritlamellen und werden durch Zusammenballung von weiter zutropfendem Material weitestgehend abgetrennt. So kann sich ein Heterokoagulat bilden, in dem die Hectoritlamellen je nach Latexgehalt deutlich voneinander getrennt sind. Es können sich dabei Bänderstrukturen mit eingelagerten Latexpartikeln oder von Plättchen umhüllte Latexpartikel, die sich analog einer hochkonzentrierten feststoffstabilisierten Dispersion anordnen, bilden. Nach der Trocknung erhält man ein poröses, für Stickstoff zugängliches Hybridmaterial.

Sind die Latexteilchen negativ geladen, koexistieren beide Dispersionen während des Mischungsprozesses und erzeugen beim Trocknen ein Hybridmaterial mit ebenfalls guter Verteilung. Dennoch scheinen parallel orientierte Bereiche des Hectorits vorzuliegen, in die der Stickstoff während der Mehrschichtadsorption nicht eindringen kann. Eventuell ist die Quellung durch Stickstoff im oberen  $p/p^0$ -Bereich durch umgebende Latexteilchen behindert.

Die Kalzinierung der Hybridmaterialien bewirkt eine Verbrennung der Latexteilchen unter partiellem Anschmelzen der Polymerbereiche. Die Hectoritlamellen werden zum einen durch austretende Verbrennungsgase, zum anderen durch quer angeordnete kleinere Partikel an der Stapelbildung gehindert. Dementsprechend liegen bei hoher Latexkonzentration keine parallel orientierten Bereiche vor, was durch die fehlende Hysterese deutlich wird. Ist die Zahl der Lamellen genügend groß, können sich zunehmend parallel orientierte Schichtstapel anordnen. Hier kann Stickstoff im höheren  $p/p^{\circ}$ -Bereich eindringen und bei der Desorption die Hystereseerscheinung hervorrufen. Daher werden bei geringem Hectoritmassenanteil im Hybridmaterial nach dem Kalzinieren große spezifische Oberflächen erzeugt, während ein steigender Gehalt die Stapelbildung ermöglicht und im Produkt eine geringere spezifische Oberfläche zur Verfügung steht.

## 9.6 Adsorption von Alkoholen

Die Adsorption von Ethanol, n-Propanol und 2-Propanol auf den aus positivem Latex hergestellten Materialien deckt sich weitestgehend mit den Ergebnissen der spezifischen Oberfläche des Adsorptionszweigs aus der t-plot Analyse (Abb. 9.4). Ethanol wird in größter Menge adsorbiert, beide Propanole in geringerer Menge, wobei die Werte für 2-Propanol etwas höher liegen.

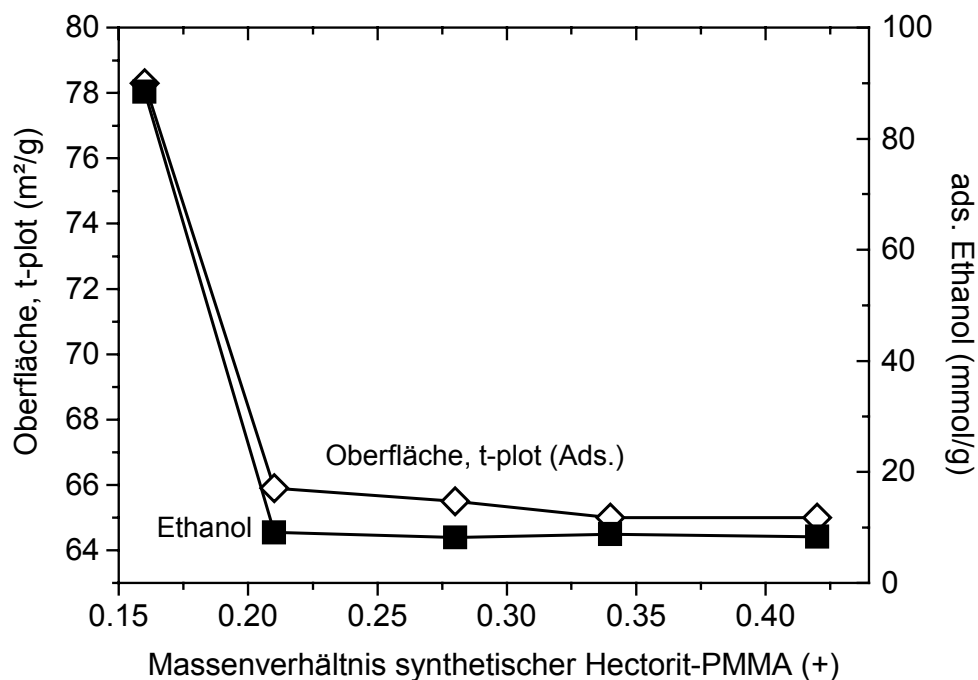


Abb. 9.4: Adsorbierte Menge Ethanol (■) auf kalzinierten Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und positivem PMMA-Latex und t-plot Oberfläche (◇)

Die BET-Oberflächen liegen im Bereich oberhalb eines Hectorit-PMMA-Massenverhältnisses von 0.21 über den Alkoholadsorptionskurven und sind durch das Auftreten von Mikroporen verfälscht. Besonders auffällig ist dabei die sehr große Menge adsorbierten Ethanol der Probe mit Verhältnis 0.16. Die Stickstoffadsorptionsisothermen des getrockneten (Abb. 9.1) und des kalzinierten Hybridmaterials mit dem Verhältnis von 0.16 weisen als einzige der Reihe keine Hysterese auf. Die Lamellenoberflächen sollten also weitestgehend für Stickstoff und für Ethanol zugänglich sein. Das große Schlitzporenvolumen dieser Probe stellt sich als Artefakt dar (Tab. 9.3). Steigender Hectoritgehalt erzeugt zunehmend laminierte Bereiche, die im unteren Druckbereich für Stickstoff und für Ethanol generell nicht erreichbar sind. Demnach sollte die Länge und Form der Alkylkette Einfluss auf die adsorbierte Menge haben, der längere unpolare Rest beeinträchtigt zumindest die Ausbildung weiterer Schichten auf der Adsorbensoberfläche. Ab dem Auftreten der Hysterese (Hectorit-PMMA-Verhältnis 0.21, Abb. 9.1) ändert sich die adsorbierte Menge nicht mehr. Das Minimum der spezifischen Oberfläche ist erreicht, größere Hectoritmengen würden sich beim Erzeugen des Hybridmaterials weiterhin laminar anordnen und keinen weiteren Beitrag zur spezifischen Oberfläche liefern.

Die mit negativem Latex erzeugten Proben adsorbieren parallel zu ihrer BET-Oberfläche (Abb. 9.5). Auch die spezifische Oberfläche aus der t-plot Analyse zeigt diesen Gang. Ethanol wird wieder in größter Menge adsorbiert, 2-Propanol etwas geringer, n-Propanol dagegen nur in geringem Maße.

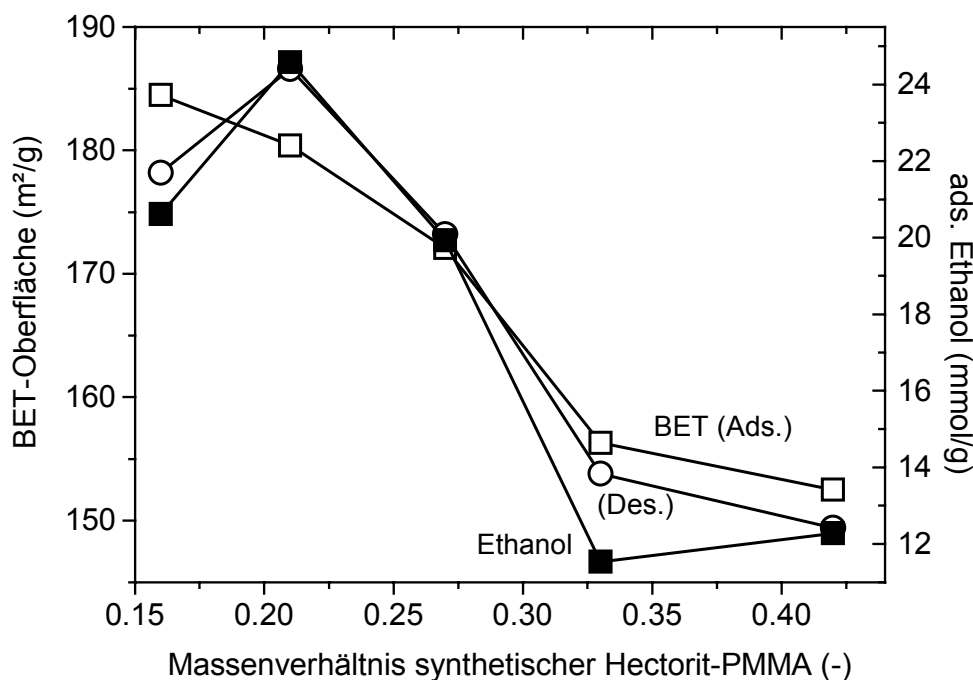


Abb. 9.5: Adsorbierte Menge Ethanol (■) auf kalzinierten Hybridmaterialien aus Hectorit und negativem PMMA-Latex und BET-Oberfläche (Ads.: ○, Des.: □)



Das dennoch vorhandene Mikroporenvolumen liegt also in einer anderen Form vor als bei den aus positivem Latex hergestellten Materialien. Die adsorbierte Menge aller Alkohole bleibt zumeist oberhalb der Proben mit positivem Latex, was auch den etwas größeren spezifischen Oberflächen der negativen Materialien entspricht. Die negativ geladenen Oberflächengruppen der Latexpartikel könnten auch beim Kalzinieren einen abstoßenden Effekt erzeugt haben, der die Stapelbildung der Lamellen verhindert hat. Die erst bei hoher Konzentration synthetischen Hectorits auftretende Hysterese (Massenverhältnis 0.33) belegt dies. Bei den adsorbierten Mengen Alkohol fällt auf, dass ab Erscheinen dieser Hysterese eine nahezu gleichbleibende Menge adsorbiert wird (Abb. 9.5). Hier dürfte analog zum positiven Latex das Minimum der spezifischen Oberfläche dieser Methode liegen.

### 9.7 Diskussion

Unter Verwendung von Dispersionen negativ geladener Latexteilchen lassen sich wie beim Montmorillonit veränderte spezifische Oberflächen und Porenvolumina erzeugen. Gezielte Eigenschaften sind dagegen unter Verwendung von positivem Latex besser einstellbar. Die Adsorption von Alkoholen läuft konform mit der BET- und der t-plot Oberfläche, die Zugänglichkeit der Hectoritlamellen ist demnach verändert worden.

Bei der Verwendung von positivem Latex spielen die Mikroporen keine Rolle, bei negativem scheinen sie zusätzlich zur Adsorption beizutragen. Die protonierten Ammoniumgruppen der Latexpartikel könnten bei der Kalzinierung, um als Ammoniak zu entweichen, das Proton abgeben und so die Schichtladung reduziert haben. Die bitrigonalen Hohlräume sind durch die Stickstoffadsorption immer noch als Mikroporen detektierbar, für die Adsorption von Alkoholen spielen sie jedoch keine Rolle mehr.

Die unterschiedliche Ladung der eingesetzten Latices bewirkt eine Veränderung des Mikroporenvolumens und eine Veränderung in der adsorbierten Alkoholmenge. Die Schichtladung wird beim Hectorit durch Austausch von  $Mg^{2+}$ - durch  $Li^{+}$ -Ionen in der Oktaederschicht hervorgerufen. Die Affinität von Stickstoff und Alkoholen zu Aluminium im Montmorillonit ist sicher eine andere als zu Magnesium im Hectorit. Wahrscheinlich spielt die Adsorption auf der äußeren Oberfläche bei den Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latex eine größere Rolle.

## 10 Zusammenfassung

Montmorillonitlamellen können durch die Vorbehandlung bedingt in verschiedenen Anordnungen vorliegen. Beim Lufttrocknen entsteht eine dichte Packung mit einer gewissen Parallelorientierung, die äußeren Lamellen schließen das dichtgepackte innere Gefüge ab. Durch Sprüh- oder Gefriertrocknung kann eine lockerere Anordnung der Kristallite erreicht werden.

Es wurde gezeigt, dass die Porosität stark von der Art der Vorbehandlung abhängt und dabei verschiedene Arten von Stickstoffadsorptionsisothermen auftreten. Isothermen mit ausgeprägter H3 Hysterese deuten auf parallel orientierte Bereiche der Montmorillonitlamellen hin, in die Stickstoff in Mehrschichtadsorption eindringen kann. Im Verlauf der Desorption schließen die Ränder das eingelagerte Adsorptiv ein. Er kann bei einer Zustandsänderung beim Überschreiten der flüssig-gasförmig Grenze im Zustandsdiagramm unter Strukturveränderung entweichen. Die genaue Lage des Hystereseschlusses gibt Hinweise auf die Stärke der Rückhaltekraft für Stickstoff. Diese Kraft sollte texturbedingt sein.

Sprühgetrockneter synthetischer Hectorit zeigt ähnliches Verhalten in noch ausgeprägterer Weise mit einer Hystereseform vom Typ H2. Das poröse Gerüst und die Lamellenzwischenräume werden im Laufe der Mehrschichtadsorption kontinuierlich mit Stickstoff aufgefüllt, der während der Desorption vollständig bis zum kritischen  $p/p^\circ$ -Verhältnis zurückgehalten wird. Gefriergetrockneter synthetischer Hectorit zeigt wie der Montmorillonit keine Hysterese.

Aufeinander folgende Adsorptions- und Desorptionsmessungen verändern die BET-Oberfläche, das Mikroporenvolumen und die Hysterese.

Die Kalzinierung von Bentoniten und Montmorilloniten erhöht das Schlitzporenvolumen mit zunehmender Kalzinierungstemperatur. Bereits die Abgabe von physikalisch gebundenem Zwischenschichtwasser bringt die Anordnung der Lamellen durcheinander (Bala et al., 2000). Sedimentationsexperimente und pH-Wert-Änderungen lassen auf die Abgabe von Aluminiumspezies aus der Oktaederschicht durch Kalzinierung schließen. Die ungleichmäßig abgebröckelten Schichten (frayed edges) sollten sowohl Eingänge für die zwischen die Schichten eindringenden Stickstoffmoleküle schaffen oder aber diese bis zu einer bestimmten, temperaturabhängigen Weite in die entkernten, an den Rändern aus Tetraederschichtresten bestehenden Lamellen wandern lassen können. In beiden Fällen wird der Stickstoff durch Anlegen eines Vakuums eingeschlossen und erst am kritischen  $p/p^\circ$ -Verhältnis desorbiert werden. Beide Vorgänge könnten auch gleichzeitig ablaufen und sich gegenseitig verstärken. SANS-, Quecksilberporositätsmessungen, sowie Teilchengrößenbestimmung durch Sedimen-

tation haben gezeigt, dass mit zunehmender Temperatur die Stapelhöhe der Montmorillonitkristallite steigt.

Die parallelorientierten Bereiche von Calciumbentoniten (M47, M48 und M50) können nicht in dem Maße von Stickstoff durchdrungen werden wie die der Natriumbentonite. Calciumionen halten die Montmorillonitschichten der Bentonite stärker zusammen und verhindern das Eindringen während der Mehrschichtadsorption. Die Natriumbentonite und in besonders starkem Maße die Natriummontmorillonite zeigen nach der Kalzinierung deutlich größere Hysteresen. Mit einsetzender Strukturwasserabgabe oberhalb von 550 °C treten Sintervorgänge auf und Stickstoff kann nicht mehr zwischen die Schichten dringen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Adsorption von Essigsäure und Alkoholen (Ethanol, n-, i-Propanol und tert-Butanol) parallel der Änderung des Mikroporenvolumens mit der Kalzinierungstemperatur verläuft. Ethanol wird in größter Menge, gefolgt von Essigsäure, n-, i-Propanol und tert-Butanol adsorbiert. Der Gang des Schlitzporenvolumens und der t-plot Oberfläche mit der Kalzinierungstemperatur weisen keine Übereinstimmung mit den adsorbierten Mengen auf.

Die bitrigonalen Hohlräume der Kristallitoberflächen stellen je nach Belegungsgrad und Typ der Gegenionen Zentren mit verschiedenen Adsorptionsenergien dar, die mit dem Quadrupolmoment der Stickstoffmoleküle interagieren. Michot und Villieras (2001) haben der Bestimmung der BET-Oberfläche und dem Mikroporenvolumen durch Stickstoffadsorption (Rutherford et al., 1997; Altin et al., 1999; Lee et al., 1999) widersprochen und durch hochauflösende Gasadsorptionsmessungen mit Argon und Stickstoff die Belegung von Adsorptionszentren unterschiedlicher Energie gezeigt. Freie bitrigonale Hohlräume werden als Hochenergieadsorptionszentren zuerst belegt, mit Natrium- oder Calciumionen besetzte erst später im Laufe der Gasadsorption. Hochenergieadsorptionszentren wurden bei verschiedenen Tonmineralen gefunden (Bardot et al., 1998; Eypert-Blaison et al., 2002). Das ermittelte Mikroporenvolumen entspricht also der Menge des auf Hochenergiezentren adsorbierten Stickstoffs. Herkömmliche Auswertungen von Gasadsorptionsisothermen können so zu falschen Aussagen über Mikroporen und BET-Oberflächen führen.

Die Anordnung der Montmorillonitlamellen konnte durch Zusatz von harten, mittelharten und weichen, negativ und positiv geladenen Latexpartikeln gezielt verändert werden. Bei der Kalzinierung wurde das organische Material weitgehend herausgebrannt. Da Emulgatoren stören, wurden elektrostatisch stabilisierte, durch tensidfreie Emulsionspolymerisation hergestellte Latices eingesetzt.

Die Koagulation mit positivem Latex führte zu vermehrt auftretenden parallel orientierten Bereichen, die nach der Kalzinierung bei einigen Proben extrem große Hysteresen hervorriefen.

Trocknung und Kalzinierung der Montmorillonitdispersionen mit negativ geladenen Latexdispersionen erzeugte Materialien mit geringerer Parallelorientierung und Hystereseerscheinung. Die in Dispersion auftretenden Bänderstrukturen sollten im kalzinierten Zustand weiterhin vorhanden sein und weniger parallele Bereiche zur Stickstoffeinlagerung anbieten.

Mit den beschriebenen Methoden wurden Materialien mit BET-Oberflächen von bis zu 200 m<sup>2</sup>/g erhalten, das Mikroporenvolumen war mit zunehmender spezifischer Oberfläche der Montmorillonitlamellen gegenüber dem eingesetzten Montmorillonit z. T. stark erhöht. Die bitrigonalen Hohlräume auf den Oberflächen der Silicatschichten stellen Hochenergieadsorptionszentren dar. Durch eine mehr unregelmäßige Anordnung der Lamellen sind größere Bereiche der Oberflächen und somit bitrigonale Hohlräume für die Gasadsorption zugänglich. Zusätzlich erreicht Stickstoff einige dieser Hohlräume auch beim Eindringen zwischen die Schichten.

Durch Einsatz von Latex konnte die Anordnung des Montmorillonits von einer weitgehenden Parallelorientierung der Lamellen und daraus resultierender ausgeprägter H<sub>3</sub>-Hysterese durch Variation im Massenverhältnis in eine ungeordnetere Verteilung überführt werden. Die H<sub>3</sub> Hysterese wurde mit abnehmender Parallelorientierung kleiner und verschwand letztlich ganz. Weiter zunehmende Unordnung der Lamellen führte dann zu einer für undefinierte Schlitzporensysteme typischen Hysterese ohne signifikanten Kurvenschluss beim kritischem  $p/p^\circ$ -Verhältnis.

Bei diesen Materialien ist ganz deutlich die starke Abhängigkeit der Isothermenform und der Hysterese von der Anordnung der Lamellen zu erkennen. Der Übergang der H<sub>3</sub> Hysterese in die sich langsam an den Adsorptionsast anschmiegende Desorptionskurve oberhalb  $p/p^\circ = 0,42$  beschreibt die zunehmende Delaminierung und statistischere Anordnung der Montmorillonitlamellen.

Die Adsorption von Alkoholen auf den kalzinierten Hybridmaterialien führte analog zu den größeren BET-Oberflächen und Mikroporenvolumen zu deutlich größeren adsorbierten Mengen als bei den kalzinierten Tonen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Porosität von Tonmineralen ist die Verwendung von Farbrüßen mit z. T. wesentlich kleineren Primärteilchengrößen als die der Latexpartikel. Die kalzinierten Hybridmaterialien zeigten je nach verbleibendem Rußgehalt

unterschiedliche spezifische Oberflächen und Hysteresen. Die BET-Oberflächen lagen mit Werten von maximal 100 m<sup>2</sup>/g deutlich unterhalb der mit Latices erhaltenen Werte.

Besonders deutlich zeigt sich eine Abhängigkeit der Hystereseffläche, d. h. der zwischen den Montmorillonitlamellen zurückgehaltenen Stickstoffmenge, von der Gleichgewichtszeit der Gasadsorptionsmessung. Je mehr Zeit die Stickstoffmoleküle hatten, zwischen die Schichten zu wandern, desto größer war auch die festgehaltene Menge, und die Hystereseffläche wurde größer. Diese Beispiele zeigen ganz deutlich die Schwierigkeit, den Endpunkt des Adsorptionszweiges zu bestimmen, bzw. den Beginn der Hysterese bei der Desorption zu erkennen.

Hybridmaterialien aus synthetischem Hectorit und Latices zeigten in getrocknetem Zustand mit zunehmendem Tonmineralgehalt steigende, in kalziniertem sinkende BET-Oberflächen. Je besser die Hectoritlamellen in der Latexmatrix verteilt waren, desto poröser war das erhaltene Produkt. Die BET-Oberflächen nahmen bei den kalzinierten Hybridmaterialien gegenüber dem reinen synthetischen Hectorit ab, doch stieg das Schlitzporenvolumen und damit die Zugänglichkeit der parallelen Bereiche an. Die Adsorption von Alkoholen lief eher konform mit der BET- bzw. der t-plot Oberfläche.

### *Hauptaussagen*

1. Stickstoffadsorptionsmessungen an Tonmineralen sind in starkem Maße abhängig von der Vorbehandlung.
2. Die Textur des Montmorillonits ist labil und sehr leicht zu verändern. Schon durch Stickstoffadsorptions- und Desorptionsmessungen können Veränderungen in der Lamellenanordnung auftreten.
3. Stickstoff wandert bei Adsorptionsmessungen in die Tonminerallamellen und dringt in gewissem Maße auch in die Schichtzwischenräume ein. Der Effekt ist abhängig von der Schichtladung und den Gegenionen. Die auftretenden Hysteresen sind kein Zeichen für Poren, sondern resultieren aus dem in den Lamellen und zwischen den Schichten zurückgehaltenem Stickstoff. Der Hystereseschluss tritt durch Erreichen eines kritischen  $p/p^\circ$  Verhältnisses auf, an dem der quasiflüssige Stickstoff in den gasförmigen Zustand übergeht.

4. Die Menge des zwischen den Montmorillonitschichten eingelagerten Stickstoffs ist stark abhängig von der Gleichgewichtszeit der Adsorptionsmessung. Die Hysterese kann in Form und Fläche variieren.
5. Die in den Gasadsorptionsmessungen in Erscheinung tretenden Adsorptionsstellen sind neben echten Mikroporen die nicht mit Gegenionen gefüllten bitrigonalen Hohlräume als Hochenergieadsorptionszentren.
6. Die Montmorillonitlamellen können durch Verwendung von Latices weitestgehend delaminiert und in eine Struktur mit großem Porenvolumen überführt werden. Erreichbar ist eine maximale BET-Oberfläche von etwa 200 m<sup>2</sup>/g. Die Stickstoffadsorptionsisotherme der Hybridmaterialien wandelt sich mit geringer werdendem Montmorillonitanteil nach der Kalzinierung von einer typischen IIb Form mit H3 Hysterese unter Durchlaufen vollständiger Reversibilität in eine durch die ungeordneten Plättchen hervorgerufene und durch Netzwerkfiltereffekte bewirkte Hysterese um.



## 10 Literatur

- Alfredsson V, Keung M, Monnier A, Stucky GD, Unger KK, Schüth F (1994) High-resolution Transmission Electron Microscopy of Mesoporous MCM-41 Type Materials. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 921-922.
- Altin O, Ozbelge HO, Dogu T (1999) Effect of pH in an aqueous medium on the surface area, pore size distribution, density and porosity of montmorillonite. *J. Coll. Int. Sci.* **217** 19-27.
- Bala P, Samantaray BK, Srivastava SK, Haeuseler H (2000) Microstructural parameters and layer disorder accompanying dehydration transformation in Na-montmorillonite. *Z. Kristallogr.* **215** 235-239.
- Bardot F, Villieras F, Michot LJ, Francois M, Gerard G, Cases JM (1998) High resolution gas adsorption study on illites permuted with various cations: assessment of surface energetic properties. *J. Dispersion Science and Technology* **19** 739-759.
- Barrett EP, Joyner LG Halenda PH (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I: Computations of nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* **73** 373-380.
- Ben Rhaiem H, Pons CH, Tessier D (1987) Factors affecting the microstructure of smectites: role of cation and history of applied stresses. *Proceedings of the International clay conference, Denver, 1985* (Schulz LG, van Olphen H, Mumpton FA, eds.) The Clay Minerals Society, Bloomington, Indiana 292-297.
- Ben Rhaiem H, Tessier D, Pons CH, Ben Haj Amara (1998) Evolution of the microstructure of interstratified Ca-saturated clays during dehydration: SAXS and HRTEM analysis. *Clay Minerals* **33** 619-628.
- Berger F, Dekany I, Beneke K, Lagaly G (1997) Selective liquid sorption and wetting of pillared montmorillonites. *Clay Minerals* **32** 331-339
- Bojemüller E (1998) *Aggregation und Porosität kalzinierter Bentonite*. Diplomarbeit, Universität Kiel
- Bojemüller E, Knöchel A, Lagaly G, Pranzas PK (1999) Porosity of coagulated montmorillonite: In: *Experimental Reports SANS-1 1999*. Eds: Willumeit E, Haramus V GKSS 37-39.
- Bojemüller E, Lagaly G (2000) Porosity and nitrogen adsorption properties of calcined bentonite and montmorillonite. In: *Applied Mineralogy* Hrsg: Rammlmair D, Mederer J, Oberthür Th, Heimann RB, Pentinghaus H **Vol. 2** A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, 731-734.
- Bojemüller E, Nennemann A, Lagaly G (2001) Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites. *Applied Clay Science* **18** 277-284.
- Branton PJ, Hall PG, Sing KSW, Reichert H, Schüth F, Unger KK (1994) Physisorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** 2965-2967.



Brindley GW, Brown G eds. (1980) Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Soc. Monograph* **5** 170-174.

Broekhoff JCP, van Beek WP (1979) Scanning studies on capillary condensation and evaporation of nitrogen. Part 2. Analysis of ascending and descending scanning curves within B-Type Hysteresis loops. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75** 42-55.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E, (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.* **60** 309-319.

Brunauer S, Deming LS, Deming WS, Teller E (1940) On a theorie of the van der Waals adsorption of gases. *J. Amer. Chem. Soc.* **62** 1723-1732.

Brunauer S (1945) *The Adsorption of gases and Vapours*. Oxford University Press, Oxford.

Cebula DJ, Thomas RK, Middleton S, Ottewill RH, White JW (1979) Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays and Clay Minerals* **27** 39-52.

Dagani R (1997) Smart gels: Unusual properties point to varied applications: *Chem. Engineering News* **9** 26-33.

De Boer JH (1958) In: *The Structure and Properties of Porous Materials*. (Everett DH, Stone FS eds.) Butterworth, London 154.

Everett DH (1972) Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units; Appendix 2; Definitions, Terminology and symbols in colloid and surface chemistry, part 1. *Pure and Applied Chemistry* **21**, No.1, 578-638.

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

Ewald W (1995) *Die Zugänglichkeit von Schichtzwischenräumen bei der Gasadsorption*. Dissertation, Universität Kiel.

Eypert-Blaison C, Villieras F, Michot LJ, Pelletier M, Humbert B, Ghanbaja J, Yvon J (2002) Surface heterogeneity of kanemite, magadiit and kenyaite: a high resolution gas adsorption study. *Clay Minerals* **37** 531-542.

Faisander K, Pons CH, Tchoubar D, Thomas F (1998) Structural organisation of Na- and K-montmorillonite suspensions in response to osmotic and thermal stresses. *Clays and Clay Minerals Vol. 46*, **6** 636-648.

Findenegg GH, Groß S, Michalski Th (1994) In: *Characterisation of Porous Solids III* (Rouquerol J, Rodriguez-Reinoso F, Sing KSW, Unger KK eds.) Elsevier Science BV, Amsterdam, 71.

Findenegg GH, Groß S (1997) Pore condensation in novel highly ordered mesoporous silica. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101** **11** 1726-1730.

Gil A, Montes M (1994) Analysis of the microporosity in pillared clays. *Langmuir* **10** 291-297.

- Gregg SJ, Sing KSW (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London
- Hunter RJ (1987) *Foundations of colloid science I*, Oxford University Press, New York
- Innes WB (1957) Use of a parallel plate model in calculation of pore size distribution. *Anal. Chem.* **29** 1069-1073.
- Kloppenburg S (1997) *Kolloidchemische Steuerung der Porosität aggregierter Tonminerale*. Dissertation, Universität Kiel.
- Kokotailo GT, Lawton SL, Olson DH, Meier WM (1978) Structure of a synthetic zeolite ZSM-5. *Nature* **272** 437-438.
- Kruse HH, Lagaly G (1988) Automatische Apparatur zur volumetrischen Gasadsorptionsmessung. *GIT Fachz. Lab.* **32** 1096-1100.
- Lagaly G (1986) In: *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemengen*. Hrsg: Kulike WM, Hüthig und Wepf, Basel, Heidelberg, New York 147-185.
- Lagaly G, Köster HM (1993a) Tone und Tonminerale: In: *Tonminerale und Tone*. Hrsg: Jasmund K, Lagaly G, Steinkopff Verlag, Darmstadt 1-32.
- Lagaly G, Köster HM (1993b) Reaktionen der Tonminerale: In: *Tonminerale und Tone*. Hrsg: Jasmund K, Lagaly G, Steinkopff Verlag, Darmstadt 89-167.
- Lagaly G, Schulz O, Ziemehl R (1997) *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff, Darmstadt
- Larsson N, Siffert B (1983) Formation of lysozyme-containing crystals of montmorillonite. *J. Coll. Int. Sci.* **93** No. 2, 424-431.
- Lee JF, Lee CK, Juang LC (1999) Size effect of exchange cation on the pore structure and surface fractality of montmorillonite. *J. Coll. Int. Sci.* **217** 127-176.
- Lecloux A, Pirard JP (1979) The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture of solids. *J. Coll. Int. Sci.* **70** 265-281.
- Lippens BC, de Boer JH (1965) Studies on pore systems in catalysts. *J. Catal.* **4** 319-323.
- Mielke M (1999) *Beeinflusst die Oberflächenladung die Hydrophobie kolloidaler Polymerer?* Dissertation, Universität Kiel.
- Murray KL, Seaton NA, Day MA (1998) Analysis of the spatial variation of the pore network coordination number of porous solids using nitrogen sorption measurements. *Langmuir* **14** 4953-4954.
- Nakazawa H, Yamada H, Fujita T, Ito Y (1987) Texture control of clay-aerogel through the crystallisation process of ice. *Clay Science* **6** 269-276.

Naono H, Hakuman M, Shiono T (1997) Analysis of nitrogen adsorption isotherms for a series of porous silicas with uniform and cylindrical pores: a new method of calculating pore size distribution of pore radius 1-2 nm. *J. Coll. Int. Sci.* **186** 360-368.

Neuhäusler U (1999) *Soft X-ray spectromicroscopy on hydrated colloidal and environmental science samples*. Dissertation, Universität Göttingen.

v. Olphen H (1969) Determination of surface areas of clays-evaluation of methods. IUPAC, *Proceedings of the Int. Symp., Bristol*, Butterworth, London 255-271.

Pelton RH, Wu X, Mc Phee W, Tam KC (1995) *The separation and characterisation of polyNIPAM Latexes*. Goodwin JW, Buscall R eds. Colloidal Polymer Particles, Academic Press, London 81-99.

Permien T und Lagaly G (1994) The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds: II. Flow behaviour of Wyoming bentonite in water-alcohol. *Clay Minerals* **29** 761-766.

Puppe L (1984) Zeolithe - Eigenschaften und technische Anwendungen. *Chem. Uns. Zeit* **20** 117-127.

Remy MJ, Vieira Coelho AC, Poncelet G (1996) Surface area and microporosity of 1.8 nm pillared clays from the nitrogen adsorption isotherm. *Microporous Materials* **7** 287-297.

Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge CW, Everett DH, Haynes JH, Pernicone N, Ramsay JDF, Sing KSW and Unger KK (1994) Recommendations for the characterisation of porous solids. *Pure and applied Chemistry* **66** 1739-1757

Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K (1999) *Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications*. Academic Press, London

Rutherford DW, Chiou CT, Eberl D (1997) Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **45** 543-534.

Thommes R, Köhn R, Fröba M (2000) Sorption and pore condensation behaviour of nitrogen, argon, krypton in mesoporous MCM-48 materials. *Vortrag, X. POROTEC-workshop*. Bad Soden.

Touret O, Pons CH, Tessier D, Tardy Y (1990) Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturees  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau. *Clay Minerals* **25** 217-233.

Saam WF, Cole MW (1975) Excitations and thermodynamics for liquid-helium films *Phys. Rev. B* **11** 3 1086-1105.

Schild HG, Muthukumar M, Tirell DA (1991) Cononsolvency in mixed aqueous solutions of poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules* **24** 948-952

Schreiber A, Ketelsen I, Findenegg GH (2001) Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 1185-1195.

- Schüth F, Schmidt W (2002) Advanced materials progress report on microporous and mesoporous materials. *Adv. Mater.* **14** No. 9 629-638.
- Siffert B, Espinasse P (1980) Adsorption of diacids and sodium polyacrylate onto montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* **24** 381-387.
- Sing, KSW (1982) Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and applied Chemistry* **54** 2201-2218.
- Sing, KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquerol J, Siemieniowska T (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure and applied Chemistry* **57** 603.
- Sing, KSW (2000) Description and classification of pore structures. *Plenary lecture, X. POROTEC-workshop* Bad Soden.
- Stul MS (1985) The porosity of deferrated montmorillonites: Ethanol and methylbromide sorption. *Clay Minerals* **20** 301-313.
- Szanto F, Varkonyi B (1963) Über das Sedimentvolumen von Montmorillonit-Suspensionen. *I. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **191** Bd. 2, 123-130.
- Thomas J Jr, Bohor BF (1968) Surface area of montmorillonite from the dynamic sorption of nitrogen and carbon dioxide. *Clays and Clay Minerals* **16** 83-91.
- Thommes R, Köhn R, Fröba M (2000) Sorption and pore condensation behaviour of nitrogen, argon and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials. *J. Phys. Chem. B* **104** 7932.
- Weiss A (1962) Neuere Untersuchungen über die Struktur thixotroper Gele. *Rheologica Acta* Band 2, Heft 4, 292-304.
- Winnik FM, Ringsdorf H, Venzmer J (1990) Methanol-Water as a co- nonsolvent system for poly(N-isopropylacrylamide). *Macromolecules* **23** 2415-2416
- Zabat M, Vayer-Besancon M, Harba R, Bonnamy S, van Damme H (1997) Surface topography and mechanical properties of smectite films. *Progr. Colloid Polym. Sci.* **105** 96-102.
- Zhu HY, Maes N, Molinard A, Vansant EF (1994) Determination of the micropore size distribution in pillared clays by gas adsorption. *Microporous Materials* **3** 235-243.

