

---

# **Optimierung der Oberflächenmodifikation für Schichtsilicat-Polymer-Nanocomposite der zweiten Generation**

---

## **DISSERTATION**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
im Fach Chemie  
an der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Bettina Chwalka**  
geboren in Pegnitz

Rohrbach 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Dezember 2010 in Bayreuth am Lehrstuhl Anorganische Chemie I unter Betreuung von Herrn Professor Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 04.05.2015

Zulassung durch die Promotionskommission: 27.05.2015

Wissenschaftliches Kolloquium: 11.02.2016

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stefan Schuster

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Erstgutachter)

Prof. Dr. Peter Strohriegel (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Rhett Kempe (Vorsitz)

Juniorprof. Dr. Markus Retsch

Mein aufrichtiger Dank gilt

**Prof. Dr. Josef Breu**

für die Überlassung des interessanten und abwechslungsreichen Themas und die stets freundliche und wohlwollende Betreuung und Unterstützung während der Synthesearbeiten und der Auswertung und Diskussion der Ergebnisse.

Des Weiteren möchte ich mich besonders herzlich bei **Prof. Dr. Axel Müller** für zahlreiche Diskussionen und die Bereitstellung der Messgeräte am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II und bei **Dr. Stephan Weiss** für die Hilfe bei den Messungen und die Synthese des polykationischen ATRP-Starters bedanken. Ohne diese Kooperation wäre vorliegende Dissertation nicht möglich gewesen.

Bei **Prof. Dr.-Ing. Volker Altstädt** vom Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, bei **Dr. Peter Gutmann** und **Dipl.-Ing. Rosemarie Gouttefard** möchte ich mich für die interessanten Diskussionen im Rahmen des SFB 840 bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem ehemaligen Laborkollegen **Dr. Mazen Ziadeh** für die sehr gute Zusammenarbeit und die interessanten Gespräche nahe und fernab der Chemie.

Bedanken möchte ich mich zudem bei meinen weiteren ehemaligen Laborkollegen **Dr. Michael Möller**, **Dr. Thomas Lunkenbein**, **Martin Schieder, M.Sc.** und **Dr. Manuela Stirner**. Ihr wart ein tolles Team.

Großer Dank gilt auch allen weiteren Mitarbeitern der AC I für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe jeglicher Art. Besonders möchte ich hierbei **Dr. Wolfgang Milius**, **Bernd Putz**, **Lena Geiling**, **Beate Bojer** und **Dieter Will** erwähnen.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen meinen Freunden und Kommilitonen, durch die das Studium sehr viel angenehmer wurde. Insbesondere möchte ich

**Dr. Peter Thoma, Dipl.-Chem. Michael Schrempf** und **Dipl.-Chem. Tine Schödel** erwähnen. Danke für die Ratschläge und aufmunternden Worte in allen Lebenslagen.

Besonderer Dank gebührt meinen Eltern **Ursula** und **Reinhard Chwalka**, die mir immer Rückhalt geboten und mich sowohl ideell als auch materiell unterstützt haben. Danke auch an meine Schester **Isabelle Chwalka** – wir waren immer ein gutes WG-Team!

Zuletzt möchte ich mich bei meinem Mann **Dr. Andreas Dörnhöfer** bedanken, der mir immer zur Seite stand, mich unterstützt und in schweren Zeiten immer wieder aufgebaut hat. Danke, dass Du meine Launen ertragen hast.

*„Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit  
Kollegen auf dem Flur.“*

Arno Penzias

\*1933



## Abkürzungs- und Formelverzeichnis

Å	Angström
A	Fläche
a	Aspektverhältnis
a	Gitterkonstante
AC I	Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth
AFM	Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope)
ALOX	Aluminiumoxid
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
B	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes (FWHM)
b	Gitterkonstante
BET	Analyseverfahren zur Größenbestimmung von Oberflächen mittel Gasadsorption
BIEM	2-(2-Bromisobutyryloxy)-Ethylmethacrylat
$C_{\infty}$	Charakteristisches Verhältnis
c	Gitterkonstante
CDCl <sub>3</sub>	Deutiertes Chloroform
CRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation
d	Taktoidhöhe oder Durchmesser
d <sub>50</sub>	50 %-Wert der Verteilungsfunktion (Medianwert)
d <sub>90</sub>	90 %-Wert der Verteilungsfunktion
d <sub>001</sub>	Schichtabstand
d <sub>hkl</sub>	Netzebenenabstand
DMAc	N,N-Dimethylacetamid
DMAEMA	2-(Diethylamino)-Ethylmethacrylat
DLVO	Theorie zur Stabilität kolloidaler Systeme
E	Elektrische Feldstärke oder Elastizitätsmodul
E <sub>c</sub>	Elastizitätsmodul des Composites
E <sub>f</sub>	Elastizitätsmodul des Füllstoffs
E <sub>m</sub>	Elastizitätsmodul der Matrix
EBiB	2-Bromisobuttersäureethylester

EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse
ESP	Molekulares elektrostatisches Potential
FBRM	Messung fokussierter Laserrückstreuung (Focused Beam Reflectance Measurement)
FWHM	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes (Full Width at Half Maximum)
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Stunde
HCl	Salzsäure
I	Initiator
IR	Infrarotspektroskopie
K	Konstante
k	Geschwindigkeitskonstante
KOH	Kaliumhydroxid
L	Länge oder laterale Ausdehnung
$l_{\text{Si-Si}}$	Si-Si-Abstand
M	Molare Masse oder Monomer
$M_1$	NMR-Signal-Peak
$M_e$	Verschlaufungsmolekulargewicht
$M_n$	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
$M_p$	Molmasse am Peakhöhepunkt
m	Masse
MC II	Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II der Universität Bayreuth
MF	Microfluidizer
MMA	Methylmethacrylat
$M_n$	Molmasse
MW	Molekulargewicht
$M_w$	Gewichtsmittel der Molmasse
$N_e$	Anzahl der realen Kettenbindungen
$N_v$	Anzahl der virtuellen Kettenbindungen
$\text{NaBH}_4$	Natriumborhydrid
$\text{NaN}_3$	Natriumazid
$\text{NH}_3$	Ammoniak
VIII	

NMe <sub>3</sub>	Trimethylamin
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
OMRP	Organometallic Mediated Radical Polymerization
P	Polymer
p	Druck
p.a.	pro Jahr oder analysenrein
ppm	parts per million
PCL	Polycaprolacton
PDI	Polydispersitätsindex
PDMAEMA	Poly(2-(Diethylamino)-Ethylmethacrylat)
PHEMA	Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)
PLLA	Poly-L-Lactid
PLSN	Polymer-Schichtsilicat-Nanocomposit (Polymer Layered Silicate Nanocomposite)
PMDETA	N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPh <sub>3</sub>	Triphenylphosphin
PS	Polystyrol
PTHF	Polytetrahydrofuran
Q <sub>2/3</sub>	NMR-Signal-Peak
q <sub>3</sub>	Volumendichteverteilung
R	Reaktionsgeschwindigkeit
R <sub>p</sub>	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
REM	Rasterelektronenmikroskop
r.H.	Relative Luftfeuchte (relative Humidity)
RP	Radikalische Polymerisation
RT	Raumtemperatur
SLS	Statische Lichtstreuung (Static Light Scattering)
T	Temperatur
t	Kristallitdicke oder Taktoiddicke
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
U	Umfang
UV-Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
v	Geschwindigkeit
VE	Vollentsalz
vol%	Volumenprozent
wt%	Gewichtsprozent
x	Anteil
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray-Diffraction)
y	Anteil
$\alpha$	Flexibilitätskonstante
$\beta$	Prozentualer Anteil an zweifach verhakten Polymerketten
$\epsilon$	Permittivität
$\epsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$\epsilon_r$	Dielektrizitätszahl
$\zeta$	Zeta-Potential
$\eta$	Dynamische Viskosität
$\Theta$	Braggwinkel
$\lambda$	Wellenlänge
$\xi$	Schichtladung pro Formeleinheit
	Modifiziertes Aspektverhältnis
$\phi_f$	Volumenanteil des Füllstoffs im Composit
$\Psi$	Potential
$\Psi_0$	Nernst-Potential
$\Psi_s$	Stern-Potential

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b> .....	<b>- 1 -</b>
<b>2</b>	<b>Herstellung von Schichtsilicaten mit definiertem Aspektverhältnis und hoher Scherfestigkeit</b> .....	<b>- 7 -</b>
2.1	Übersicht Tone und Tonminerale .....	- 7 -
2.2	Struktureller Aufbau und Klassifizierung .....	- 7 -
2.3	Natürliche und synthetische Schichtsilicate.....	- 10 -
2.4	Synthese von Schichtsilicaten.....	- 12 -
2.5	Quellverhalten des Hectorits .....	- 13 -
2.6	Ergebnisse und Diskussion .....	- 15 -
<b>3</b>	<b>Modifikation der äußeren Oberflächen (Kante und Basal) der Taktoides ..</b>	<b>- 29 -</b>
3.1	Kantenmodifikation.....	- 29 -
3.1.1	Theoretische Grundlagen.....	- 29 -
3.1.2	Ergebnisse und Diskussion .....	- 31 -
3.2	Basalflächenmodifikation.....	- 37 -
3.2.1	Theoretische Grundlagen.....	- 37 -
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion .....	- 42 -
3.2.2.1	Mono-, di- und trikationische Modifikatoren .....	- 42 -
3.2.2.2	Oligomerer, polykationischer Modifikator.....	- 56 -
<b>4</b>	<b>Phasentransfer in ein organisches Lösemittel</b> .....	<b>- 63 -</b>
4.1	Theoretische Grundlagen.....	- 63 -
4.2	Ergebnisse und Diskussion .....	- 64 -
<b>5</b>	<b>„Grafting off“-Polymerisation von der Schichtsilicatoberfläche</b> .....	<b>- 73 -</b>
5.1	Radikalische Polymerisation (RP) und kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP).....	- 73 -
5.2	Polymer-Schichtsilicat-Nanocomposite (PLSN) .....	- 76 -
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	- 79 -
5.3.1	Monokationische Modifikatoren.....	- 79 -

5.3.2	Oligomerer, polykationischer Modifikator .....	- 80 -
5.3.2.1	Polymerisation mit Styrol .....	- 82 -
5.3.2.2	Polymerisation mit MMA .....	- 86 -
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>- 101 -</b>
6.1	Ausgangsmaterialien .....	- 101 -
6.2	Probenpräparation und physikalische/chemische Messungen .....	- 102 -
6.2.1	Pulverdiffraktometrie (XRD) .....	- 102 -
6.2.2	Microfluidizer (MF) .....	- 103 -
6.2.3	Strömungspotential .....	- 103 -
6.2.4	Zetapotential .....	- 103 -
6.2.5	Statische Licht Streuung (SLS).....	- 104 -
6.2.6	Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM) .....	- 104 -
6.2.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	- 104 -
6.2.8	Infrarotspektroskopie (IR) .....	- 105 -
6.2.9	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	- 105 -
6.2.10	UV-Vis-Spektroskopie.....	- 105 -
6.2.11	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .....	- 105 -
6.2.11.1	NMR-Spektroskopie in Lösung .....	- 105 -
6.2.11.2	Festkörper NMR-Spektroskopie.....	- 106 -
6.2.12	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).....	- 106 -
6.3	Präparative Arbeiten .....	- 106 -
6.3.1	Austausch der Zwischenschichtkationen .....	- 106 -
6.3.2	Bestimmung der Adsorptionsisotherme .....	- 107 -
6.3.3	Oberflächenbelegung .....	- 107 -
6.3.3.1	Gefriergetrocknete Proben.....	- 107 -
6.3.3.2	Wässrige Proben .....	- 107 -
6.3.4	ATRP-Modifikatoren .....	- 108 -
6.3.4.1	Monokationische ATRP-Modifikatoren.....	- 108 -
6.3.4.1.1	11'-Bromundecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (1) <sup>[81]</sup> .....	- 108 -

6.3.4.1.2	11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methyl-propionat (2) <sup>[81]</sup> .....	- 108 -
6.3.4.1.3	2'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)ethyl-2-Brompropionat (3).....	- 109 -
6.3.4.1.4	1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (4) <sup>[163]</sup> .....	- 109 -
6.3.4.1.5	1-[(2-Brompropionyloxy)ethyl]-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (5) .....	- 110 -
6.3.4.1.6	1-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)ethyl]-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (6) .....	- 111 -
6.3.4.1.7	N-(2-Hydroxyethyl)-Pyridiniumchlorid (7) <sup>[164]</sup> .....	- 111 -
6.3.4.1.8	N-[(2-Brompropionyloxy)ethyl]-Pyridiniumchlorid (8) .....	- 112 -
6.3.4.1.9	N-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)ethyl]-Pyridiniumchlorid (9) .....	- 112 -
6.3.4.1.10	N-(2-Brompropionyl)-Pyridiniumbromid (10) .....	- 113 -
6.3.4.2	Trikationischer ATRP-Modifikator .....	- 113 -
6.3.4.2.1	2-Hydroxy-1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan (11) <sup>[118]</sup> .....	- 113 -
6.3.4.2.2	2-Hydroxy-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (12) <sup>[118]</sup> .....	- 114 -
6.3.4.2.3	7-(Hydroxymethyl)-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (13) <sup>[118]</sup> .....	- 114 -
6.3.4.2.4	7-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (14) .....	- 115 -
6.3.4.2.5	2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (15) .....	- 115 -
6.3.5	NMP-Modifikatoren.....	- 116 -
6.3.5.1	Monokationische NMP-Modifikatoren .....	- 116 -
6.3.5.1.1	N,N'-Bis(salicyliden)-1,2-Ethylendiaminato-Mangan(III)chlorid (16) <sup>[123;124]</sup> .....	- 116 -
6.3.5.1.2	1-(4'-Chlormethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl (17) <sup>[125]</sup> .....	- 117 -
6.3.5.1.3	1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (18) <sup>[125]</sup> .....	- 117 -
6.3.5.1.4	1-(4'-(2,3-Dimethyl)-N-Methylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (19) .....	- 118 -
6.3.5.1.5	1-(4'-Pyridiniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (20) .....	- 119 -
6.3.5.2	Dikationischer NMP-Modifikator .....	- 119 -

6.3.5.2.1	1,1'-Dimethyl-4,4'-Bipyridinium-Dichlorid (21) .....	- 119 -
6.3.5.2.2	1-(4'-(1-Methyl-4,4'Bipyridinium)-N-Methylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Dihexafluorophosphat (22) .....	- 120 -
6.3.6	Kantenmodifikation .....	- 120 -
6.3.7	Phasentransfer in organisches Lösemittel .....	- 121 -
6.3.8	Polymerisationen .....	- 121 -
6.3.8.1	ATRP mit monokationischem Starter .....	- 121 -
6.3.8.2	ATRP mit polykationischem Starter .....	- 121 -
6.3.8.3	NMP mit monokationischem Starter .....	- 123 -
6.3.9	Ablösen der Polymerketten .....	- 123 -
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>- 125 -</b>
<b>8</b>	<b>Summary and Perspectives .....</b>	<b>- 131 -</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>- 135 -</b>
9.1	Verzeichnisse .....	- 135 -
9.1.1	Literaturverzeichnis .....	- 135 -
9.1.2	Abbildungsverzeichnis .....	- 144 -
9.1.3	Publikationsliste .....	- 149 -
9.1.3.1	Publikationen .....	- 149 -
9.1.3.2	Posterbeiträge .....	- 149 -

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Schichtsilicate gehören zu den ältesten und wichtigsten Rohstoffen für die Keramikherstellung. „Die ältesten Keramikgefäße der Welt sind aus der Jomon-Kultur Japans nachgewiesen und datieren um 13.000 v. Chr.“<sup>[1]</sup>. Allerdings erfolgte die Entwicklung von Keramik als Töpferware wahrscheinlich unabhängig voneinander in mehreren Regionen der Welt, so dass sie schnell zum festen Bestandteil des Alltags in fast allen Kulturen wurde<sup>[1]</sup>.



**Abbildung 1: Schichtsilicate als Rohstoffe für viele Anwendungen: Jomon-Gefäß<sup>[2]</sup>, Katzenstreu<sup>[3]</sup>, Blähton<sup>[4]</sup> und Gesichtspuder<sup>[5]</sup>**

Heutzutage sind Schichtsilicate die Grundlage für zahlreiche Anwendungen und Produkte<sup>[6]</sup> (Abbildung 1). In der Bauindustrie finden Schichtsilicate in Form von Lehm für die Herstellung von Ziegeln<sup>[6]</sup> und in Verbindung mit Kalkstein zur Produktion von Zement Verwendung. Thixotrope Suspensionen von Schichtsilicaten werden seit einigen Jahren auch bei der Schlitzwandbauweise oder für Bohrlochspülungen genutzt<sup>[6]</sup>. Aufgrund der großen inneren Oberflächen und der hohen Wasseraufnahmefähigkeit von Schichtsilicaten werden diese z. B. als Katzenstreu<sup>[7]</sup>, in Form von Blähton zur Bodenverbesserung im Garten- und Landschaftsbau sowie in der Floristik als Substratersatz für Zimmerpflanzen eingesetzt<sup>[8]</sup>. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist die Verwendung als Füllmaterial und Appretur in der Papierherstellung<sup>[9]</sup>. Durch das hohe Kationenaustauschvermögen von Schichtsilicaten können diese Schwermetallionen binden und kommen daher häufig in Kläranlagen zum Einsatz<sup>[10]</sup>.

Da Schichtsilicate gesundheitlich unbedenklich sind, können sie in Form von Bleicherden zur Raffination und Entfernung färbender Bestandteile in Ölen und Fetten genutzt werden. Eine weitere Anwendung ist ihr Zusatz zu Wein, Most und Säften, um durch Adsorption von Proteinen deren Filtrierbarkeit zu erhöhen (Schönung)<sup>[6;11]</sup>.

In der Pharmazie bilden Schichtsilicate als Talk die Grundlage kosmetischer und medikamentöser Puder<sup>[6;12]</sup>.

Ein weiterer wichtiger Werkstoff ist Kunststoff. Bereits Mitte des 17. Jahrhunderts brachten Reisende aus Brasilien Kautschuk nach Europa, doch es dauerte noch bis 1839, bis *Charles Goodyear* die erste Polymerisation durchführte und durch Vulkanisation mit Schwefel aus Kautschuk Gummi herstellte<sup>[13]</sup>. Dieser lies sich dann als Werkstoff einsetzen. Erst 81 Jahre später veröffentlichte *Hermann Staudinger* 1920 seinen Artikel „Über Polymerisation“<sup>[14]</sup> und legte damit den Grundstein für die naturwissenschaftliche Forschung auf dem Gebiet der Polymerchemie. Hierfür wurde er 1953 mit dem Nobelpreis geehrt.

Heutzutage sind Kunststoffe als Werkstoffe aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Häufig ist die Produktion von Gebrauchsgegenständen aus Kunststoff billiger, besser, einfacher und schneller als z. B. aus Metallen oder Glas. Doch auch viele neue Entwicklungen und Anwendungen von Produkten sind durch Kunststoffe überhaupt erst möglich geworden<sup>[15]</sup>. Ihre Vorteile gegenüber anderen Materialklassen, wie z. B. ihre geringe Dichte (Kunststoffe  $0,9 \text{ g/cm}^3$ - $2,2 \text{ g/cm}^3$ , Metalle  $1,7 \text{ g/cm}^3$ - $22,4 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[16]</sup>, ihre hohe Zähigkeit, ihre niedrige Verarbeitungstemperatur und ihre sehr geringe Leitfähigkeit (Wärmeleitfähigkeit und elektr. Leitfähigkeit)<sup>[17]</sup>, machen sie zu einem beliebten und weit verbreiteten Werkstoff. Kunststoffe weisen jedoch auch Nachteile auf, wie z. B. auf den Gebieten der mechanischen und thermischen Standfestigkeit<sup>[17]</sup>, der Alterung durch Licht und Wärme<sup>[18]</sup> sowie der Brennbarkeit. Einige dieser Nachteile können jedoch durch die Zugabe von Füllstoffen, wie z. B. Schichtsilicaten, kompensiert werden<sup>[19]</sup>.

Diese recht junge und innovative Verwendung der Schichtsilicate als Beimischung in Polymermatrices wird auch als Polymer Layered Silicate Nanocomposite (PLSN)<sup>[20]</sup> bezeichnet. Diese Compositmaterialien (lat. „compositum“: Zusammengesetztes) sind Verbundwerkstoffe, die aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einem

eingearbeiteten Füllstoff bestehen<sup>[21]</sup>. Durch Kombination von zwei oder mehr Materialien, die zu verschiedenen Materialklassen gehören, möchte man die Eigenschaften des Compositmaterials synergistisch verbessern. Das bedeutet, dass die Eigenschaften des Compositmaterials die Eigenschaften der einzelnen Materialien übertreffen sollen<sup>[22]</sup>.

Durch Schichtsilicate können vielfältige Eigenschaftsverbesserungen erzielt werden<sup>[20;23-25]</sup>:

- Billiger und leichter Füllstoff
- Transparenzerhöhung
- Verbesserte Brandschutzeigenschaften
- Verbesserte Barriereigenschaften
- Verbesserte mechanische Eigenschaften

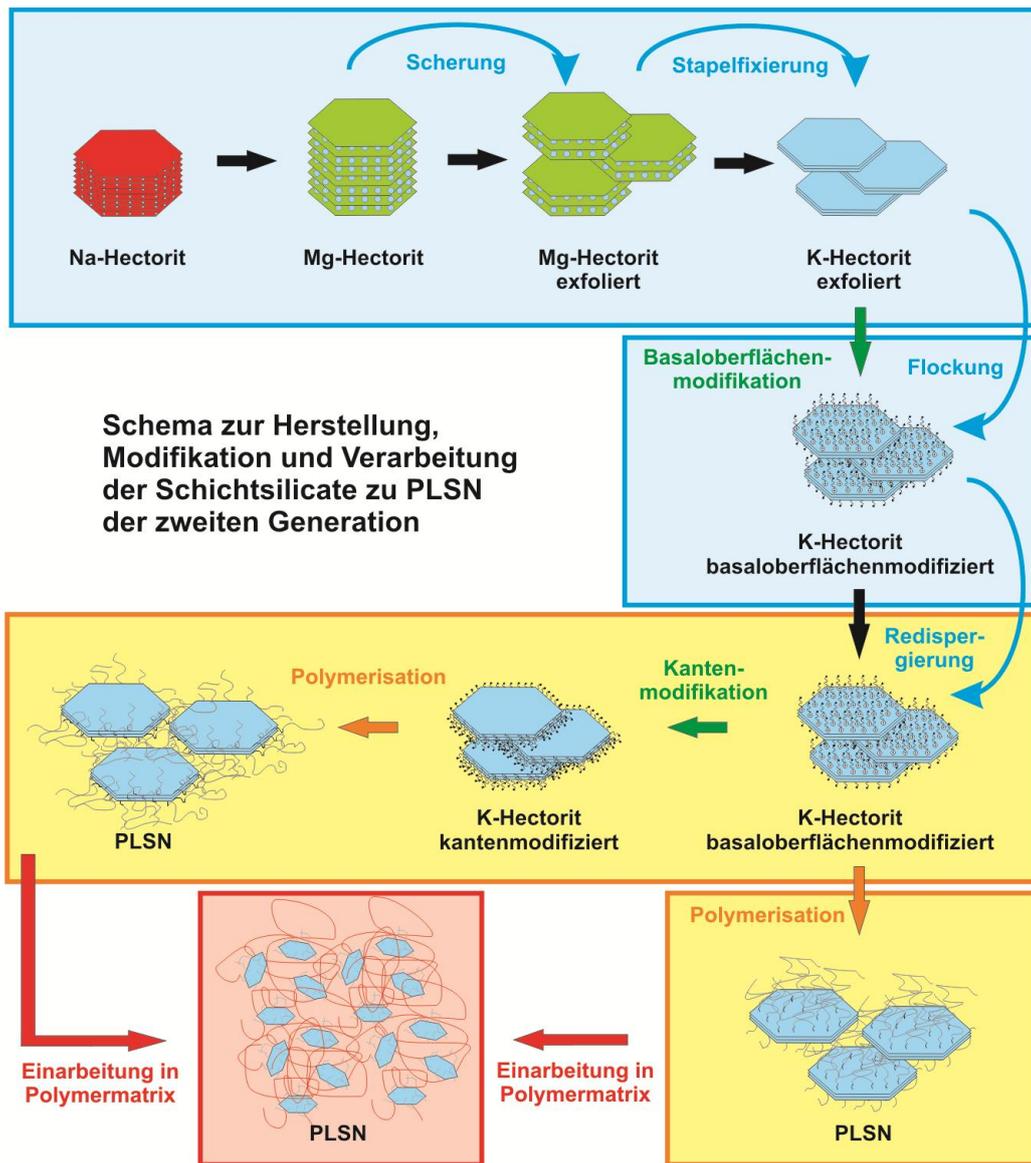
Die Vorbehandlung des Schichtsilicats und die verwendete Einarbeitungsstrategie in die Polymermatrix entscheiden wesentlich über den Grad der Verbesserung der Gebrauchseigenschaften von Polymerwerkstoffen, der durch die Compoundierung erzielt werden kann.

PLSN der ersten Generation werden mit natürlichen Schichtsilicaten, vor allem Montmorillonit, hergestellt. Zur Angleichung der Grenzflächenspannung von Füllstoff und Matrix werden lediglich kurze Alkylammoniumkationen (meist C12-C24) oder ähnliche Modifikatoren auf der Oberfläche durch Kationenaustausch verankert<sup>[26]</sup>. Diese Modifikatoren werden aber nicht nur auf den externen Oberflächen verankert, sondern gleichzeitig in alle Zwischenschichtträume interkaliert<sup>[19]</sup>. Die mechanische Festigkeit dieser PLSN der ersten Generation ist jedoch begrenzt, da die natürlichen Schichtsilicate nur über vergleichsweise kleine Aspektverhältnisse verfügen ( $< 100$ )<sup>[24]</sup> und es aufgrund der relativ kurzen Modifikatorketten zu keiner Verschlaufung (Entanglement) mit der Polymermatrix kommt wodurch Sollbruchstellen zwischen dieser und dem Schichtsilicat entstehen können.

## **Zielsetzung**

In der vorliegenden Arbeit sollen durch Schmelzsynthese erhaltene Schichtsilicate als Füllstoffe für die Herstellung von Polymer Layered Silicate Nanocomposites der zweiten Generation maßgeschneidert werden. Im Vergleich zu PLSN der ersten Generation verfügen diese über wesentlich größere Aspektverhältnisse und über längere Polymerketten auf der Schichtsilicatoberfläche, wodurch es zum Entanglement mit der Polymermatrix kommt. Man hofft, auf diese Weise die nachteiligen Sollbruchstellen zwischen Schichtsilicat und Polymermatrix vermeiden zu können.

Nachfolgend steht die gezielte Modifikation von externen Basal- und Kantenoberflächen der Schichtsilicate im Vordergrund. Als Randbedingung sollen die so modifizierten Schichtsilicate über definierte Taktoidhöhen und möglichst große Aspektverhältnisse verfügen. Die Zwischenschichten sollen dabei nicht zugänglich sein, sondern die Füllstoffplättchen vielmehr durch die Verbrückung mit nicht hydratisierten K-Kationen glimmerähnlich versteift werden. Das prinzipielle Schema von synthetischem Na-Hectorit bis zum PLSN der zweiten Generation ist in Abbildung 2 dargestellt. In mehreren Schritten wird dabei zunächst K-Hectorit hergestellt, danach basaloberflächen- und kantenmodifiziert und anschließend durch Polymerisation von der Schichtsilicatoberfläche weg („Grafting from“) für die Einarbeitung in die Polymermatrix optimiert. Die eigentliche Herstellung der PLSN und deren Charakterisierung ist nicht Teil dieser Arbeit.



**Abbildung 2: Schema zur Herstellung, Modifikation und Verarbeitung der Schichtsilicate zu PLSN der zweiten Generation**

Die vier relevanten Schritte dieser Arbeit lassen sich wie folgt näher beschreiben:

### 1. Herstellung von Schichtsilicaten mit definiertem Aspektverhältnis und hoher Scherfestigkeit

Die über eine Schmelzsynthese am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I (AC I) der Universität Bayreuth synthetisierten Hectorite<sup>[27]</sup> sollen mittels Hochdruckdispergierung im Microfluidizer definiert exfoliert werden. Hierzu werden die Hectorite durch Wahl eines geeigneten Zwischenschichtkations in einen höheren Hydratationszustand gebracht und der Grad der Exfolierung durch Anzahl der Zyklen gesteuert<sup>[28]</sup>. Im Anschluss daran soll durch

Kationenaustausch in einen nicht-hydratisierten, Glimmer-ähnlichen Zustand geschaltet werden, der keine intrakristalline Reaktivität mehr zeigt.

## **2. Modifikation der äußeren Oberflächen (Kante und Basal) der Taktoide**

Unabhängig voneinander sollen die Kanten und die externen Basaloberflächen der Taktoide mit kationischen Polymerstartern basaloberflächenmodifiziert werden. Hierzu sollen verschiedene Modifikatoren synthetisiert werden, um zum einen die elektrostatische Anbindung zwischen Kation und Schichtsilicatoberfläche zu maximieren und zum anderen verschiedene kontrollierte radikalische Polymerisationen zu ermöglichen.

## **3. Phasentransfer in ein organisches Lösemittel**

Das mit Modifikator belegte Schichtsilicat muss in ein Lösemittel gebracht werden, das für eine Polymerisation geeignet ist. Durch den Phasentransfer darf es zu keiner Agglomeration von Taktoiden kommen.

## **4. „Grafting from“-Polymerisation von der Schichtsilicatoberfläche**

Die mit Modifikator belegten Schichtsilicate sollen als Makroinitiator für eine kontrollierte radikalische Polymerisation dienen. Durch externe Bestimmungen der Polymerisationskinetik soll die Kettenlänge so eingestellt werden, dass sie sowohl über als auch unter der Entanglementlänge liegt, um in einer daran anschließenden Arbeit den Einfluss der Kettenlängen auf die Compositfestigkeit untersuchen zu können.

## **2 Herstellung von Schichtsilicaten mit definiertem Aspektverhältnis und hoher Scherfestigkeit**

### **2.1 Übersicht Tone und Tonminerale**

„Der Begriff Ton wird in doppelter Bedeutung genutzt. Zum einen als Bezeichnung der kleinsten Korngrößenfraktion von Erdreich, unabhängig von der Mineralzusammensetzung. Zum anderen wird Ton als Gesteinsname für natürliches, erdiges, feinkörniges Material verwendet, das hauptsächlich aus einer eng begrenzten Anzahl kristalliner Minerale, die als Tonminerale bezeichnet werden, besteht.“<sup>[29]</sup> Tonminerale stellen das häufigste Mineral auf der Erdoberfläche dar und sind wichtiger Bestandteil von Sedimenten, Böden und Klärschlämmen<sup>[29;30]</sup>.

Die typischen Eigenschaften der Tone, wie z. B. Wasserbindevermögen, Quellung, hohe Adsorptionskapazität gegenüber anorganischen und organischen Stoffen, Abdichtungsvermögen, nicht-newtonsches Fließverhalten und Thixotropie werden durch den schichtartigen Aufbau der Tonminerale hervorgerufen<sup>[31]</sup>.

### **2.2 Struktureller Aufbau und Klassifizierung**

Schichtsilicate bzw. allgemein Phyllosilicate sind nach ihrem schichtweisen Aufbau benannt. Es gibt zwei verschiedene Grundbausteine<sup>[31]</sup> bei Schichtsilicaten, die  $[\text{TO}_4]$ -Tetraeder (Abbildung 3) und die  $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ -Oktaeder (Abbildung 5). Meist sind die Zentralkationen in den Tetraedern  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Fe}^{3+}$ , die Zentralkationen in den Oktaedern  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Li}^+$ . Allerdings sind auch noch andere Kationen denkbar. Die Polyederecken können mit den Anionen  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{F}^-$  besetzt sein<sup>[6]</sup>.

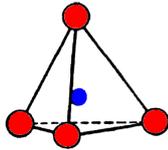


Abbildung 3:  $[TO_4]$ -Tetraeder (nach <sup>[6]</sup>)

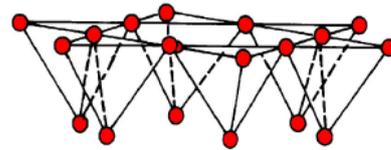


Abbildung 4: Eckenverknüpfte Tetraeder (nach <sup>[6]</sup>)

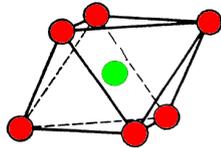


Abbildung 5:  $[M(O,OH)_6]$ -Oktaeder (nach <sup>[6]</sup>)

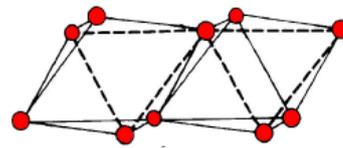


Abbildung 6: Kantenverknüpfte Oktaeder (nach <sup>[6]</sup>)

Die Tetraeder sind über drei Ecken verknüpft (Abbildung 4) und bilden ein zweidimensionales „hexagonales“ Gitter (Abbildung 7b)<sup>[29]</sup>. Die vierte Ecke steht senkrecht über dieser Schicht und ist mit der Oktaederschicht verknüpft. Diese Oktaederschicht besteht aus kantenverknüpften Oktaedern (Abbildung 6), die so angeordnet sind, dass die Dreiecksflächen beider Seiten der Oktaederschicht ebenfalls flach auf einer Ebene liegen.<sup>[6]</sup>

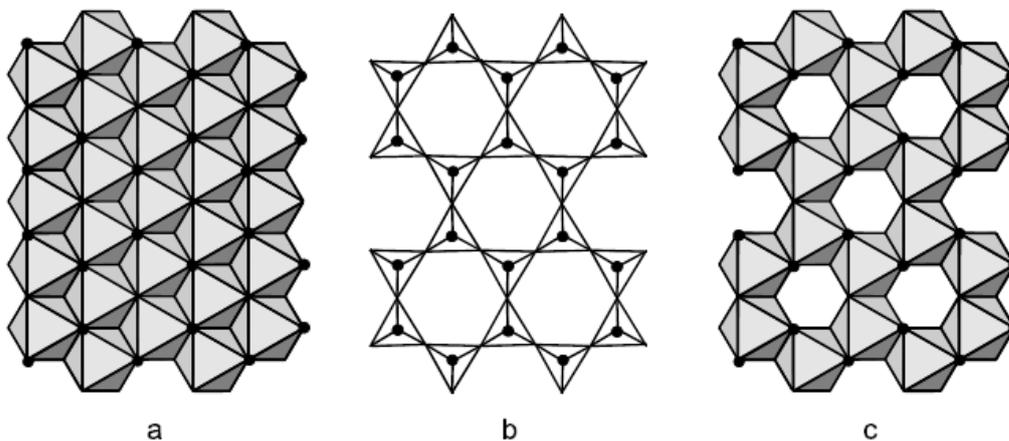


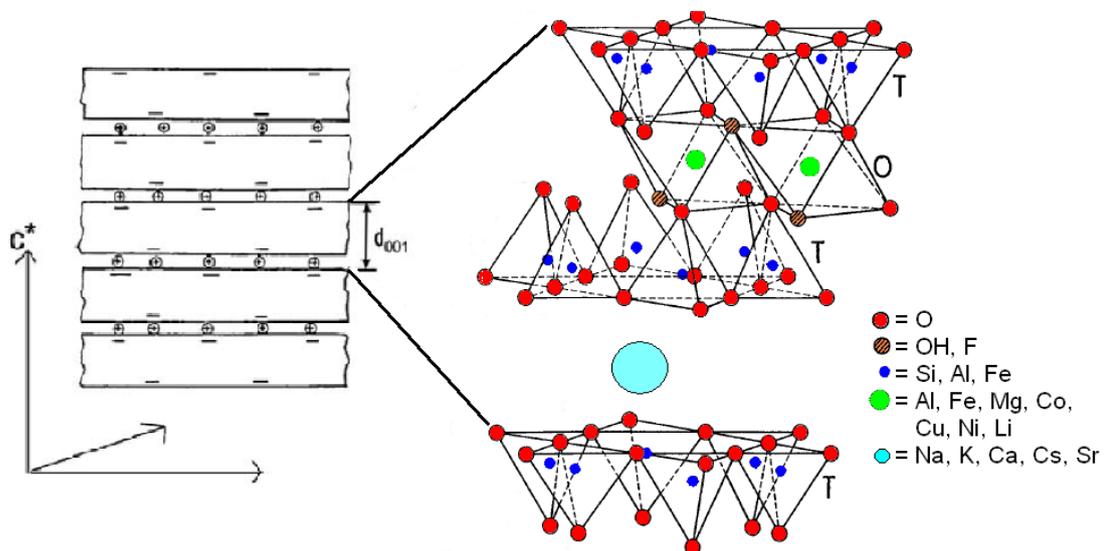
Abbildung 7: a) trioktaedrische Oktaederschicht, b) Tetraederschicht, c) dioktaedrische Oktaederschicht<sup>[29]</sup>

Dabei sind entweder alle Oktaederlücken besetzt, so dass man von einer trioktaedrischen Oktaederschicht (Abbildung 7a) spricht, oder es sind nur vier der sechs Plätze besetzt, so dass es zu einer 2/3-Belegung kommt. In diesem Fall spricht man von einer dioktaedrischen Oktaederschicht (Abbildung 7c).

Es wird zwischen 1:1-Schichtsilicaten und 2:1-Schichtsilicaten unterschieden. Bei den 1:1-Schichtsilicaten sind je eine Oktaeder- und Tetraederschicht miteinander verknüpft. Der Schichtabstand  $d_{001}$  beträgt  $7,0 \text{ \AA} - 7,3 \text{ \AA}$ <sup>[31]</sup>.

Bei den 2:1-Schichtsilicaten ist an beiden Seiten der Oktaederschicht eine Tetraederschicht angeknüpft (Abbildung 8). Außerdem kann es zu isomorphen Substitutionen kommen, was sowohl in der Tetraeder- als auch in der Oktaederschicht möglich ist. Hierbei wird von der Stöchiometrie des Talks  $[\text{Mg}_3][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{OH}_2$  bzw. Pyrophyllits  $[\text{Al}_2][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{OH}_2$  abgewichen, indem vierwertige Si-Kationen, zweiwertige Mg-Kationen bzw. dreiwertige Al-Kationen der Grundstruktur durch Kationen niedrigerer Ladung ersetzt werden<sup>[6;29]</sup>.

Die Folge ist eine dauerhafte (nicht vom pH-Wert abhängige) negative Ladung der Schicht, die als Schichtladung  $\xi$  bezeichnet wird. Zum elektrostatischen Ausgleich müssen Kationen in den Zwischenschichtraum eingelagert werden. Der Schichtabstand  $d_{001}$  kann je nach Schichtladung, Zwischenschichtkation und dem von der relativen Luftfeuchte abhängigen Quellzustand Werte von  $9,1 \text{ \AA} - 18,0 \text{ \AA}$  erreichen<sup>[6]</sup>.



**Abbildung 8: Schematische Darstellung der Struktur eines 2:1-Schichtsilicats<sup>[6]</sup>**

Ausgehend von diesen drei Unterscheidungsmerkmalen (Zwei-/ Dreischichtsilicat, di-/trioktaedrische Oktaederschicht, Schichtladung) werden die Schichtsilicate in verschiedene Untergruppen eingeteilt (Tabelle 1)<sup>[6;29]</sup>.

**Tabelle 1: Einteilung der Schichtsilicate in Untergruppen (nach [6])**

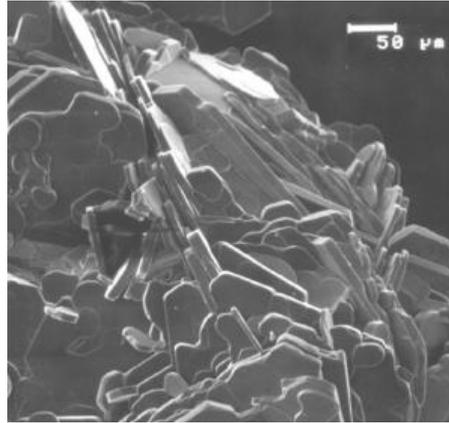
Schichttyp	Schichtladung	Oktaederschicht	Untergruppe	Beispiel
1:1	$\xi = 0$	dioktaedrisch	Kaoline	Kaolinit
		trioktaedrisch	Serpentine	Antigorit
2:1	$\xi = 0$	dioktaedrisch	Pyrophyllit	Pyrophyllit
		trioktaedrisch	Talk	Talk
	$\xi = 0,2 - 0,6$	dioktaedrisch	Smectite	Montmorillonit
		trioktaedrisch		Hectorit
	$\xi = 0,6 - 0,9$	dioktaedrisch	Vermiculite	
		trioktaedrisch		
	$\xi = 1$	dioktaedrisch	Glimmer	Muskovit
		trioktaedrisch		Biotit
	$\xi = 2$	dioktaedrisch	Sprödglimmer	Margarit

### 2.3 Natürliche und synthetische Schichtsilicate

Wie in Kapitel 1 beschrieben, werden Schichtsilicate bereits seit mehreren Jahrtausenden verwendet. Bis vor einigen Jahren wurden für alle Anwendungen natürliche Schichtsilicate genutzt, die durch Aufbereitung und Reinigung aus Lagerstättentonen (z. B. Bentonite, Kaoline) isoliert wurden. Die weltweiten Reserven an Tonrohstoffen sind sehr groß, so dass die Vorräte selbst bei steigendem Abbau viele Jahrzehnte reichen<sup>[6]</sup>. Die wichtigsten Abbaustätten in Bayern sind Hirschau-Schnaittenbach und Tirschenreuth für Kaolin, der Rand der Münchberger Gneismasse, das Fichtelgebirge sowie der Großraum Erbdorf für Talk und der Raum Mainburg-Moosburg-Landshut für Bentonit<sup>[32]</sup>.

Allerdings weisen natürliche Schichtsilicate einige Unzulänglichkeiten auf, die dafür sorgen, dass sie für die Verwendung in PLSN nur bedingt nutzbar sind:

- Die begrenzte laterale Ausdehnung  
 Natürliche Schichtsilicate besitzen nur geringe laterale Ausdehnungen und somit Aspektverhältnisse unter  $a = 100$ . Im Gegensatz dazu sind synthetisch hergestellte Schichtsilicate durch die Optimierung der Synthesebedingungen deutlich größer und dicker (Abbildung 9). Sie zeigen nach Delamination Aspektverhältnisse bis zu  $a = 20.000$ <sup>[33-35]</sup>.



**Abbildung 9: REM-Aufnahme von synthetischem Cs-Hectorit<sup>[33]</sup>**

- Die vorhandenen Verunreinigungen  
 Natürlich abgebaute Schichtsilicate weisen je nach Lagerstätte unterschiedliche Verunreinigungen auf. Die häufigsten sind Feldspat, Quarz, Glimmer, Carbonate und Hydroxycarbonate, Metalloxide und organische Verunreinigungen<sup>[6]</sup>. Diese akzessorischen Minerale sind z. T. amorph, setzen durch „Verklebung“ der Taktoiden deren intrakristalline Reaktivität herab und behindern so die Exfolierung zur Erhöhung des Aspektverhältnisses. Einige dieser Verunreinigungen können durch Komplexierung und die DCB-Methode<sup>[36]</sup>, durch Ozonolyse oder durch Atterberg-Verfahren entfernt werden<sup>[37]</sup>. Dies ist jedoch zum einen sehr aufwändig und zum anderen bleiben fast immer Spuren dieser Verunreinigungen zurück.
- Die nicht einstellbare und heterogene Schichtladung  
 Bei natürlichen Schichtsilicaten variiert die isomorphe Substitution innerhalb einzelner Silicatschichten von Domäne zu Domäne und innerhalb der Taktoiden von Schicht zu Schicht<sup>[38]</sup>. Betrachtet man den am häufigsten verwendeten natürlichen Montmorillonit mit einer mittleren Schichtladung pro Formeleinheit von  $\xi = 0,3$ , so resultiert dieser Wert als Mittelwert einer bimodalen Verteilung<sup>[39]</sup>. Dies kommt durch die ungleichmäßige Verteilung der Zwischenschichtkationen zustande, die Cluster um Inseln hoher isomorpher Substitution bilden<sup>[40;41]</sup>.

Die Nachteile natürlicher Schichtsilicate, insbesondere die Inhomogenität in der Ladungsdichte, welche zu einem uneinheitlichen intrakristallinen Reaktionsvermögen führt, verhindern eine gezielte Optimierung des Schichtsilicats und damit des

Füllstoffs für PLSN. Daher bieten sich durch Schmelzsynthese hergestellte Schichtsilicate zur Modifizierung und Verwendung in PLSN an, da sie keinen der genannten Nachteile natürlicher Schichtsilicate aufweisen.

## **2.4      *Synthese von Schichtsilicaten***

Schichtsilicate können in wässriger Suspension unter milden Bedingungen oder hydrothermal hergestellt werden<sup>[42]</sup>. Allerdings führen diese Synthesen zu den gleichen Problemen, wie in Kapitel 2.3 beschrieben (sehr kleine Taktoidgrößen, inhomogene Ladungsverteilung und Nebenprodukte)<sup>[43;44]</sup>.

Seit Anfang der sechziger Jahre des letzten Jahrhunderts werden klassische Festkörperreaktionen und Schmelzsynthesen zur Herstellung von Fluorosilicaten verwendet. Sowohl *Johnson*<sup>[45]</sup> als auch *Barrer*<sup>[46]</sup> und *Kitajima*<sup>[47]</sup> haben grundlegende Forschungen auf diesem Gebiet beschrieben. Fluorosilicate bieten sich als synthetische Schichtsilicate an, da hier bei hohen Temperaturen gearbeitet werden kann, wodurch eine statistische Verteilung der isomorphen Substitution und somit eine homogene Ladungsdichte erreicht wird. Dies ist allerdings nur möglich, wenn die Schmelze durch Konvektion oder Rühren an der Entmischung gehindert wird<sup>[48;49]</sup>.

In dieser Synthese entstehen Schichtsilicate, deren Schichtladung sehr homogen ist und deren Zwischenschichtkationen folglich homogen verteilt vorliegen. Zum Teil können daher sogar zweidimensionale Überstrukturen beobachtet werden<sup>[33;50;51]</sup>. Diese Homogenität lässt sich sehr einfach über das Hydratationsverhalten nachweisen, wie in Kapitel 2.5 beschrieben.

Solche Synthesen waren in der Vergangenheit mit hohen Kosten verbunden und nur im Gramm-Maßstab durchführbar, da sie in einem geschlossenen Molybdäntiegel ablaufen mussten. Eine industrielle Anwendung hätte sich daher nicht amortisiert. Mit der Entwicklung einer neuen Synthesemethode durch *Hussein Kalo* am Lehrstuhl AC I unter der Leitung von *Professor Josef Brey* können Hectorite im Kilogramm-Maßstab produziert werden, deren Materialpreis bei ca. 18 Euro/kg liegt. Dies ist möglich, da die Synthese nun in einem offenen System mit einem leistungsfähigen Hochfrequenzofen vonstatten geht<sup>[27;34;52]</sup>.

## 2.5 Quellverhalten des Hectorits

Der bei *Breu et al.*<sup>[27;34;49]</sup> beschriebene Na-Fluorhectorit ist ein 2:1-Schichtsilicat mit einer Schichtladung von  $\xi = 0,5$ . Er zählt zu den trioktaedrischen Smectiten. Dabei wird in der Oktaederschicht  $Mg^{2+}$  isomorph substituiert, so dass man zu folgender Summenformel gelangt:



Hectorit kann eine Vielzahl unterschiedlicher topotaktischer Reaktionen eingehen und ist deshalb sehr interessant für die Chemie.

Bei gegebenem Zwischenschichtkation und gegebener Schichtladung ist Hectorit ein quellfähiges Material. Abhängig vom Wasserdampfpartialdruck bzw. von der Elektrolytkonzentration in wässriger Lösung bilden sich verschiedene Hydrate und der Abstand  $d_{001}$  der basalen Flächen weitet sich auf (Abbildung 10)<sup>[53;54]</sup>.

- Bei der „nullten“ Hydratationsstufe gibt es keine geschlossene monomolekulare Wasserschicht im Zwischenraum. Der Schichtabstand beträgt  $9,7 \text{ \AA}$ <sup>[53]</sup>.
- Bei der ersten Hydratationsstufe ist pro Kation eine diskrete Anzahl an Wassermolekülen eingelagert. Der Schichtabstand beträgt  $12,4 \text{ \AA}$ <sup>[54]</sup>.
- Bei der zweiten Hydratationsstufe ist pro Kation ebenfalls eine diskrete Anzahl an Wassermolekülen eingelagert. Der Schichtabstand beträgt  $15,5 \text{ \AA}$ <sup>[54]</sup>.

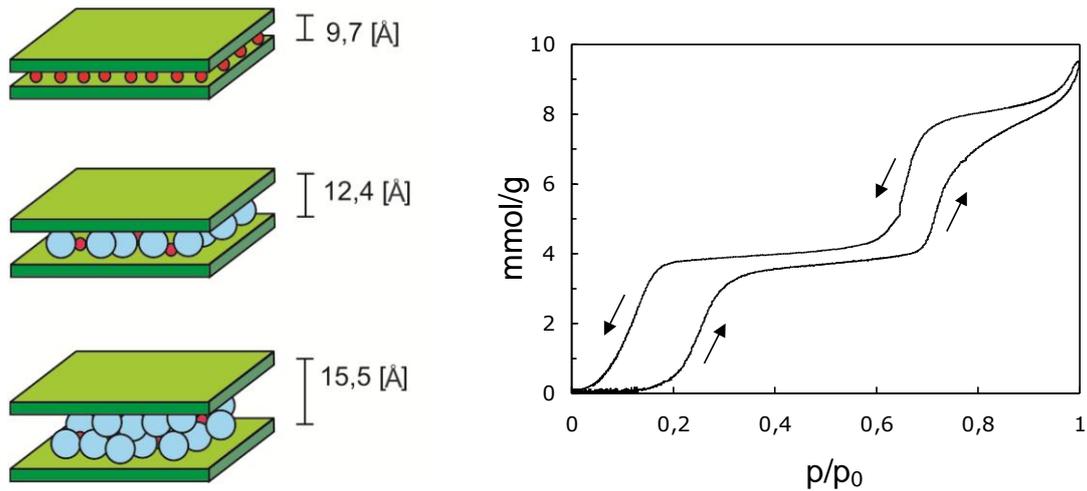


Abbildung 10: Schichtabstand und Wassergehalt verschiedener Hydratationsstufen<sup>[53]</sup>

Wie von *Malikova et al.* in Abbildung 10 rechts gezeigt wurde, verläuft die Quellung (in diesem Fall eines  $\text{Na}_{0,4}$ -Hectorits) in einem stufenartigen Prozess, bei dem mehrere diskrete Hydratationsstufen durchlaufen werden<sup>[53;55]</sup>.

Allerdings kann die Hydratationsstufe bei gegebener Luftfeuchte und Temperatur ebenfalls in Abhängigkeit der Zwischenschichtkationen und deren Hydratationsenthalpie variiert werden (Abbildung 11)<sup>[28;56]</sup>.

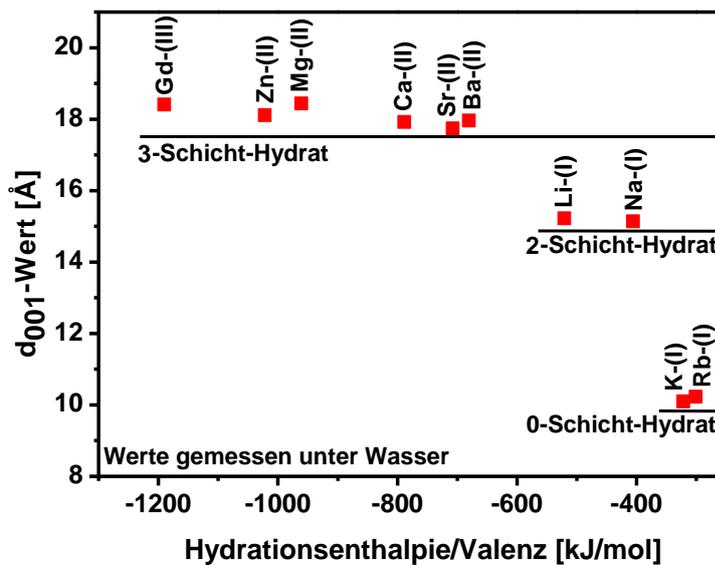


Abbildung 11: Beobachtete Hydratationsstufen unter Wasser von synthetischem  $\text{Na}_{0,5}$ -Hectorit (nach<sup>[28]</sup>)

## 2.6 Ergebnisse und Diskussion

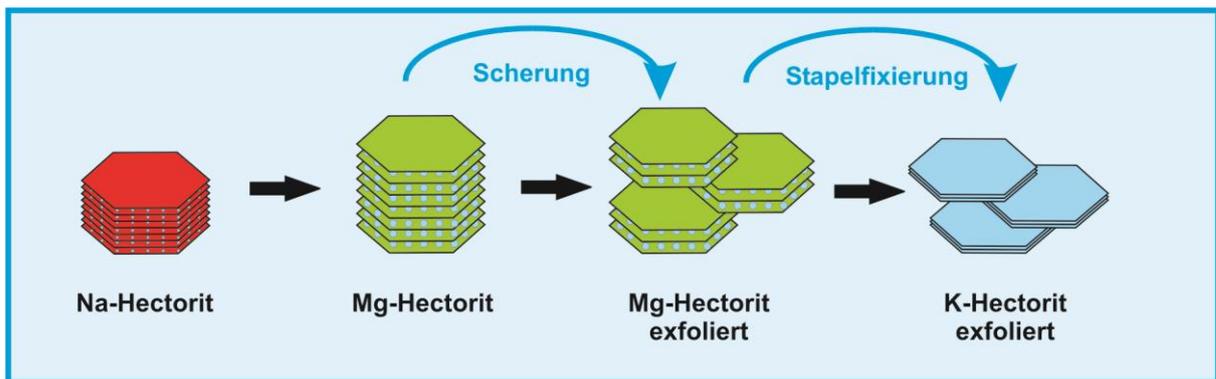
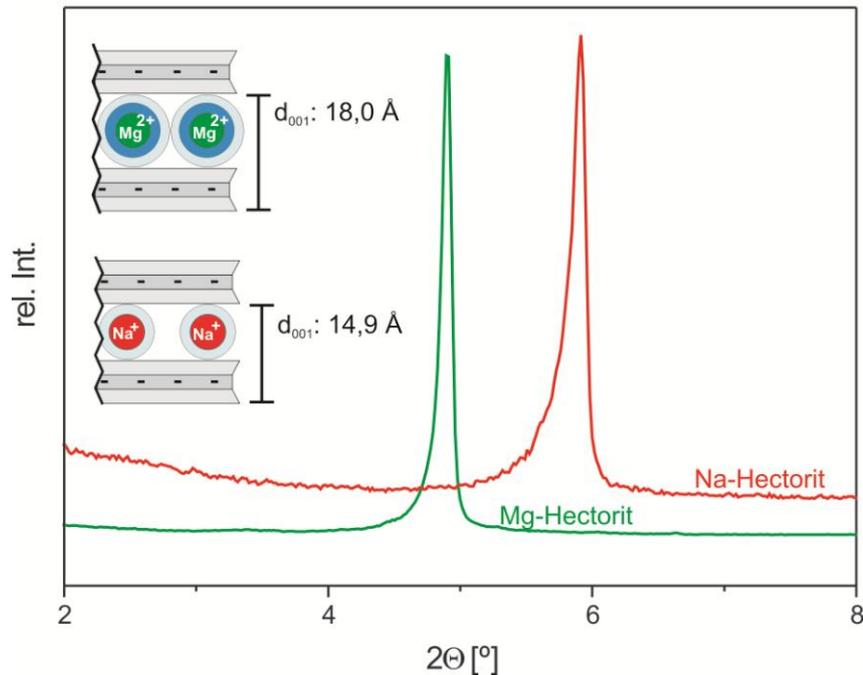


Abbildung 12:  $Mg^{2+}$ -Austausch, Exfolierung und  $K^+$ -Austausch von Na-Hectorit

Ziel der Experimente ist es, in einen möglichst stark hydratisierten Zustand des Hectorits und damit in einen möglichst scherlabilen Zustand zu gelangen, um eine effiziente Exfolierung durch Scherung realisieren zu können. Anschließend soll das kontrolliert exfolierte Material in ein scherstabiles Schichtsilicat überführt werden (Abbildung 12), das im weiteren Verlauf für die Basaloberflächen- und Kantenmodifikation verwendet werden kann (siehe Kapitel 3).

Für die Versuche wird synthetischer  $Na_{0,5}$ -Hectorit herangezogen. Er wird nach der Synthese mehrmals mit Wasser gewaschen, bis die Suspension einen neutralen pH-Wert besitzt, um  $Na^+$ -Ionen zu entfernen, die nach der Schmelzsynthese die Kanten des Hectorits absättigen. Im Wasser werden sie in einer Hydrolyse gegen  $H^+$ -Ionen an den Kanten substituiert.

Anschließend wird mit 1M  $MgCl_2$ -Lösung ein Ionenaustausch durchgeführt. Hierbei werden die Natrium- vollständig gegen Magnesiumionen ausgetauscht. Der Hectorit quillt von 14,9 Å auf 18,0 Å unter Wasser auf, da  $Mg^{2+}$  eine sehr hohe Hydratationsenthalpie von  $-1.920 \text{ kJ/mol}^{[57]}$  besitzt. Durch die stärker ausgebildete Hydrathülle des  $Mg^{2+}$ -Ions im Gegensatz zum  $Na^+$ -Ion (Hydratationsenthalpie  $-405 \text{ kJ/mol}^{[57]}$ ) kann sich ein Dreischichthydrat bilden (Abbildung 13).



**Abbildung 13: XRD-Diffraktogramme von Na<sub>0,5</sub>-Hectorit (rot) und Mg<sub>0,25</sub>-Hectorit (grün) unter Wasser**

Im stark hydratisierten Zustand können Taktoide dieser Mg-Schichtsilicate mittels Hochdruckdispergierung im Microfluidizer sehr effizient exfoliiert werden.

Vorteil dieser Methode ist das Herstellen von Schichtsilicaten mit einem definierten Aspektverhältnis. Das Aspektverhältnis  $a$ , das die Anisotropie der Taktoide beschreibt, ist definiert als das Verhältnis von lateraler Ausdehnung  $L$  zu Höhe  $d$ .

$$a = \frac{L}{d} \quad (1)$$

Schichtsilicate werden vor allem aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses in Polymere eingebracht, da dies auch schon bei geringen Füllstoffgehalten zu deutlich verbesserten mechanischen und Barriereigenschaften führt.

Eine quantitative Abschätzung dieses Sachverhalts wird durch das semi-empirische Modell nach Halpin-Tsai ermöglicht<sup>[58]</sup>:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \xi \eta \varphi_f}{1 - \eta \varphi_f} \quad (2)$$

mit  $\xi = 0,66a$ ,  $\eta = \frac{E_r - 1}{E_r + 2\xi}$  und  $E_r = \frac{E_f}{E_m}$ .

Darin sind  $E_c$ ,  $E_m$  und  $E_f$  die Elastizitätsmoduli von Composit, Matrix und Füllstoff,  $E_r$  der relative Verstärkungsfaktor des reinen Füllstoffs gegenüber der reinen Matrix und  $\varphi_f$  der Volumenanteil des Füllstoffs im Composit.  $\xi$  bezeichnet das modifizierte Aspektverhältnis, das sich vom Aspektverhältnis  $a$  aufgrund des Vorliegens plättchenförmiger Füllstoffe anstatt faserartiger Verstärkungskomponenten unterscheidet. Es lässt sich durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor von 0,66 abschätzen<sup>[59]</sup>.

Aus Gleichung (2) lässt sich erkennen, dass mit zunehmendem Aspektverhältnis  $a$  bereits bei kleinen Füllstoffgehalten die Steifigkeit des Composites im Vergleich zu dem der reinen Matrix deutlich zunimmt, jedoch ab einem bestimmten Wert eine Sättigung erreicht (Abbildung 14). Am Beispiel der Matrixmaterialien PS und PMMA mit einem Elastizitätsmodul von jeweils ca.  $E_m = 3,2 \text{ GPa}$ <sup>[60]</sup>, des Füllstoffs K-Hectorit mit einem Elastizitätsmodul (in plane) von  $E_f = 150 \text{ GPa}$ <sup>[61]</sup> und eines Füllstoffanteils von  $\varphi_f = 2\%$  lässt sich ab einem Aspektverhältnis  $a$  von ca.  $10^3$  eine maximale Steifigkeitserhöhung um den Faktor 1,9 gegenüber der reinen Matrix abschätzen.

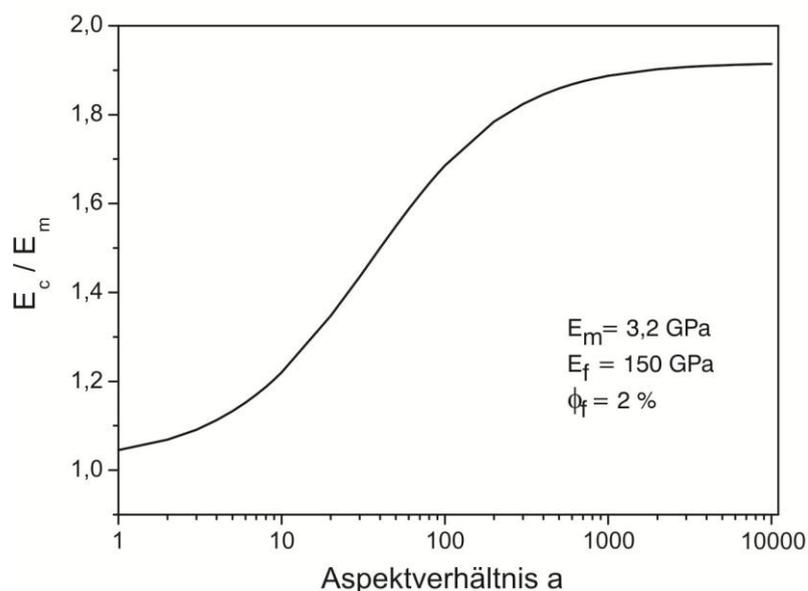
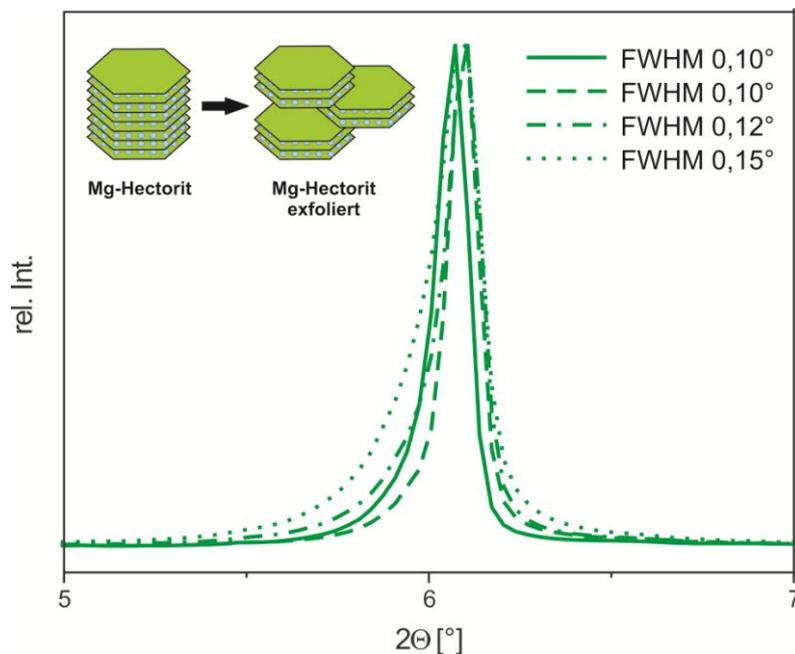


Abbildung 14: Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Verstärkungswirkung im Composit

Je höher das Aspektverhältnis wird, desto größer ist bei gleich bleibendem Volumen die Oberfläche (spezifische Grenzfläche) des Hectorits, die nach Eincompounding mit der Matrix des Polymers wechselwirkt. Das maximal mögliche Aspektverhältnis wird erreicht, wenn die Delamination gelingt und die Taktoiden in einzelne Silicatlamellen aufgespalten werden. Allerdings können einzelne Silicatschichten nicht mehr als starre Plättchen betrachtet werden. Sie wellen sich, wie dies *Sato et. al.*<sup>[62]</sup> gezeigt haben, und führen dadurch zu einer Abnahme ihrer intrinsischen Steifigkeit und somit wieder zu einem geringeren effektiven Aspektverhältnis<sup>[63]</sup>.

Durch die Exfolierung mittels Hochdruckdispergierung im Microfluidizer können gezielt über die Anzahl der Zyklen bestimmte Aspektverhältnisse realisiert werden<sup>[28]</sup>. Dazu wird eine Suspension mit ca. 1 wt% Mg-Hectorit hergestellt und im Microfluidizer durch zwei Düsen (H30Z, Durchmesser 200 µm und H10Z, Durchmesser 100 µm) mit einem konstanten Druck (ca. 600 bar) gepumpt. Nach jedem Microfluidizerzyklus (MF-Zyklus) werden gezogene Proben mittels XRD-, SLS- und FBRM-Messungen untersucht.



**Abbildung 15: XRD-Diffraktogramme mit (001)-Reflex von Mg-Hectorit ohne Scherung (durchgezogen) sowie nach einem Zyklus (gestrichelt), zwei Zyklen (strichpunktiert) und drei Zyklen (punktiert) im Microfluidizer**

Wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben, werden die Proben für die Pulverdiffraktometrie so präpariert, dass die Messung (00l)-texturierter Proben in Bragg-Brentano-Geometrie möglich ist. Durch die so erreichte parallele Anordnung der Schichtsilicatplättchen auf dem Glaträger gewinnt bei der Messung der (00l)-Reflex deutlich an Intensität und die in diesem Fall weniger interessanten hk-Serien werden unterdrückt.

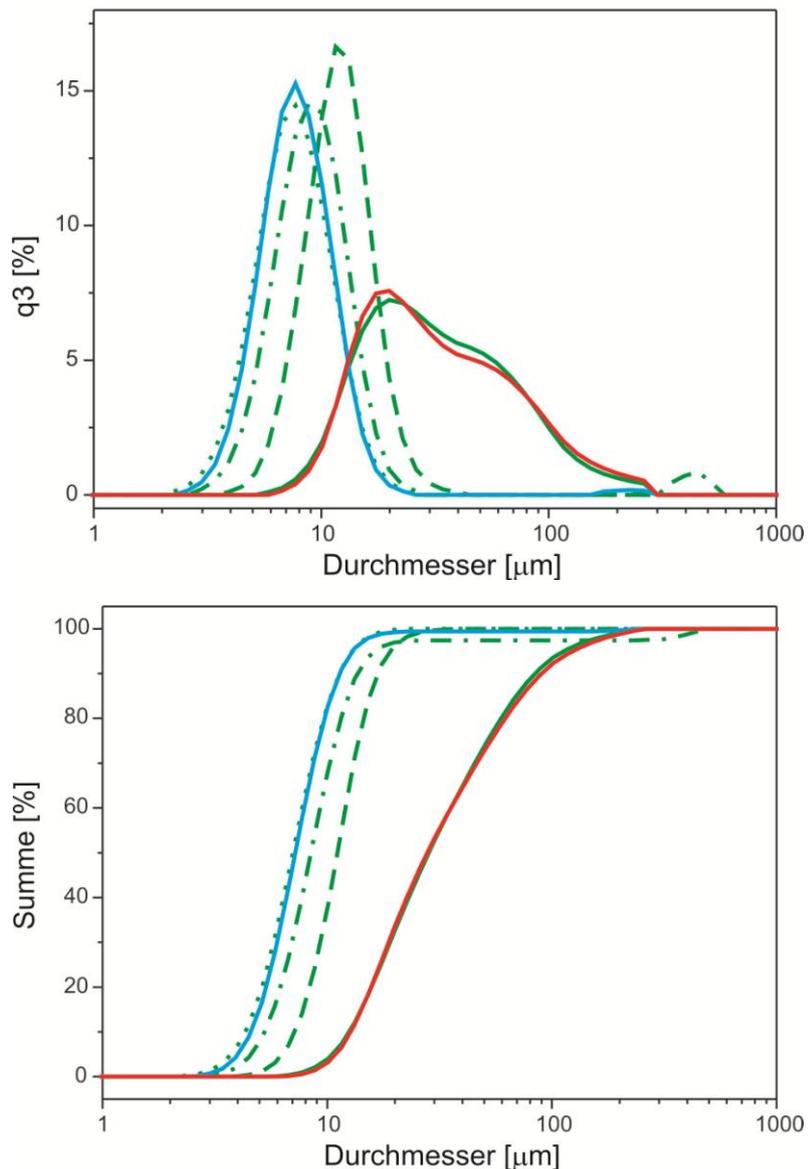
Bei Betrachtung der so gemessenen XRD-Diffraktogramme von Mg-Hectorit fällt die Zunahme der Halbwertsbreite B (FWHM) auf (Abbildung 15). Sie verändert sich von  $0,10^\circ$  sowohl im ungescherten Mg-Hectorit als auch nach Scherzyklus eins über  $0,12^\circ$  nach Zyklus zwei bis hin zu  $0,15^\circ$  nach Zyklus drei. Dies ist ein Indiz für die Scherung der Schichten. Die mit der Halbwertsbreite B korrespondierende Dicke der Taktoide t lässt sich nach der Scherrer-Formel berechnen<sup>[64]</sup>:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta_B} \quad (3)$$

mit

- t: Dicke der Taktoide,
- K: von der Struktur abhängige Konstante (für Schichtsilicate  $0,9^{[65]}$ ),
- $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung,
- B: Halbwertsbreite (FWHM),
- $\Theta$ : Braggwinkel.

Aus den XRD-Diffraktogrammen in Abbildung 15 ergeben sich unter Anwendung der Gleichung (3) Taktoiddicken von 80 nm im ungescherten Mg-Hectorit bis 53 nm nach Scherzyklus drei. Geht man, wie in Abbildung 13 dargestellt, von einer Dicke einer einzelnen Schicht von 1,8 nm aus, so ergeben sich Taktoidstapel von etwa 45 Schichten im ungescherten Mg-Hectorit bis hin zu 30 Schichten nach Scherzyklus drei. Allerdings kann es auch durch Wechsellagerungen oder Textureffekte zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreiten B (FWHM) kommen, wodurch die oben berechneten Werte mit Fehlern behaftet sein können<sup>[28]</sup>.



**Abbildung 16: SLS-Messungen (volumengewichtete Auftragung) von Na-Hectorit (rot), von ungeschertem Mg-Hectorit (grün, durchgezogen), von Mg-Hectorit nach einem (grün, gestrichelt), zwei (grün, strichpunktirt) bzw. drei (grün, punktiert) MF-Zyklen und von K-Hectorit (blau) in Wasser**

Während die Dicke der Taktoide stark abnimmt, ist in der statischen Lichtstreuung (SLS) nur eine kleine Abnahme des Durchmessers mit zunehmender Anzahl der MF-Zyklen zu erkennen (Abbildung 16). Hierbei ist aber zu beachten, dass sowohl im Na-Hectorit (rot) als auch im ungescherten Mg-Hectorit (grün, durchgezogen) zunächst noch Aggregate mit Größen bis zu 300  $\mu\text{m}$  vorhanden sind. Da beide Kurven ähnliche Verläufe besitzen, ist davon auszugehen, dass sich dieses Gefüge des Hectorits während des Austauschvorgangs nicht wesentlich ändert. Während des ersten MF-Zyklus werden nicht nur die Taktoide exfoliiert sondern auch diese Aggregate wirksam dispergiert.

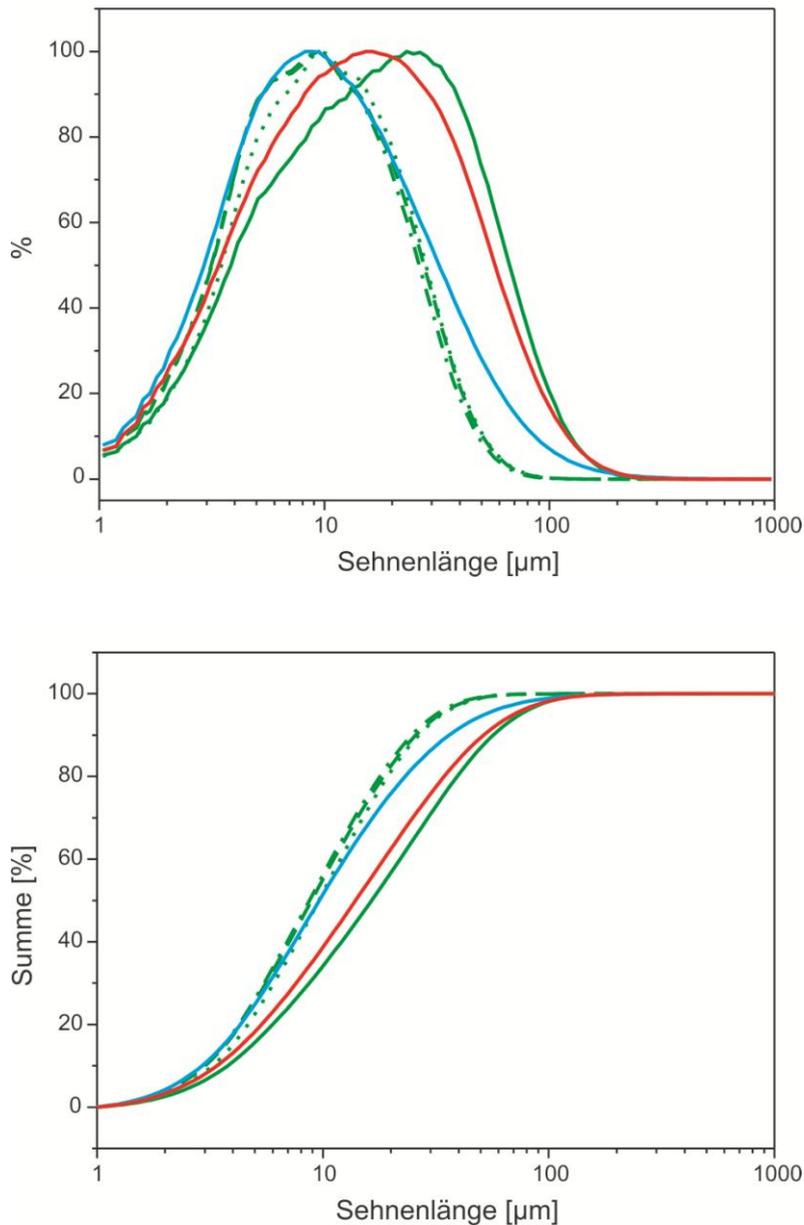
Bei Zyklus zwei (strichpunktierte Linie) und drei (punktierte Linie) ändert sich die Form der Verteilung nicht mehr signifikant. Der  $d_{50}$ -Wert sinkt von 28  $\mu\text{m}$  beim noch aggregierten Na-Hectorit/Mg-Hectorit auf 11  $\mu\text{m}$  im Zyklus eins, 8  $\mu\text{m}$  im Zyklus zwei und 7  $\mu\text{m}$  im Zyklus drei. Der  $d_{90}$ -Wert fällt von 86  $\mu\text{m}$  beim Na-Hectorit/Mg-Hectorit auf 16  $\mu\text{m}$  im Zyklus eins, 14  $\mu\text{m}$  im Zyklus zwei und 11  $\mu\text{m}$  im Zyklus drei.

Diese in Suspension gemessenen Partikelgrößenverteilungen korrelieren in erster Näherung mit den Durchmessern der Plättchen<sup>[34]</sup>. Bei Berücksichtigung der Ergebnisse von SLS- und XRD-Messungen zeigt sich also, dass die Plättchen durch den erreichten scherlabilen Zustand bevorzugt geschert und nicht gebrochen werden<sup>[66]</sup>. Das Aspektverhältnis lässt sich dadurch signifikant erhöhen.

Die volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen, bei der die hydrodynamischen Radien mittels statischer Lichtstreuung ermittelt werden (SLS-Messung), können mit teilchengewichteten Methoden wie FBRM bestätigt werden.

Entsprechende FBRM-Messungen liefern ähnliche Partikelgrößenverteilungen (Abbildung 17). Na-Hectorit (rot) und Mg-Hectorit (grün, durchgezogen) zeigen Aggregate, welche im Mg-Hectorit jedoch etwas größer als im Na-Hectorit sind. Das Maximum der Sehnenlänge beträgt im Na-Hectorit 16  $\mu\text{m}$  und im ungescherten Mg-Hectorit 25  $\mu\text{m}$ . Die  $d_{50}$ -Werte liegen bei 14  $\mu\text{m}$  und 16  $\mu\text{m}$  und die  $d_{90}$ -Werte bei 51  $\mu\text{m}$  bzw. 57  $\mu\text{m}$ .

Während des ersten MF-Zyklus (grün, gestrichelt) werden die Aggregate aufgebrochen und die Taktoide teilweise exfoliert. Das Maximum der Sehnenlänge verschiebt sich auf 9  $\mu\text{m}$ , der  $d_{50}$ -Wert liegt bei 9  $\mu\text{m}$  und der  $d_{90}$ -Wert bei 25  $\mu\text{m}$ . Bei höheren MF-Zyklenanzahlen ist keine Änderung mehr erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass die Schichten, wie in der SLS zu sehen (Abbildung 16), zwar geschert werden, es aber zu keinem signifikanten Bruch der Plättchen kommt. Dies wird durch eine weitgehend konstante Sehnenlänge in den FBRM-Messungen bestätigt (Abbildung 17).



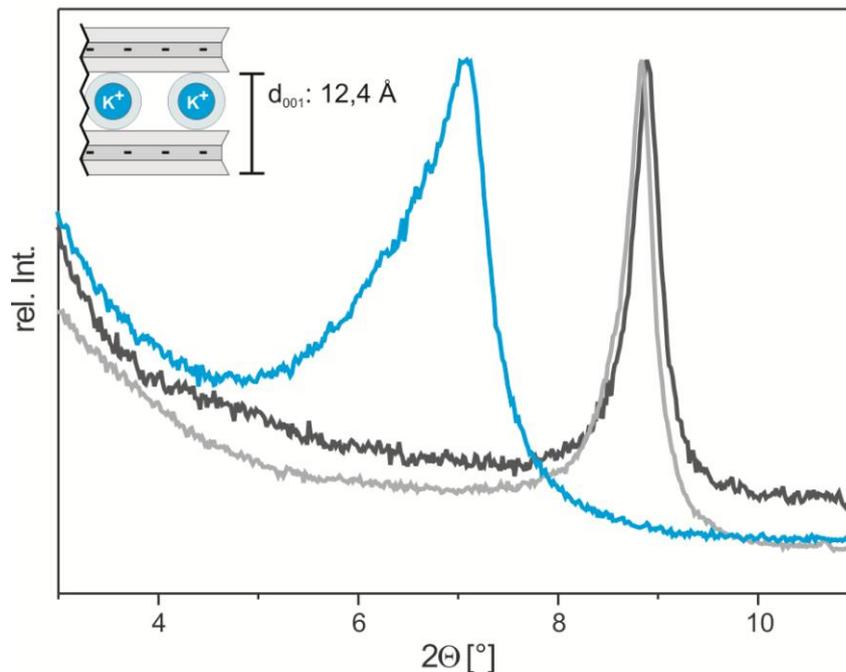
**Abbildung 17: FBRM-Messungen von Na-Hectorit (rot), von ungeschertem Mg-Hectorit (grün, durchgezogen), von Mg-Hectorit nach einem (grün, gestrichelt), zwei (grün, strichpunktiert) bzw. drei (grün, punktiert) MF-Zyklen und von K-Hectorit (blau) in Wasser**

Nach erfolgter Exfolierung wird ein vollständiger  $K^+$ -Austausch mit KCl-Lösung am Mg-Hectorit vorgenommen. Dabei geht der Zwischenschichtabstand des Hectorits von  $18,0 \text{ \AA}$  auf  $12,4 \text{ \AA}$  unter Wasser zurück, da  $K^+$ -Ionen eine sehr geringe Hydratationsenthalpie von  $-321 \text{ kJ/mol}^{[57]}$  besitzen und sich durch die schwächer ausgebildete Hydrathülle des  $K^+$ -Ions ein Einschichthydrat bildet.

In den SLS-Messungen (Abbildung 16) zeigt K-Hectorit (blau,  $d_{50} = 7 \text{ \mu m}$ ,  $d_{90} = 11 \text{ \mu m}$ ) keinen Unterschied zu Mg-Hectorit (nach drei MF-Zyklen). Es ist daher davon auszugehen, dass durch den  $K^+$ -Austausch keine bzw. nur eine geringfügige

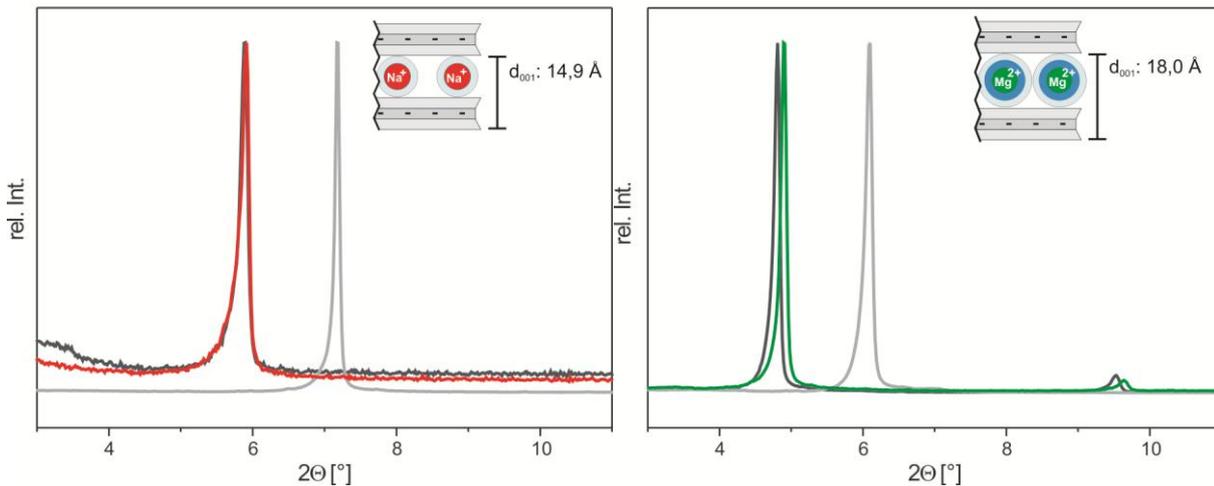
Aggregation induziert wird. Auch die FBRM-Messungen untermauern diese Aussage (Abbildung 17). Der K-Hectorit weist wie der Mg-Hectorit nach drei MF-Zyklen ein Maximum der Sehnenlänge bei 9  $\mu\text{m}$  auf und der  $d_{50}$ -Wert liegt bei 9  $\mu\text{m}$ . Lediglich der  $d_{90}$ -Wert nimmt von 25  $\mu\text{m}$  im Mg-Hectorit (drei MF-Zyklen) zu 37  $\mu\text{m}$  im K-Hectorit zu, was eine geringe Aggregatbildung vermuten lässt.

Erst durch das Trocknen des K-Hectorits an Luft bei 120 °C kollabieren die Schichten irreversibel. Im XRD-Diffraktogramm (Abbildung 18) weisen sie nun einen Schichtabstand von 10,0 Å auf (hellgrau) und zeigen ein Glimmer-ähnliches Verhalten, d. h. sie sind nicht länger quellfähig. Selbst beim Redispergieren in Wasser bleibt der Schichtabstand bei 10,0 Å erhalten (dunkelgrau) und quillt nicht wieder zur Monohydratstufe.



**Abbildung 18: XRD-Diffraktogramme von K-Hectorit unter Wasser (blau), jeweils getrocknet bei 120 °C (hellgrau) und redispergiert in Wasser (dunkelgrau)**

Dieses Verhalten ist bei Na- und Mg-Hectorit nicht zu beobachten. Beim Trocken bei 120 °C gehen der Schichtabstand von Na-Hectorit auf 12,3 Å und der von Mg-Hectorit auf 14,5 Å zurück (hellgrau) (Abbildung 19). Beide Silicate lassen sich danach aber wieder in Wasser komplett rehydratisieren und quellen auf Werte von 15,0 Å (Na-Hectorit) bzw. 18,4 Å (Mg-Hectorit) (dunkelgrau) auf. Dieser Zyklus ist reversibel und beliebig oft wiederholbar.



**Abbildung 19: XRD-Diffraktogramme von Na-Hectorit (rot, links) und Mg-Hectorit (grün, rechts) unter Wasser, jeweils getrocknet bei 120 °C (hellgrau) und redispergiert in Wasser (dunkelgrau)**

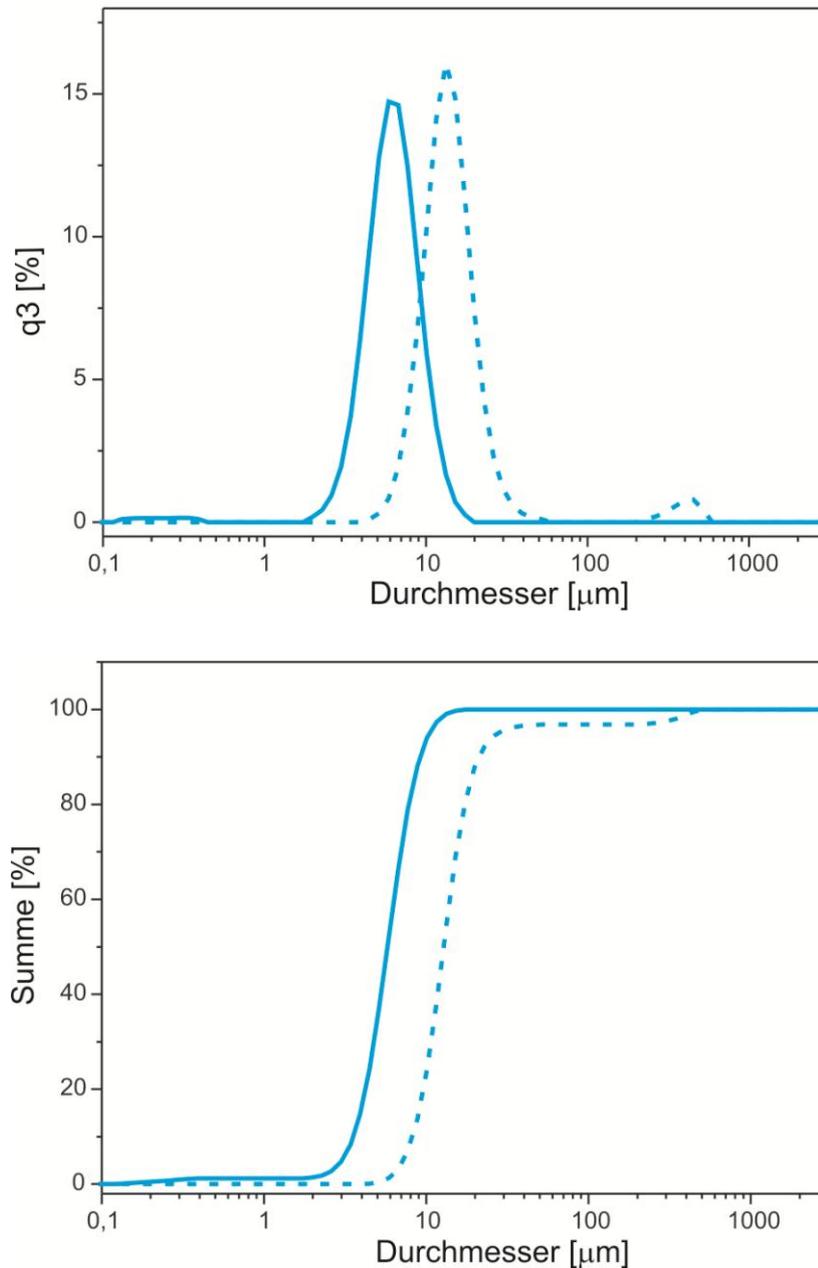
Da K-Hectorit keine interkristalline Reaktivität mehr zeigt, sind somit nur noch die äußeren Basalflächen für Austauschreaktionen zugänglich<sup>[28]</sup>. Dies bringt zwei wesentliche Vorteile mit sich:

- Für Austauschreaktionen wird eine wesentlich geringere Menge an Kationen benötigt, da selektiv nur noch die externen Basaloberflächen belegt und nicht die Zwischenschichtkationen ausgetauscht werden. Dadurch können Kosten eingespart werden, besonders bei sehr teuren oder aufwändig herzustellenden Modifikatoren.
- In einem Taktoid werden mehrere Silicatlamellen sandwichartig übereinander gestapelt. Diese sind durch ein nicht-hydratisiertes Kaliumion direkt verbrückt. Dadurch tritt im Zwischenschichtraum ein Versteifungseffekt ein, der einen Glimmer-ähnlichen Zustand erzeugt.

Durch den  $K^+$ -Austausch können so starre Plättchen geschaffen werden, die wesentlich steifer sind als einzelne Schichten und keine Gleitebenen in Form von langkettigen Alkylammoniumkationen oder hydratisierten anorganischen Kationen in den Taktoiden besitzen. Hierdurch wird die interne Versagensebene (eine der beiden möglichen Versagensebenen), die durch die Interkalation solcher langkettiger Alkylammoniumkationen oder hydratisierter anorganischer Kationen im zukünftigen Composit entstehen kann, umgangen.

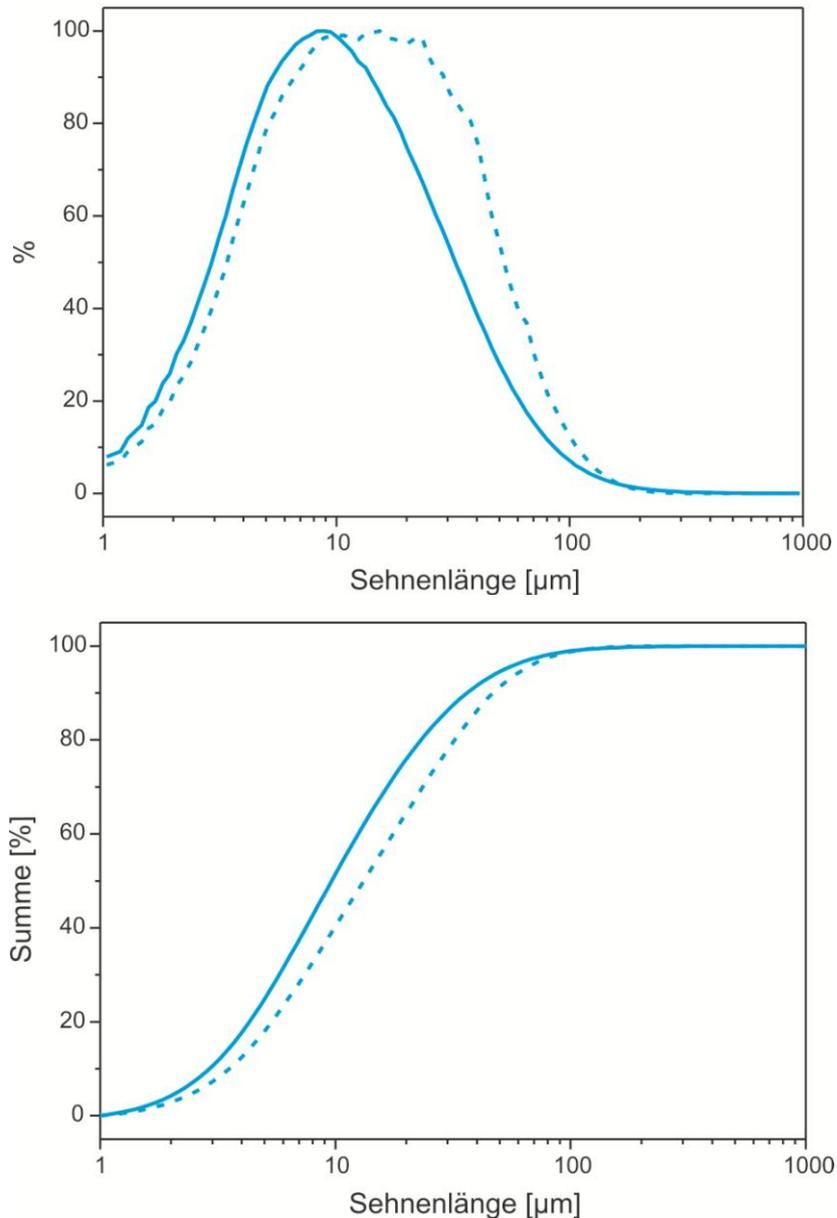
Allerdings ist es nötig, einen Weg zu finden, um die Modifikation unmittelbar nach dem  $K^+$ -Austausch und ohne Trocknungsschritt vorzunehmen und dadurch eine irreversible Agglomeration der Taktoide zu bänderartigen Strukturen bei der Trocknung zu verhindern. Grund hierfür ist die fehlende sterische Stabilisierung, die dafür sorgt, dass Schichten beim Trocknen parallel übereinander zum Liegen kommen. Bei der Trocknung kollabieren irgendwann die diffusen Doppelschichten, die elektrostatische Stabilisierung ist nicht länger wirksam und es bilden sich durch partielle parallele Überlappung der Taktoide bänderartige Agglomerate. Die entstehenden Agglomerate können durch anschließende Redispergierung in Wasser nicht mehr vollständig aufgebrochen werden (siehe SLS- und FBRM-Messungen, Abbildung 20 und Abbildung 21), weil durch die großen überlappenden Flächen absolut zu hohe Kräfte nötig wären.

Die SLS-Kurven (Abbildung 20) zeigen deutlich die Agglomeration der K-Hectorit-Plättchen beim Gefriertrocknen. Beim Vergleich von ausgetauschtem K-Hectorit in Wasser (blau, durchgezogen) mit gefriergetrocknetem und anschließend in Wasser redispergiertem K-Hectorit (blau, gestrichelt) lässt sich eine deutliche Zunahme des Durchmessermaximums von  $6\ \mu\text{m}$  auf  $13\ \mu\text{m}$  erkennen. Der  $d_{50}$ -Wert steigt von  $6\ \mu\text{m}$  auf  $13\ \mu\text{m}$  und der  $d_{90}$ -Wert nimmt von  $9\ \mu\text{m}$  auf  $22\ \mu\text{m}$  zu.



**Abbildung 20: SLS-Messungen von K-Hectorit in Wasser (blau, durchgezogen) sowie von gefriergetrocknetem und redispergiertem K-Hectorit in Wasser (blau, gestrichelt)**

Dieser Trend in der Partikelgrößenverteilung wird in den FBRM-Messungen bestätigt (Abbildung 21). Hier nimmt die Sehnenlänge im Maximum von 8 µm auf etwa 16 µm zu. Der  $d_{50}$ -Wert steigt von 10 µm auf 13 µm und der  $d_{90}$ -Wert von 36 µm auf 47 µm.



**Abbildung 21: FBRM-Messungen von K-Hectorit in Wasser (blau, durchgezogen) sowie von gefriergetrocknetem und redispersiertem K-Hectorit in Wasser (blau, gestrichelt)**

Zusammenfassend kann gezeigt werden, dass der nach *Breu et al.*<sup>[49]</sup> synthetisierte  $\text{Na}_{0,5}$ -Hectorit durch gezielte Austauschreaktionen und Verarbeitungstechniken sehr gute Voraussetzungen für die spätere Einarbeitung in PLSN bietet:

- Durch einen  $\text{Mg}^{2+}$ -Austausch kann der Na-Hectorit in einen scherlabilen Zustand überführt werden, in dem eine definierte Exfolierung und damit Einstellung des Aspektverhältnisses durch Scherung mittels Microfluidizer möglich ist.
- Im daran anschließenden  $\text{K}^+$ -Austausch entstehen scherstabile Taktoide.

- Über einen Trocknungsschritt können die Taktoide des K-Hectorits in einen Glimmer-ähnlichen Zustand gebracht werden. Dadurch sind die Zwischenschichträume im Hinblick auf die Modifikation im nachfolgenden Schritt nicht mehr zugänglich.

Allerdings entstehen durch den Trocknungsschritt des K-Hectorits Agglomerate, die eine Scherung der Taktoide im Microfluidizer, zumindest teilweise, zunichte machen. Daher ist es wünschenswert, einen Modifikator zu finden, der, neben anderen in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Kriterien, eine selektive Modifikation nur der externen Basaloberflächen ohne vorherige Trocknung zulässt, wobei sich der Modifikator nicht in die Zwischenschichten des Schichtsilicats einlagern darf.

### **3 Modifikation der äußeren Oberflächen (Kante und Basal) der Taktoide**

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, besitzen Schichtsilicate bifunktionelle externe Oberflächen mit zwei unterschiedlichen chemischen Funktionalitäten, nämlich Kanten und Basaloberflächen.

Zum einen können die Silanolgruppen an den Kanten mit Halogensilanen, Säurehalogeniden oder Silazanen über eine kovalente Bindung funktionalisiert werden<sup>[67-70]</sup>.

Zum anderen ist es möglich, die externen Basaloberflächen und den Zwischenschichtraum mit den meisten Molekülen, die eine kationische Kopfgruppe besitzen, zu modifizieren<sup>[6]</sup>. Somit können kationische Modifikatoren in die Zwischenschichten eingelagert und auf der Basaloberfläche ausgetauscht werden.

#### **3.1 Kantenmodifikation**

##### **3.1.1 Theoretische Grundlagen**

In einem ersten Schritt sollen nur die Kanten des Hectorits mit einem ATRP-Modifikator versehen werden. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten, die bereits in der Literatur beschrieben wurden (Tabelle 2).

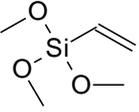
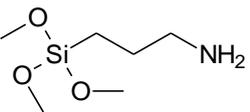
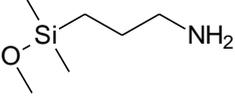
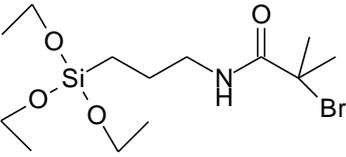
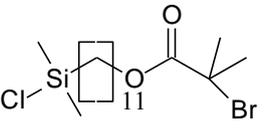
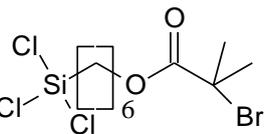
Im Wesentlichen existieren drei unterschiedliche Methoden, die mit geringen Abweichungen zur Kantenmodifikation von verschiedensten Schichtsilicaten und zur Oberflächenbelegung von Siliziumwafern angewendet werden.

Der erste Ansatz beruht darauf, die Kanten mit Mono- oder Triethoxy/methoxysilanen reagieren zu lassen, welche am Ende der Kette Doppelbindungen tragen<sup>[68]</sup>. Diese werden dann in einer nachfolgenden Polymerisation in die Polymerketten eingebunden. Bei dieser Variante sitzt der ATRP-Starter nicht auf dem Schichtsilicat. Es wird aber dennoch eine kovalente Bindung zwischen Schichtsilicat und Polymer geschaffen.

Im zweiten Ansatz reagieren das Schichtsilicat bzw. der Siliziumwafer mit Mono- oder Triethoxy/methoxysilanen bzw. Chlorosilanen, an deren Kettenende eine Aminofunktion sitzt<sup>[69;70]</sup>. Über diese Aminofunktion kann in einem weiteren Schritt eine ATRP-Gruppe angehängt werden.

Der dritte Ansatz ähnelt weitgehend dem zweiten Ansatz, allerdings finden die Schritte in umgekehrter Reihenfolge statt. Hier wird die ATRP-Funktion zuerst mit dem Silan verknüpft. In einem weiteren Schritt wird die Silanolgruppe am Schichtsilicat oder auf dem Siliziumwafer über Silanisierung verankert<sup>[67;71;72]</sup>.

**Tabelle 2: Literaturüberblick über Methoden zur Silanisierung**

Modifikator	Schichtsilicat/Wafer	Reaktionsbedingungen	Quelle
	Montmorillonit	Wasser/Ethanol (10/90 v/v), 50 °C, 1 h	Sen, Polym. Int., 2006 <sup>[68]</sup>
	Montmorillonit	THF, RT, 30 min	Shanmugaraj, J. Colloid Interface Sci., 2006 <sup>[69]</sup>
	Laponit	Toluol, Rückfluss, 6 h	Wheeler, Chem. Mater., 2005 <sup>[70]</sup>
	Laponit	Toluol/ TMA, RT, 4 d	Wheeler, Chem. Mater., 2006 <sup>[67]</sup>
	Siliziumwafer	Toluol, 60 °C, 4 h	Granville, Macromolecules, 2004 <sup>[71]</sup>
	Siliziumwafer	Toluol, RT, 18 h	Kong, Macromolecules, 2001 <sup>[72]</sup>

### 3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

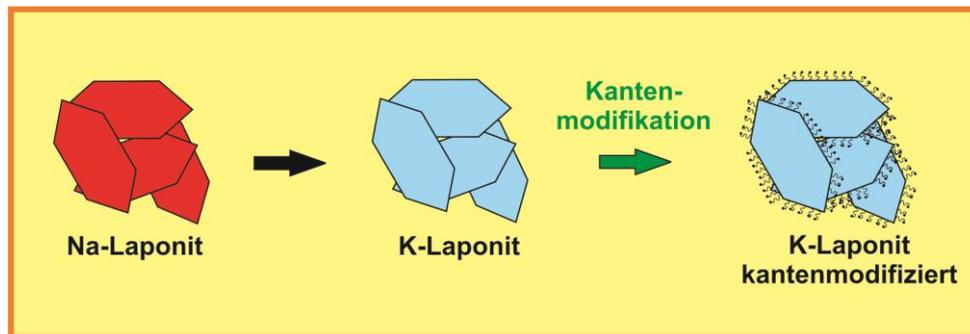


Abbildung 22: Kantenmodifikation von Laponit

Bei dem im Folgenden beschriebenen Austausch und der Kantenmodifikation wird anstelle des nach *Breu et al.*<sup>[49]</sup> synthetisierten Hectorits ein Laponit verwendet (Abbildung 22). Hierbei handelt es sich um das Optigel SH der Firma Southern Clay Products. Dies ist ein farbloser, synthetischer Hectorit mit der Formel  $\text{Na}_{0,4}[\text{Mg}_{2,6}\text{Li}_{0,4}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , der über Hydrothermalsynthese hergestellt wird. In industriellen Produkten findet er häufig als Rheologieadditiv Verwendung, da er aus sehr kleinen, meist delaminierten Taktoiden mit einem Durchmesser zwischen 10 nm und 40 nm besteht. Diese bilden in der Regel Kartenhausstrukturen aus<sup>[73]</sup>.

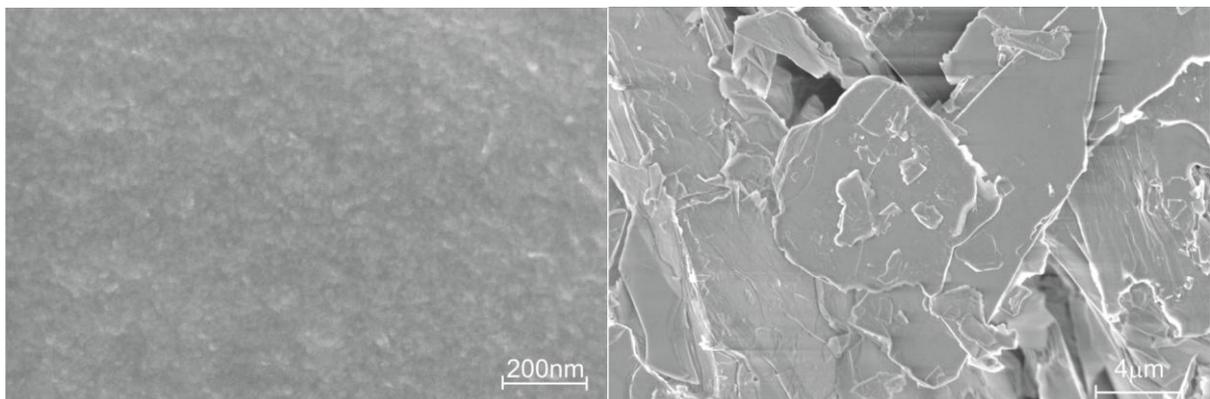


Abbildung 23: REM-Aufnahme von Laponit und Na-Hectorit

Beim Vergleich von REM-Aufnahmen (InLens, 3,00 kV) des Laponits mit einem am Lehrstuhl über Schmelzsynthese hergestellten Hectorit fällt sofort die unterschiedliche Strukturgröße auf. Die REM-Aufnahme des Laponits (Abbildung 23, links) zeigt einen homogenen Film. Bei genauerer Betrachtung sind einzelnen Plättchen erkennbar, die sich überlagern, und, wie bei *Balnois et al.*<sup>[73]</sup> mit dem AFM

gemessen, in der Größenordnung zwischen 10 nm und 40 nm liegen. Im Gegensatz dazu sind bei der REM-Aufnahme des Na-Hectorits (Abbildung 23, rechts) einzelne Taktoide gut unterscheidbar. Hier liegt die durchschnittliche Plättchengröße bei etwa 20  $\mu\text{m}$ .

Aufgrund dieser Größenunterschiede besitzt der Laponit eine wesentlich höhere Anzahl an Kantensilanolgruppen als der nach *Breu et al.*<sup>[49]</sup> synthetisierte Hectorit. Diese Anzahl lässt sich folgendermaßen abschätzen:

Der bei *Breu et al.*<sup>[74]</sup> vermessene Cs-Hectorit-Kristall mit der Formel  $[\text{Cs}_{0,5}][\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}][\text{Si}_4]\text{O}_{10}\text{F}_2$  besitzt die Gitterkonstanten  $a = 5,240 \text{ \AA}$  und  $b = 9,094 \text{ \AA}$ . Daraus ergibt sich eine Grundfläche von  $47,655 \text{ \AA}^2$  für 4 Si-Atome oder ein Platzbedarf von  $11,914 \text{ \AA}^2$  pro Si-Atom. Der Si-Si-Abstand  $l_{\text{Si-Si}}$  in der Schicht (Abbildung 24) lässt sich zu  $3,030 \text{ \AA}$  bestimmen. Dieser Abstand legt nahe, dass nicht alle benachbarten Gruppen für das Grafting zugänglich sein werden. Da alle trioktaedrischen 2:1-Schichtsilicate ähnliche Abstände aufweisen, lassen sich auch vergleichbare Graftingdichten erwarten.

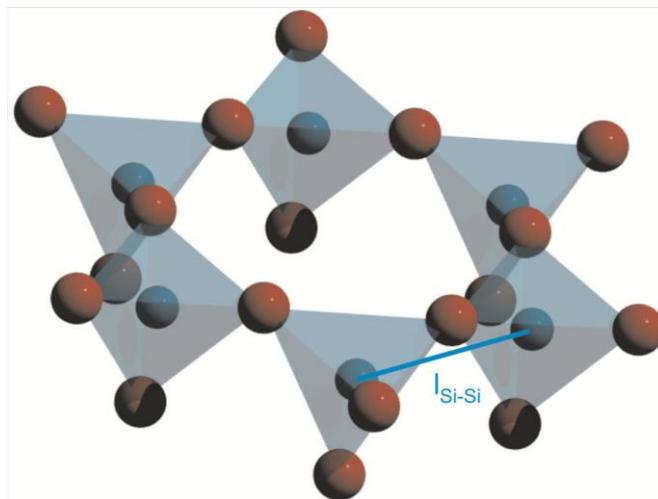


Abbildung 24: Kagomee-Netz mit gemessenem Si-Si-Abstand  $l_{\text{Si-Si}}$

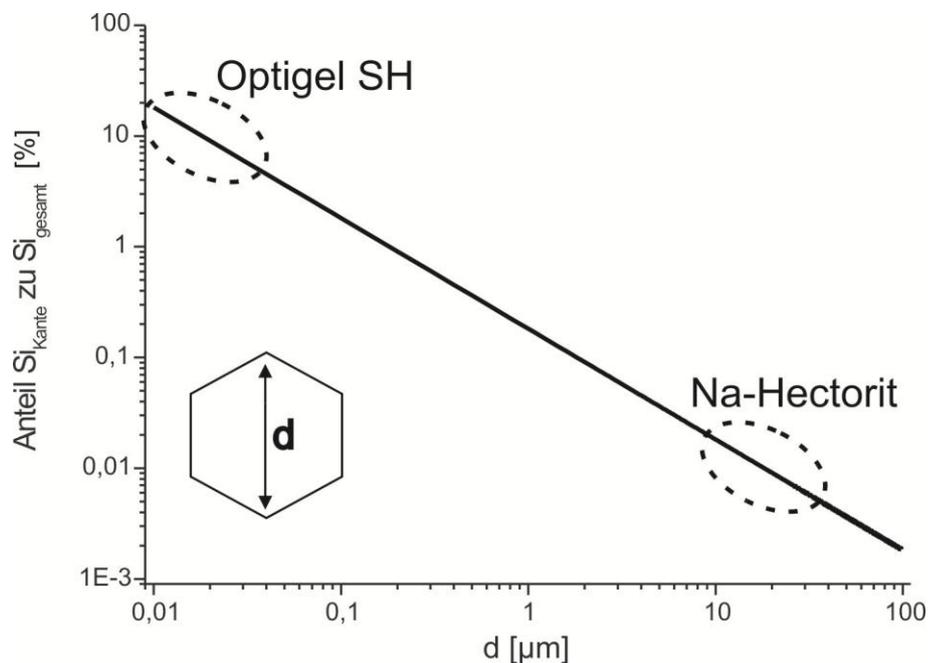
Geht man zur Vereinfachung von hexagonalen Plättchen aus, so lassen sich für diese aus dem Si-Si-Abstand  $l_{\text{Si-Si}}$  einfache Geometrieigenschaften abschätzen:

$$\text{Fläche } A \quad A = \frac{3}{2} \cdot l_{\text{Si-Si}}^2 \cdot \sqrt{3} \quad (4)$$

$$\text{Umfang } U \quad U = 6 \cdot l_{\text{Si-Si}} \quad (5)$$

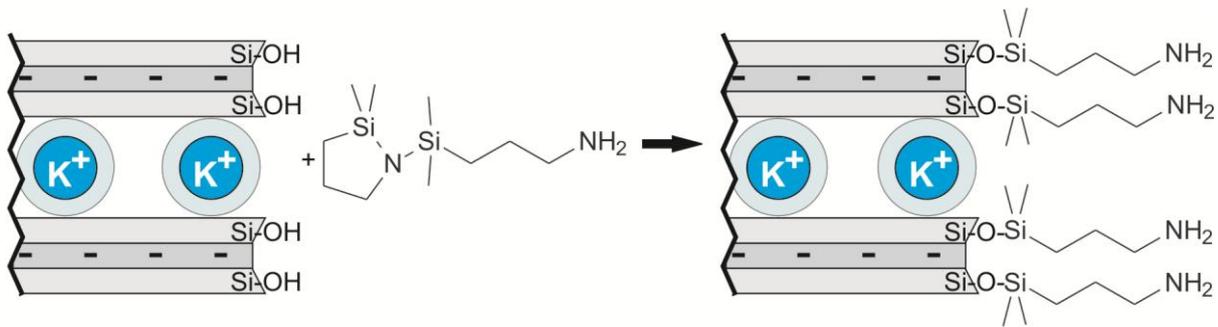
Durchmesser  $d$   $d = 2 \cdot l_{\text{Si-Si}}$  (6)

Basierend auf dieser vereinfachten Abschätzung ist die Kantensilanolanzahl von Laponit um den Faktor 100 größer als die von Na-Hectorit und somit auch im IR und NMR detektierbar (Abbildung 25). Daher werden die nachfolgenden Kantenmodifikationen zuerst an Laponit durchgeführt, um einen verlässlichen Nachweis zu erbringen, dass diese Modifikationen realisierbar sind. Unter der Annahme vergleichbarer Reaktivität werden die so entwickelten Reaktionsbedingungen später dann analog auf den Na-Hectorit angewendet.



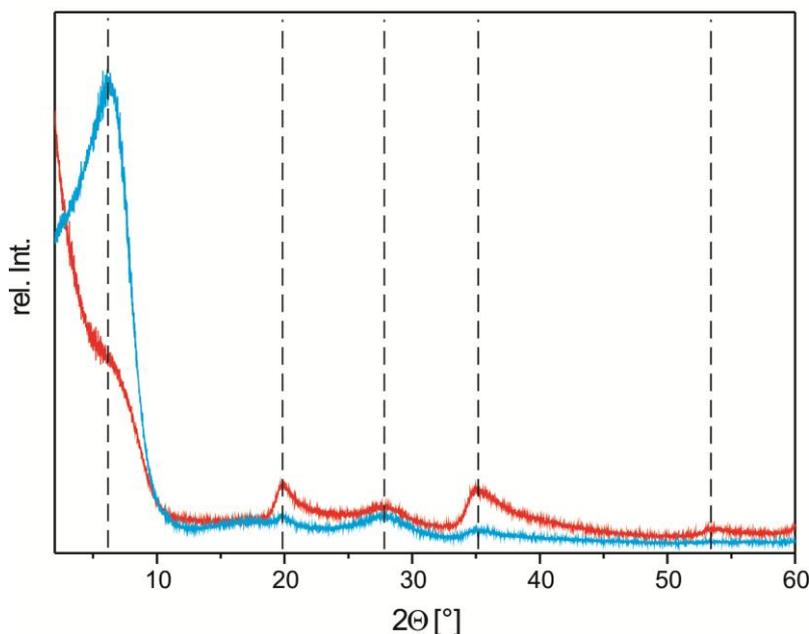
**Abbildung 25: Vergleich der Anteile der Si-Atome an den Kanten im Optigel SH (Laponit) und im Na-Hectorit**

Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Silanisierungen (Tabelle 2) soll in der nachfolgenden Reaktion eine bisher wenig verwendete Chemikalie eingesetzt werden. 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin ist ein hoch-reaktives technisches Silanisierungsmittel, das in großen Mengen von WACKER SILICONES produziert und umgesetzt wird. Daraus resultiert ein verhältnismäßig günstiger Handelspreis, der im Hinblick auf eine spätere, industrielle Anwendung des beschriebenen Verfahrens als wichtige Voraussetzung gelten darf. Die Reaktivität ist so hoch, dass es zur quantitativen Bestimmung von Silanolgruppen herangezogen werden kann<sup>[75]</sup>.



**Abbildung 26: Kantenmodifikation von Laponit mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin**

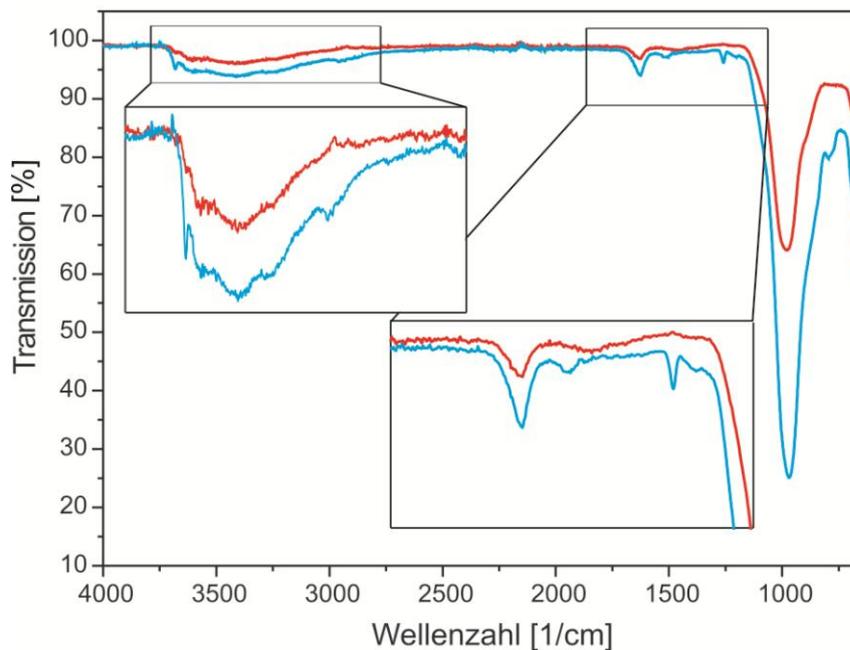
Laponit mit der Formel  $\text{Na}_{0,4}[\text{Mg}_{2,6}\text{Li}_{0,4}]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  wird in VE-Wasser dispergiert und anschließend wird ein Ionenaustausch mit einer 1M KCl-Lösung durchgeführt. Hierbei werden die Natrium- vollständig gegen Kaliumionen ausgetauscht. Der so erhaltene Laponit wird gefriergetrocknet. In einem ersten Schritt wird Laponit mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin in trockenem THF unter Rückfluss umgesetzt (Abbildung 26). Es werden Imidazol und Dodecylbenzolsulfonsäure in katalytischen Mengen zugegeben. Der Laponit wird daraufhin mehrmals mit THF gewaschen, im Wasser dialysiert und anschließend gefriergetrocknet. Es werden XRD-Diffraktogramme, IR-Spektren und  $^{29}\text{Si}$ -Spektren aufgenommen.



**Abbildung 27: XRD-Diffraktogramme von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau)**

Der Vergleich der XRD-Diffraktogramme von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau) in Abbildung 27 zeigt, dass kein relevanter Unterschied der Reflexlagen der Basalreflexe feststellbar ist. Es kommt somit zu keiner Einlagerung des Silazans in die Schichten. Die breiten Reflexe sind auf die geringe Ladungshomogenität, die unterschiedliche Hydratationsstufen von Zwischenschichten im selben Taktoid nach sich zieht, und auf die kleinen Taktoiddicken zurückzuführen. Der Reflex bei  $5,9^\circ 2\Theta$  ( $14,8 \text{ \AA}$ ) ist der 001-Reflex des Laponit. Als weitere Reflexe treten  $19,9^\circ 2\Theta$ ,  $27,6^\circ 2\Theta$ ,  $35,1^\circ 2\Theta$  und  $53,5^\circ 2\Theta$  auf<sup>[76]</sup>.

Ein Vergleich der IR-Spektren von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau) zeigt hingegen einige Unterschiede (Abbildung 28). So werden neue Banden bei  $3.268 \text{ cm}^{-1}$  (C-N),  $2.960 \text{ cm}^{-1}$  und  $1.514 \text{ cm}^{-1}$  (C-H<sub>2</sub>) und  $1.260 \text{ cm}^{-1}$  (Si-Me) sichtbar.



**Abbildung 28: IR-Spektren von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau)**

Am aussagekräftigsten sind jedoch die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Festkörperspektren (Abbildung 29). Sie bestätigen eine Silanisierung der Kanten. Im Spektrum des Laponit (rot) sind zwei Peaks zu sehen, der Q<sub>3</sub>-Peak bei  $-94,6 \text{ ppm}$ , hervorgerufen durch die Si-Kerne in den Tetraederschichten ( $\text{Si}(\text{OMg})(\text{OSi})_3$ ), und der Q<sub>2</sub>-Peak bei  $-86,7 \text{ ppm}$ , welcher von den Silanolgruppen an den Kanten stammt ( $\text{Si}(\text{OMg})(\text{OSi})_2(\text{OH})$ ). Beim silylierten Laponit (blau) nimmt das Q<sub>2</sub>-Signal ab, während bei  $10,6 \text{ ppm}$  ein weiteres

Signal hinzukommt. Dieses wird durch das Monoalkoxysilan hervorgerufen (Abbildung 29)<sup>[67;77]</sup>.

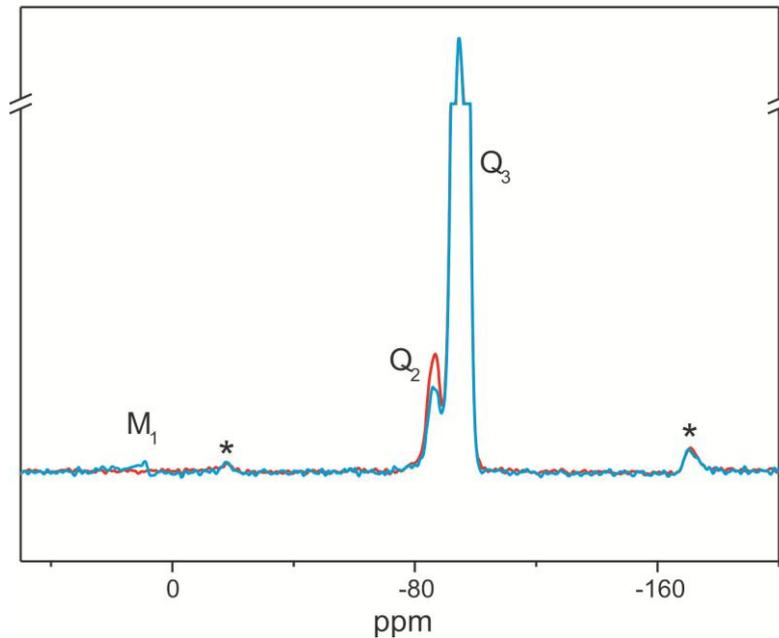


Abbildung 29: <sup>29</sup>Si-Spektrum von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau)

Alle drei Messmethoden weisen auf die erfolgreiche Kantenmodifikation des Laponit hin. In einem weiteren Schritt muss nun eine Möglichkeit gefunden werden, den ATRP-Starter an dem mit Silazan modifizierten Laponit kovalent anzubinden. Eine Möglichkeit hierfür wäre, den kantenmodifizierten Laponit in trockenem THF zu dispergieren und mit Isobuttersäurebromid und Trimethylamin unter Argon zu rühren. Anschließend sollte die Suspension in THF und Wasser dialysiert und danach gefriergetrocknet werden (Abbildung 30).

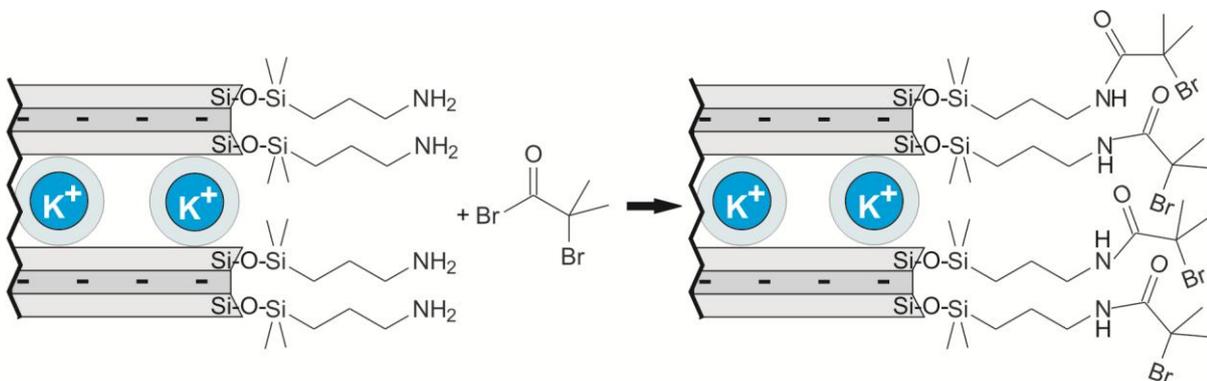


Abbildung 30: Kantenmodifikation von Laponit mit Isobuttersäurebromid

Diese Funktionalisierung für die ATRP wie auch die Übertragung der Kantenmodifikation auf den synthetischen Na-Hectorit konnten aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht mehr ausgearbeitet werden.

Die Herausforderung bei der Übertragung wird hierbei vor allem der fehlende direkte Nachweis einer erfolgreichen Modifikation sein, da die Kantensilanolanzahl unterhalb jeglicher Nachweisgrenze liegt. Ein indirekter Nachweis wäre durch die anschließende Polymerisation möglich. Die Ketten des Polymers könnten dann evtl. durch IR und  $^{13}\text{C}$ -Festkörper-NMR detektiert werden, sofern kein Sacrificial-Initiator in der Polymerisationslösung verwendet wird.

## 3.2 *Basalflächenmodifikation*

### 3.2.1 Theoretische Grundlagen

Die Basalflächenmodifikation wird im Gegensatz zur Kantenmodifikation nicht über die Ausbildung kovalenter Bindungen, sondern über Ionenaustausch und elektrostatische Anbindung durchgeführt<sup>[6]</sup>.

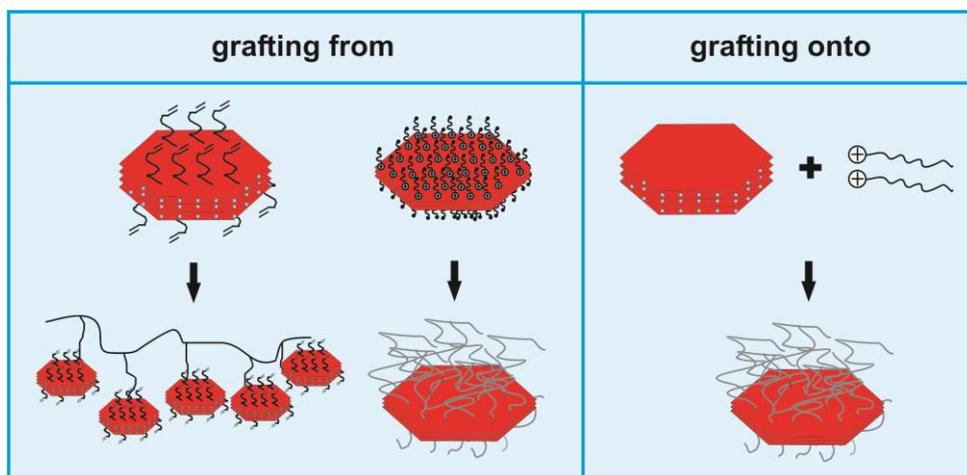


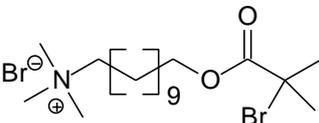
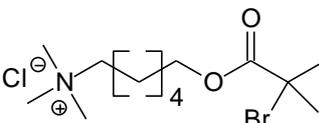
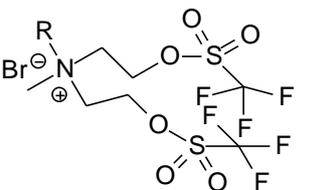
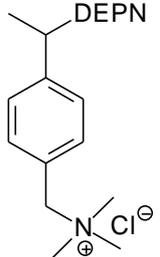
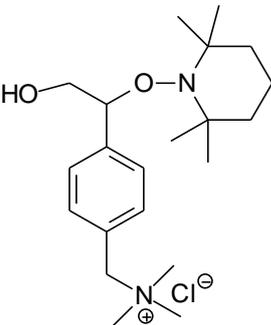
Abbildung 31: Basalflächenmodifikation mittels „grafting from“- und „grafting onto“-Methode

Grundsätzlich sind zwei verschiedene Arten der Modifikation denkbar. Zum einen kann das Schichtsilicat mit Kationen modifiziert werden, die eine Doppelbindung tragen und sich somit in eine Polymerkette einpolymerisieren lassen<sup>[68;78;79]</sup>. Zum anderen ist die Modifikation des Schichtsilicats mit einem kationischen Modifikator, der zudem eine Startergruppe enthält, denkbar, um die Ketten direkt vom Silicat wegwachsen zu lassen<sup>[80;81]</sup>. Diese Methode wird auch als „grafting from“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu steht das „grafting onto“-Verfahren<sup>[82-84]</sup>, bei dem bereits bestehende Polymerketten mit einer kationischen Kopfgruppe auf die Oberfläche gebracht werden (Abbildung 31).

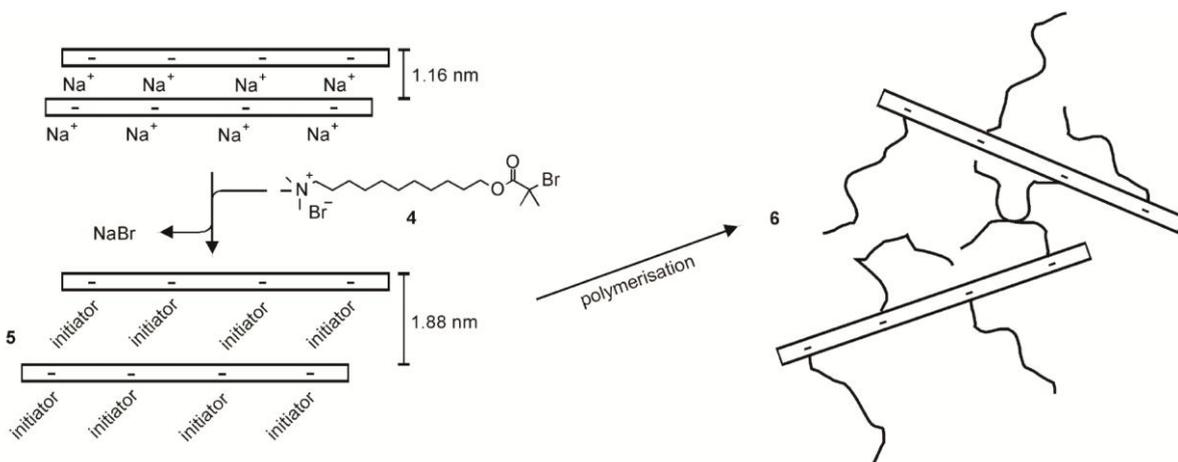
Vorteil der „grafting from“-Methode ist eine dichtere Kettenbelegung. Dies konnte durch *Prucker* und *Rühe*<sup>[85]</sup> gezeigt werden. Zudem sind Monomere bzw. Initiator-moleküle leichter auf die Schichtsilicatoberfläche zu bringen, da sie im Gegensatz zu sperrigen und langen Ketten keine sterische Hinderung aufweisen<sup>[86]</sup>. In einem anderen Experiment konnten *Behling et al.*<sup>[87]</sup> zeigen, dass mit zunehmender Belegung pro Oberfläche die Wachstumsrate der Polymerisation drastisch steigt, was zu längeren Ketten bzw. einer kürzeren Polymerisationszeit führt.

Für die Basalflächenmodifikation gibt es bereits zahlreiche Beispiele in der Literatur, wobei die Modifikation mit ATRP-Startern gegenüber der Modifikation mit NMP-Startern überwiegt (Tabelle 3).

Tabelle 3: Literaturüberblick über ATRP- und NMP-Modifikatoren

Modifikator	Schichtsilicat	Polymer	Quelle
	Na-Montmorillonit	PMMA	Böttcher, J. Mat. Chem., 2002 <sup>[80]</sup>
	Na-Montmorillonit	PHEMA/PLLA	Yang, Polymer, 2006 <sup>[88]</sup>
	Na-Montmorillonit	PMMA/PDMAEMA	Yang, Langmuir, 2007 <sup>[89]</sup>
	Na-Montmorillonit	PS	Zhao, Polymer, 2004 <sup>[90]</sup> Zhao, J. Pol. Sci. A, 2004 <sup>[91]</sup>
	Na-Montmorillonit	PS/PTHF	Yenice, J. Pol. Sci. A, 2009 <sup>[92]</sup>
	Montmorillonit K10	PHEMA	Oral, J. Mater. Res., 2008 <sup>[93]</sup>
	Cloisite 30B	PTHF	Tasdelen, Macromol., 2008 <sup>[94]</sup>
	Laponit	PS	Konn, Macromol., 2007 <sup>[95]</sup>
	Na-Montmorillonit	PS/PCL	Sogah, Macromol., 2006 <sup>[96]</sup>

Die erste Arbeitsgruppe, die einen kationischen ATRP-Starter auf ein Schichtsilicat brachte, war die Gruppe um *H. Böttcher* und *M. Hallensleben*<sup>[80]</sup>. Sie synthetisierten 2002 11'-(N,N,N-Trimethylammoniumbromid)undecanyl-2-Bromoisobutyrat (2) über einen zweistufigen Prozess. Als Schichtsilicat verwendeten sie Na-Montmorillonit und brachten in einem Austauschprozess den Initiator sowohl auf die äußeren Basaloberflächen als auch in die Zwischenschichten. Ziel war es, durch die Polymerisation ein komplett delaminiertes Nanocomposit herzustellen<sup>[80]</sup> (Abbildung 32).



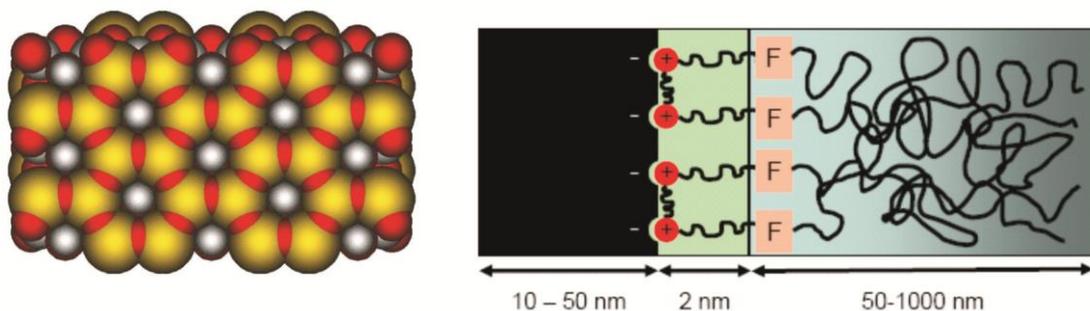
**Abbildung 32: Modifikation von Na-Montmorillonit mit ATRP-Starter und Herstellung eines exfoliierten PLSN<sup>[80]</sup>**

Viele weitere Arbeitsgruppen führten ausgehend von dieser Arbeit ähnliche Experimente durch. Allen ist jedoch der Grundgedanke der in-situ-Delamination gleich. Ziel der Arbeiten ist der komplette Austausch der Zwischenschichtionen durch Initiatormoleküle, um delaminierte PLSN herzustellen. Als Beweis für die erfolgreiche Delaminierung führen die meisten Arbeitsgruppen den Verlust der Röntgenreflexe im XRD-Diffraktogramm an<sup>[82;96;97]</sup>. Dieser Verlust kann jedoch durch mehrere alternative Gründe verursacht werden:

1. Oft wird relativ wenig exfolierter bzw. delaminierter Füllstoff in das Composit eingebracht. Sinkt der Füllstoffgehalt unter 5 %, so ist die Verdünnung in der Regel so hoch, dass mögliche Reflexe im Rauschen des Diffraktogramms „verschwinden“.

2. Durch die Exfolierung bzw. Delaminierung kommt es, wie zuvor erläutert, zur Scherrerverbreiterung der Röntgenreflexe. Diese entsteht durch die Verringerung der Partikeldicke der Schichtsilicate aufgrund von Exfolierung bzw. Delaminierung. Dadurch wird die Halbwertsbreite der Peaks im Diffraktogramm nach der Scherrerformel vergrößert (Formel 3), was die Nachweisgrenze weiter verringert.
3. Durch Wechsellagerungen unterschiedlicher Schichtabstände, z.B. hervorgerufen durch unterschiedliche Hydratationsgrade, kann es ebenfalls zu Peakverbreiterungen kommen, begleitet durch eine starke Verringerung der Reflexintensität durch die fehlende Braggsche Ordnung.
4. Bei der Compoundierung geht jegliche Texturierung verloren, die in der bevorzugt verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie die Basalreflexe relativ verstärkt.

Somit scheint eine erfolgreiche Delamination in den meisten Fällen nicht durch XRD nachgewiesen. Diese Vermutung wird häufig durch entsprechende TEM-Aufnahmen bestätigt, in denen immer noch Taktoidstapel zu sehen sind<sup>[81;91]</sup>. Zudem ist die Delamination nicht zwingend wünschenswert, da sich einzelne Schichten wellen können und so das Aspektverhältnis und die intrinsische Steifigkeit abnehmen<sup>[62]</sup>.



**Abbildung 33: Optimierung der Interphase**

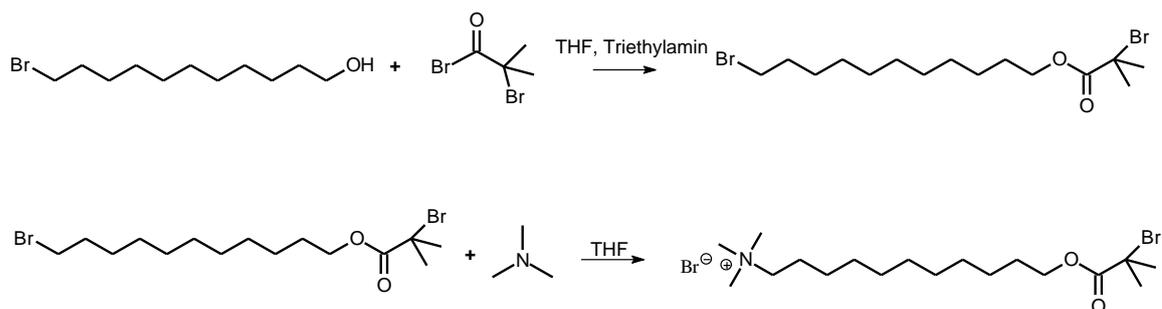
Der Basalmodifikator enthält also zwei wesentliche Gruppen. Zum einen eine Starter- bzw. Initiatorgruppe, die eine anschließende Polymerisation ermöglicht, und zum anderen eine kationische Kopfgruppe. Diese Kopfgruppe muss in der Lage sein, der Gefahr einer potentiellen Ablösung der Polymerkette von der Oberfläche zu trotzen. Langfristiges Ziel ist die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Polymerketten

auf dem Schichtsilicat und Matrixpolymerketten (Abbildung 33). Dabei sollen über eine lebende Polymerisation von der Oberfläche weg gezielt Oligomere synthetisiert werden, deren Kettenlängen entweder unterhalb oder oberhalb der kritischen Verschlaufungslänge<sup>[98-100]</sup> liegen. Gerade bei den langen Polymerketten besteht die Gefahr einer entropisch induzierten Ablösung der Polymerketten von der Oberfläche. Weiterhin ist durch das erwünschte Entanglement der Modifikatormoleküle mit der Polymermatrix eine enthalpisch induzierte Ablösung möglich, so dass die Wechselwirkung der kationischen Kopfgruppe mit dem Schichtsilicat maximiert werden muss. Ein erster Lösungsansatz ist die Verbesserung der elektrostatischen Wechselwirkungen durch Erhöhung der Ladungszahl pro Modifikatormolekül und Minimierung des Abstands der Kopfgruppe zum Ladungsursprung (Oktaederschicht). Idealerweise reicht hierfür die Kopfgruppe möglichst weit in die Vertiefungen der Schichtsilicatoberfläche hinein<sup>[101]</sup>. Die Oberflächenladung in einer fest adsorbierten Monolage der Kationen in der Sternschicht sollte durch die Kationen voll abgesättigt sein, wodurch das Zeta-Potential einen Wert nahe Null erreicht<sup>[102]</sup>. Die Synthese unterschiedlicher Basalmodifikatoren wird im folgenden Kapitel eingehend diskutiert.

### **3.2.2 Ergebnisse und Diskussion**

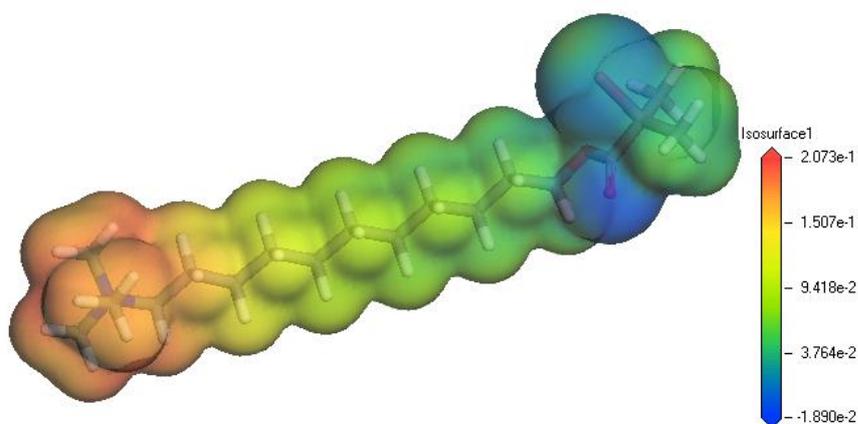
#### **3.2.2.1 Mono-, di- und trikationische Modifikatoren**

Zuerst wird der von *Böttcher et al.*<sup>[80]</sup> verwendete Modifikator in einem zweistufigen Prozess hergestellt (Abbildung 34). Dazu werden 11-Bromundecan-1-ol und Trimethylamin in trockenem THF mit 2-Brom-2-Methylpropionylbromid umgesetzt. Das entstandene Trimethylaminhydrobromid wird abgefiltert und 11'-Bromundecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (1) wird gewaschen, gesäult und getrocknet. In einem zweiten Schritt erfolgt die Umsetzung des entstandenen Öls mit einer ethanolischen Trimethylaminlösung in trockenem THF. Die Lösemittel werden im Vakuum abgezogen und das entstandene Produkt (2) wird mit Ether gewaschen und anschließend getrocknet.



**Abbildung 34: Synthese von 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2)**

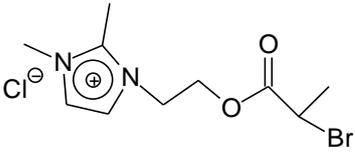
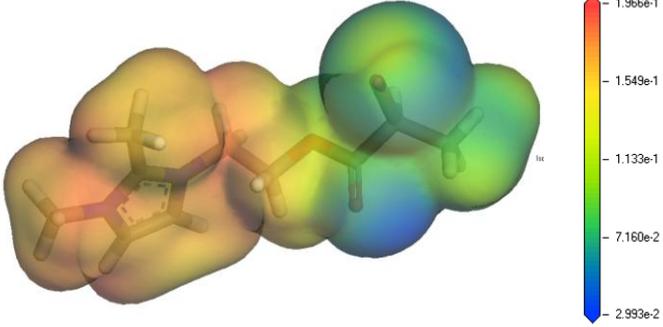
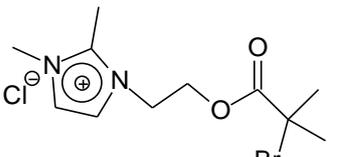
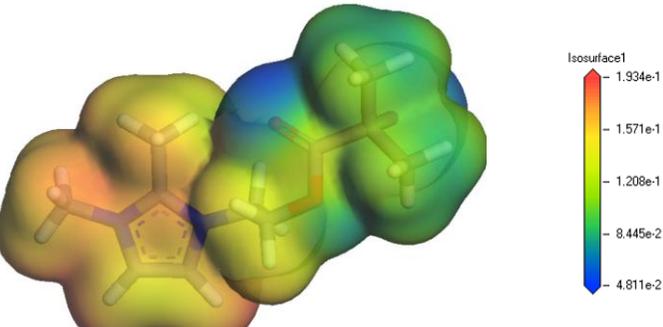
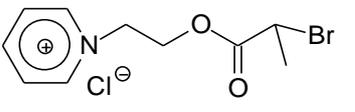
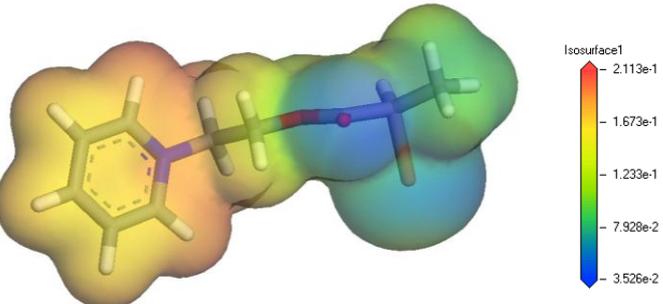
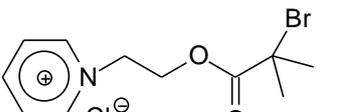
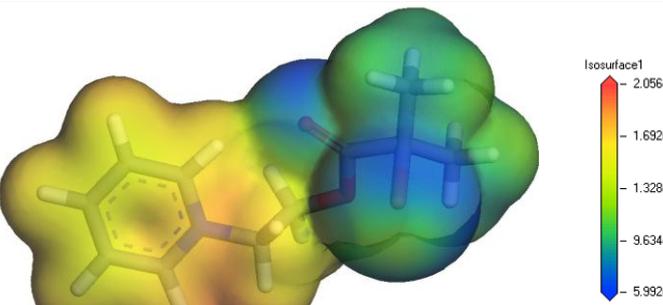
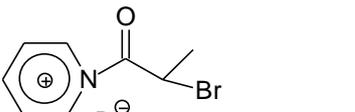
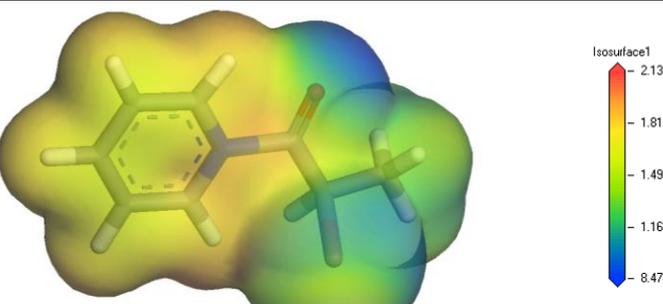
Der hergestellte Modifikator wird mit dem Computerprogramm MS-Modeling simuliert. Auf Basis quantenchemischer Ansätze kann dabei das molekulare elektrostatische Potential (ESP) berechnet und grafisch mittels Farbverlauf dargestellt werden. In Abbildung 35 ist die kationische Kopfgruppe rot, die deutlich weniger kationische ATRP-Gruppe blau gekennzeichnet. Es ist daher davon auszugehen, dass die kationische Kopfgruppe und nicht die ATRP-Startergruppe auf der Oberfläche des Schichtsilicats zum Liegen kommt.



**Abbildung 35: 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2)**

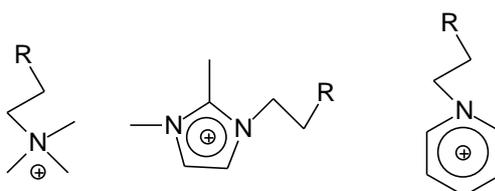
In weiteren Synthesen wurden ähnliche Modifikatoren hergestellt. Deren Strukturen und die ESP-Farbverläufe sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: ATRP-Starter (5), (6), (8), (9) und (10) für die Oberflächenmodifikation

(5)		
(6)		
(8)		
(9)		
(10)		

Im Wesentlichen unterscheiden sich die verschiedenen Modifikatoren in der kationischen Kopfgruppe, der Spacerlänge und der Startergruppe:

1. Für die kationische Kopfgruppe wurden anstatt Tetraalkylammoniumkationen auch Imidazolium- und Pyridiniumkationen verwendet (Abbildung 36). Grund hierfür ist die höhere thermische Zersetzungstemperatur. *Xie et al.*<sup>[103]</sup> zeigten, dass die Zersetzungstemperatur von Tetraalkylammoniumkationen im Montmorillonit zwischen 155 °C und 180 °C liegt. Da in diesem Bereich auch die Verarbeitungstemperatur der gängigsten Polymere liegt, muss mit einer zumindest partiellen Zersetzung des Modifikators bei der Verarbeitung gerechnet werden. *Stoeffler et al.*<sup>[104]</sup> zeigten, dass durch Verwendung von Pyridiniumkationen die thermische Zersetzungstemperatur um bis zu 50 % auf ca. 250 °C ansteigt. Die stabilste Kopfgruppe ist jedoch die der Imidazoliumkationen. *Awad et al.*<sup>[105]</sup> führten 2003 hierzu umfassende Untersuchungen durch. Je nach Alkylseitenkette und Gegenion lassen sich Moleküle erhalten, die sich erst bei Temperaturen über 600 °C zersetzen. Dies ist hauptsächlich auf die Resistenz der Ringspaltung während thermischer Zersetzung zurückzuführen. Da die Methylsubstitution in der 2-Position (zwischen den beiden N-Atomen) die thermische Stabilität noch weiter erhöht<sup>[105]</sup>, scheint das 1,2-Dimethylimidazoliumkation für die in dieser Arbeit beschriebene Anwendung sehr gut geeignet.



**Abbildung 36: Tetraalkylammoniumkation, 1,2-Dimethylimidazoliumkation und Pyridiniumkation**

2. Der Einfluss der Spacerlänge ist nur sehr wenig untersucht. Die Arbeitsgruppen um *Yan*<sup>[106]</sup> und *Güngör*<sup>[107]</sup> haben Versuche mit C<sub>12</sub>- und C<sub>16</sub>-Ketten durchgeführt. Ihre Versuche zeigen, dass mit steigender Alkylkettenlänge die Menge, die auf der Oberfläche adsorbiert wird, ansteigt. Grund dafür ist die Zunahme der van der Waals-Kräfte zwischen Schichtsilicatoberfläche und Modifikator mit steigender Kettenlänge. Zudem ist

die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge in Wasser verringert, was dazu führt, dass längere Ketten, einmal am Schichtsilicat adsorbiert, ungern wieder in Lösung gehen. *Zhu et al.*<sup>[108]</sup> konnten zeigen, dass die Kettenlänge eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung in unpolaren Lösemitteln spielt. Nach *Liang et al.*<sup>[109]</sup> besitzt die Kettenlänge zudem einen Einfluss auf das Zeta-Potential. Im Idealfall kann das Zeta-Potential auf Null gebracht werden. Dies führt sowohl zu einer Destabilisierung der Partikel in Lösung und somit zum Ausflocken als auch zu einer abgesättigten Oberfläche. Diese bietet den Vorteil, dass durch sie das Bestreben anderer Kationen, sich auf der Oberfläche anzulagern, unterbunden wird. Ein Beispiel dafür sind die kationischen Kupferkomplexe, die als Katalysatoren bei der ATRP dienen.

- Die beiden synthetisierten Startergruppen unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Trotzdem variieren die Gleichgewichtskonstanten dieser Startergruppen um fast zwei Größenordnungen, wie dies *Tang et al.*<sup>[110]</sup> belegen konnten. Inwieweit dies für die Herstellung der Composite relevant ist, muss in späteren Polymerisationen geklärt werden.

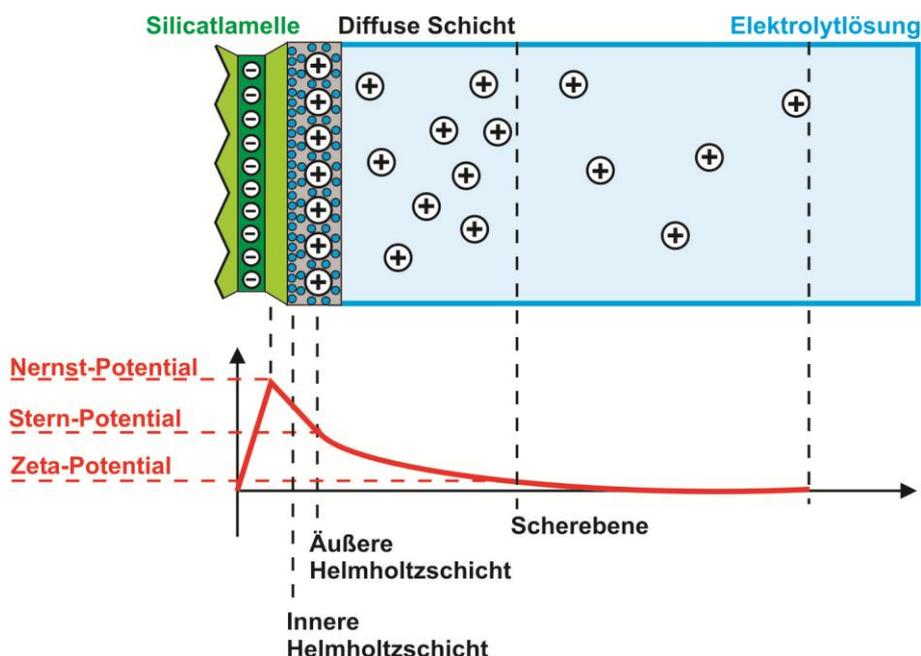


Abbildung 37: Sternmodell einer anionischen Silicatlamelle in Elektrolytlösung (nach<sup>[111]</sup>)

Um die Absättigung der Oberflächenpotentiale zu bestimmen, werden Zeta-Potentialmessungen durchgeführt. Schichtsilicate lassen sich in der Kolloidchemie

als anionische Lamellen (Nernst-Potential  $\Psi_0$ ) mit adsorbierten Gegenionen beschreiben<sup>[111]</sup>. Diese adsorbierten hydratisierten Kationen stellen die sogenannte äußere Helmholtzschicht dar (Abbildung 37). Sie ist als eine starre Schicht anzusehen, in der der Potentialverlauf linear abfällt. Zusammen mit der inneren Helmholtzschicht, die aus adsorbierten Lösemittelmolekülen besteht, welche direkt zwischen Schichtsilicatlamelle und adsorbierten Kationen sitzen, bildet sie die Sternschicht (Abbildung 37, grau markiert) (Stern-Potential  $\Psi_S$ ). Die negative Ladung an der Oberfläche (grün) kann in der Regel nicht durch die äußere Helmholtzschicht kompensiert werden, so dass sich eine „diffuse Wolke“ aus Gegenionen um die Taktoide anlagert. Diese diffuse Schicht wird nach *Gouy* und *Chapman* auch als Gouy-Chapman-Schicht bezeichnet. Die Gegenionen in dieser Schicht sind nicht fixiert, sondern frei beweglich und unterliegen der Diffusion. Die Konzentration der Gegenionen nimmt mit zunehmendem Abstand von der Teilchenoberfläche exponentiell ab<sup>[112]</sup>. Zur Vereinfachung wird ein Abfall auf Null angenommen. Wird nun die diffuse Doppelschicht teilweise abgeschert und ein elektrisches Feld an die Suspension angelegt, so diffundieren die Teilchen darin. Bei genügend hoher Geschwindigkeit ist es dadurch möglich, die diffuse Schicht fast vollständig abzustreifen. Das Potential an der Scherebene nach Abstreifen der diffusen Schicht ist als Zeta-Potential  $\zeta$  bekannt und wird nach der Formel 7 berechnet:

$$\zeta = \frac{v}{\eta \cdot \varepsilon \cdot E} \quad (7)$$

mit

- v: Teilchengeschwindigkeit
- $\eta$ : Viskosität des Dispersionsmediums
- $\varepsilon$ : Dielektrizitätskonstante (=  $\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ )
- E: elektrische Feldstärke

Überträgt man das beschriebene Modell auf Lösungen mit mehreren Partikeln, so können hieraus Interpartikelwechselwirkungen mit Hilfe der DLVO-Theorie vorausgesagt werden. Im Wesentlichen beeinflussen die van der Waal-Anziehung und elektrostatische Abstoßungen die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichtsilicatpartikeln. In Abhängigkeit von Schichtsilicat, Elektrolyt, Konzentration etc. entstehen kolloidale Lösungen<sup>[113;114]</sup>.

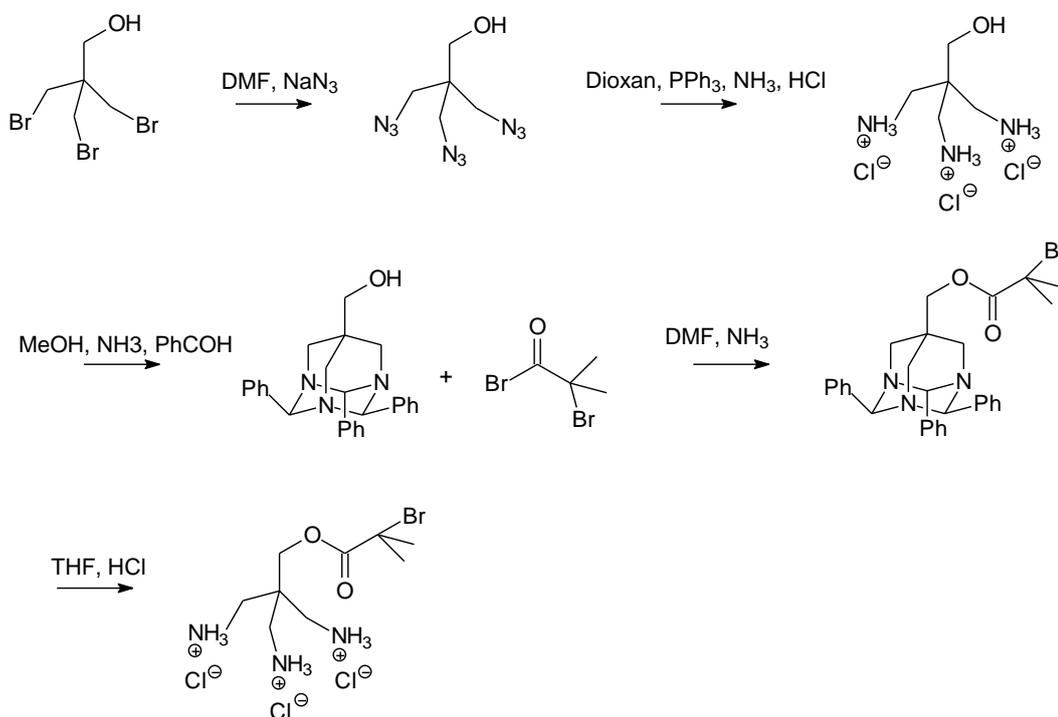
Im Folgenden werden sowohl von dem beschriebenen langkettigen Starter (Spacer C<sub>11</sub> (2)) nach *Böttcher et al.*<sup>[80]</sup> als auch von einem kurzkettigen Starter (Spacer C<sub>2</sub>) Zeta-Potentialmessungen durchgeführt.

Mittels Laser-Doppler-Mikro-Elektrophorese wird das Zeta-Potential von K-Hectorit gemessen. Es liegt zwischen -50 mV und -53 mV. Wird der K-Hectorit mit dem kurzkettigen Starter (3) modifiziert, so sinkt das Zeta-Potential auf -48 mV bis -49 mV ab. Hierbei ist es egal, ob nur die äußere Basaloberfläche modifiziert oder der Hectorit komplett ausgetauscht wird. Beim langkettigen Starter (2) sinkt das Zeta-Potential auf -17 mV bis -20 mV ab. Da die äußere Basaloberfläche immer noch negativ geladen ist, kann während der Polymerisation der positiv geladene Kupfer-Komplex auf dieser adsorbiert werden<sup>[115]</sup>. Zur Umgehung dieses Problems sind zwei Lösungsansätze denkbar.

Beim ersten kann ein Modifikator synthetisiert werden, der neben einer Startergruppe eine Kopfgruppe mit mehreren positiven Ladungen trägt. Als vorteilhaft bei diesem Ansatz erweist sich, dass nicht nur die negative Ladung komplett abgesättigt wird, sondern zusätzlich der Starter noch fester auf der Basaloberfläche gebunden ist als ein monokationischer Starter. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit einer entropisch induzierten Ablösung der Polymerkette nach der Polymerisation beim Entanglement mit der Matrix.

Der zweite Lösungsansatz basiert auf der Synthese eines Modifikators, dessen Startergruppe nicht auf dem Prinzip der ATRP, sondern dem der NMP beruht. Vorteil dieses Ansatzes ist, dass kein zweifach positiver Kupfer-Komplex bei der Polymerisation benötigt wird und somit die Austauschkapazität des Füllstoffs darauf auch keinen Einfluss nehmen kann. Beide Lösungen wurden im Rahmen dieser Arbeit realisiert und untersucht.

Zur Realisierung des ersten Lösungsansatzes wird ein dreifach kationisch geladener Starter (15) (Tripod-Modifikator) hergestellt (Abbildung 38).

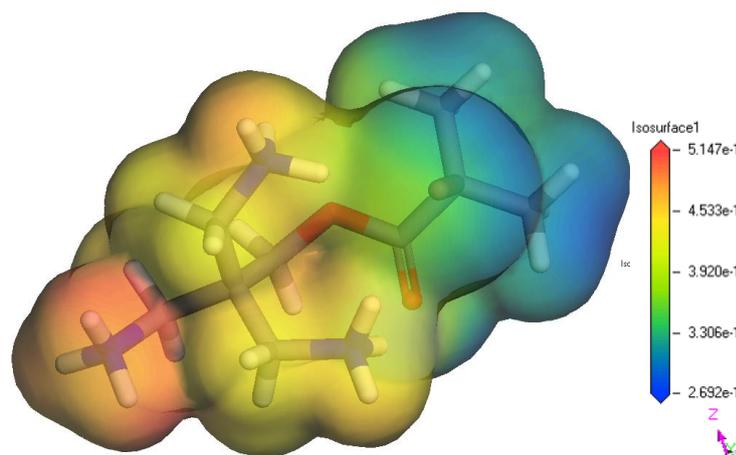


**Abbildung 38: Synthese von 2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-Tris(aminomethyl)-ethan Trihydrochlorid (15) (ähnlich <sup>[116;117]</sup>)**

Hierzu wird 2,2-Bis(bromomethyl)-3-brom-propan-1-ol in Dimethylformamid mit Natriumnitrid versetzt. Die Lösung wird mit VE-Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Nach Versetzen der Lösung mit Dioxan wird der Ether abrotiert (Achtung! Erhöhte Explosivität!). Anschließend werden zu 2-Hydroxy-1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan (11) Triphenylphosphin und wässrige Ammoniaklösung gegeben und bei RT gerührt. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst und mit Salzsäure ausgeschüttelt. Zu 2-Hydroxy-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (12) in Methanol werden Triethylamin und Benzaldehyd hinzugegeben und unter Rückfluss gekocht. Nach Aufreinigen und Waschen fällt 7-(Hydroxymethyl)-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (13) als farbloser Feststoff aus Methanol aus. Für die Veresterung wird 7-(Hydroxymethyl)-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (13) in Dichlormethan gelöst und mit Trimethylamin und 2-Brom-2-Methylpropionylbromid versetzt. Nach Aufreinigung bleibt ein farbloser Feststoff zurück (14). Dieser wird in THF gelöst und kurz mit Salzsäure bei RT gerührt. Nach

Abziehen des Lösemittels bleibt ein farbloser Feststoff zurück (15)<sup>[116;117]</sup>. Der Versuch einer anschließenden Methylierung schlägt aber fehl.

Bei der Zeta-Potentialmessung mittels Laser-Doppler-Mikro-Elektrophorese der mit diesem Tripod-Modifikator (15) ausgetauschten Hectorite lassen Werte zwischen -0,5 mV und +0,5 mV auf den Erfolg der Synthese schließen. Auch das ESP dieses Starters wurde quantenchemisch mit Hilfe der Software MS-Modeling berechnet (Abbildung 39).



**Abbildung 39: 2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (15)**

Als zweiter Lösungsansatz werden parallel zum Tripod-Starter verschiedene NMP-Modifikatoren hergestellt, um bei der Polymerisation auf den Kupferkomplex verzichten zu können. Hierzu werden jeweils vergleichbare Synthesewege gewählt, die erstmalig 1997 von *Puts und Sogah*<sup>[118]</sup> beschrieben wurden. Im Gegensatz zu dem von diesen im ersten Reaktionsschritt eingesetzten Benzoylperoxid werden die nachfolgenden Reaktionen jedoch mit dem von *Jacobsen*<sup>[119;120]</sup> entwickelten Mangan(III)-Salen-Komplex durchgeführt. Diese Vorgehensweise wurde bereits von *Bothe et al.*<sup>[121]</sup> beschrieben (Abbildung 40). Dazu werden Manganacetat und Salen in Methanol mit Natriumchloridlösung versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Beim Aufarbeiten entstehen braune Kristalle<sup>[122;123]</sup>.

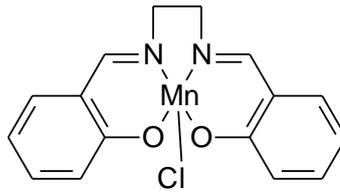


Abbildung 40: Mangan(III)-Salen-Komplex nach Jacobson<sup>[119;120]</sup>

Zur Herstellung von 1-(4'-Chlormethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl (17) wird 4-Vinylbenzylchlorid zu TEMPO in 2-Propanol getropft und anschließend mit Mangansalenchlorid und Natriumborhydrid versetzt. Nach Zugabe von Chloroform und Salzsäure wird die organische Phase aufgereinigt. Nach Säulen erhält man farblose Kristalle. Diese werden in Ethanol gelöst und mit Trimethylamin umgesetzt, wodurch 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (17) entsteht<sup>[124]</sup> (Abbildung 41).

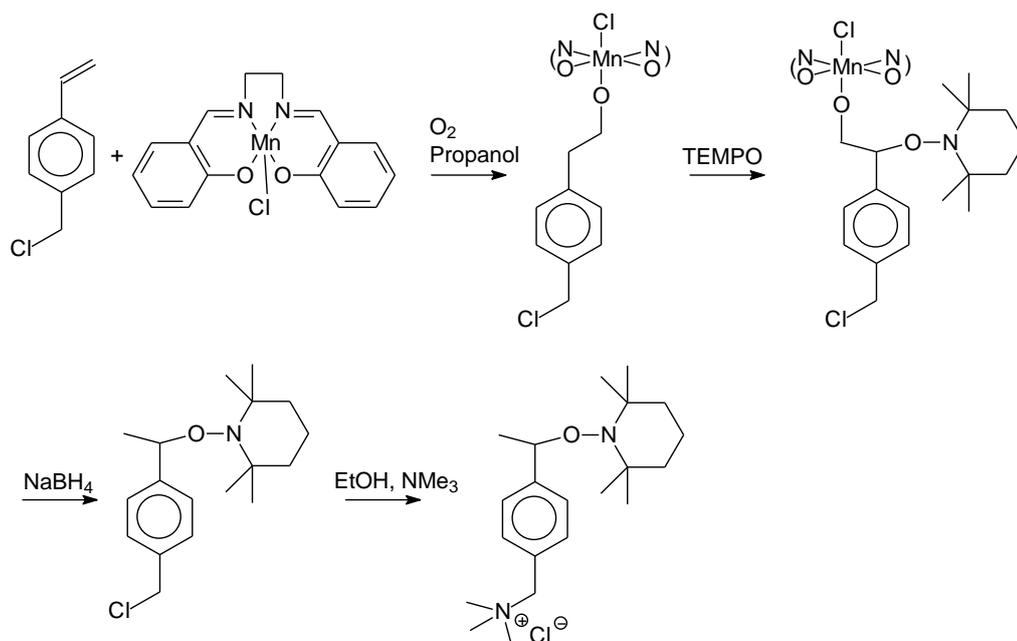
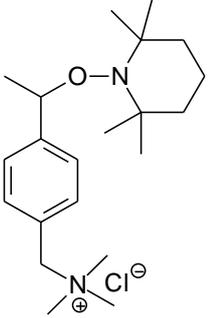
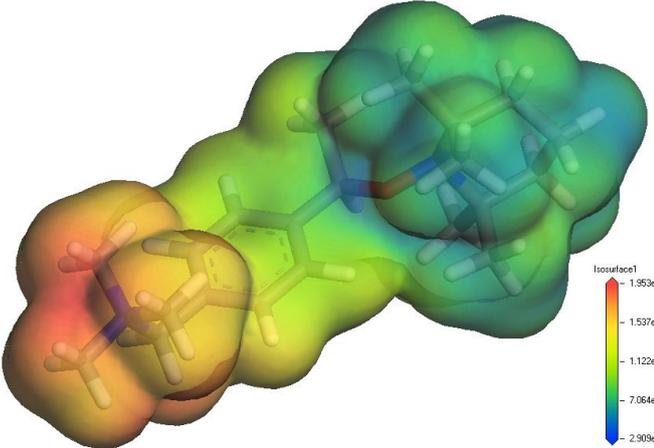
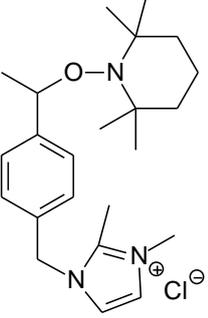
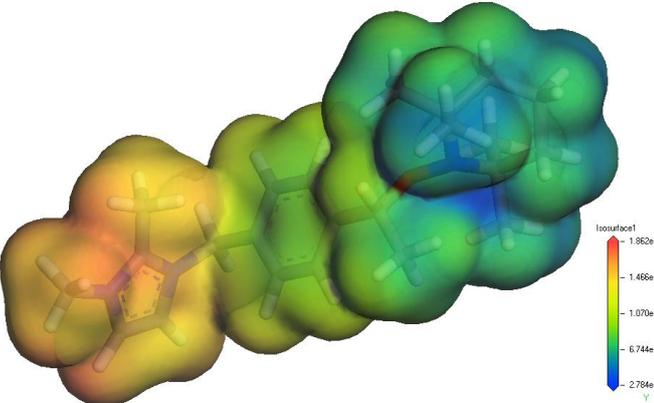
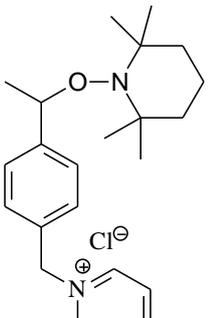
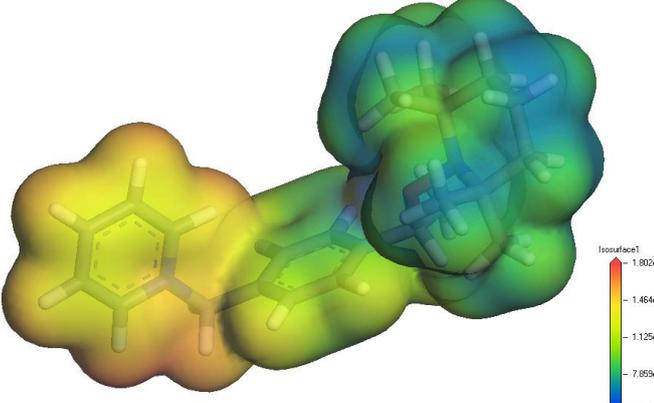
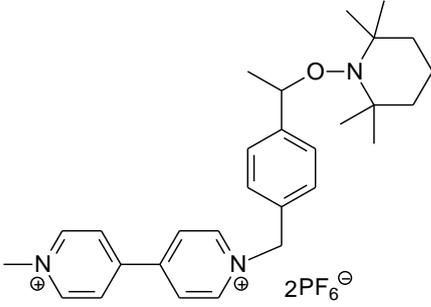
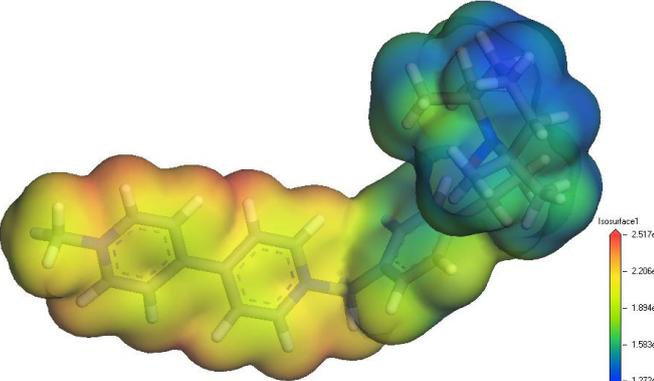


Abbildung 41: Synthese von 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (17) (nach<sup>[124]</sup>)

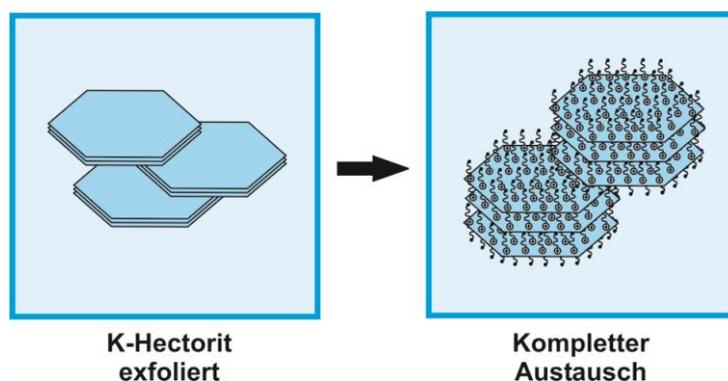
Die weiteren Modifikatoren gemäß Tabelle 5 werden auf ähnliche Weise hergestellt. Lediglich der letzte Schritt variiert je nach Kopfgruppe des jeweiligen Modifikators.

Tabelle 5: NMP-Starter (18), (19), (20) und (22) für die Basaloberflächenmodifikation

(18)		
(19)		
(20)		
(22)		

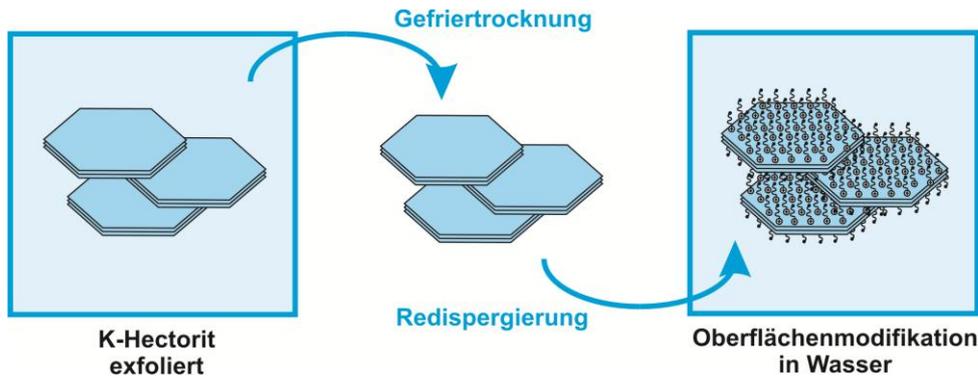
Die Messung des Zeta-Potentials mittels Laser-Doppler-Mikro-Elektrophorese von Hectorit, ausgetauscht mit 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (17), ergibt Werte zwischen -19 mV und -23 mV. Dieses negative Zeta-Potential sollte jedoch keinen Einfluss auf eine anschließende Polymerisation haben, da bei der NMP, wie bereits erwähnt, keine zweifach positiven Kupfer-Komplexe bei der Polymerisation benötigt werden.

Das Ziel einer selektiven Modifikation nur der externen Basaloberflächen lässt sich aber mit keinem der beschriebenen molekularen Modifikatoren erreichen. Verwendet man K-Hectorit in wässriger Suspension ohne vorherige Trocknung, so besitzt dieser einen Schichtabstand von 12,5 Å und ist noch nicht kollabiert. Aufgrund der guten Zugänglichkeit des Zwischenschichtraums für Reaktionen kommt es zur Einlagerung des Modifikators (exemplarisch getestet für 11'-(N,N,N-Trimethylammoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2)) und zur Aufweitung des Schichtabstands (Abbildung 42).



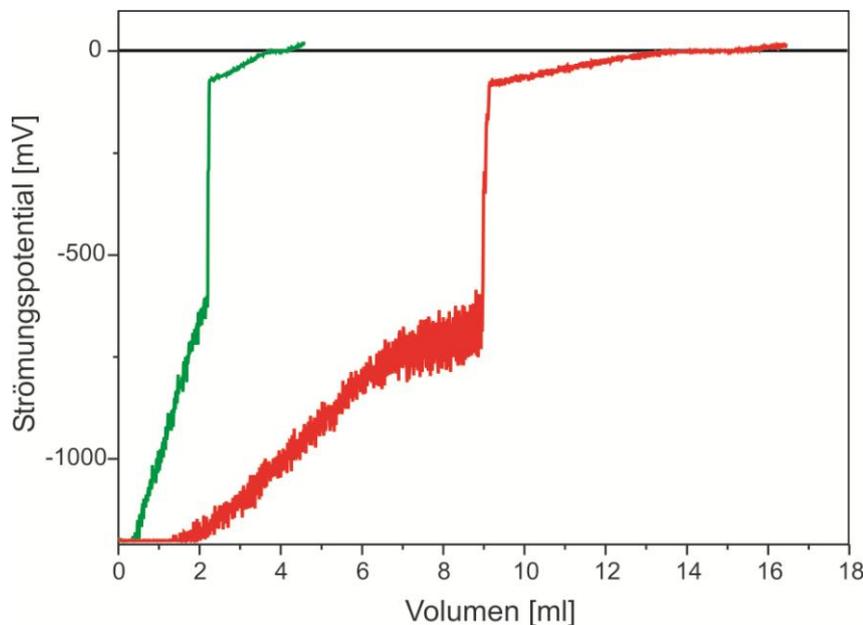
**Abbildung 42: Kompletter Austausch von nicht kollabiertem K-Hectorit mit molekularen Modifikatoren**

Der Schichtabstand variiert je nach verwendetem Kation, wobei er für den kationischen Modifikator (2) nach *Böttcher et al.*<sup>[80]</sup> 19,0 Å beträgt. Erst wenn der K-Hectorit vorher gefriergetrocknet wird, kollabieren die Schichten. Nach der Redispergierung des K-Hectorits in Wasser und Modifikation auf gleiche Art und Weise kommt es nicht zur Einlagerung des Modifikators in den Zwischenschichtraum, sondern lediglich zur gewünschten Basaloberflächenmodifikation (Abbildung 43). Allerdings entstehen bei der Gefrier Trocknung Aggregate, wie in Kapitel 2.6 beschrieben. Somit geht dabei ein Teil der bei der Exfolierung erzielten Aspektverhältnisse leider verloren.



**Abbildung 43: Oberflächenbelegung von kollabiertem K-Hectorit mit molekularen Modifikatoren**

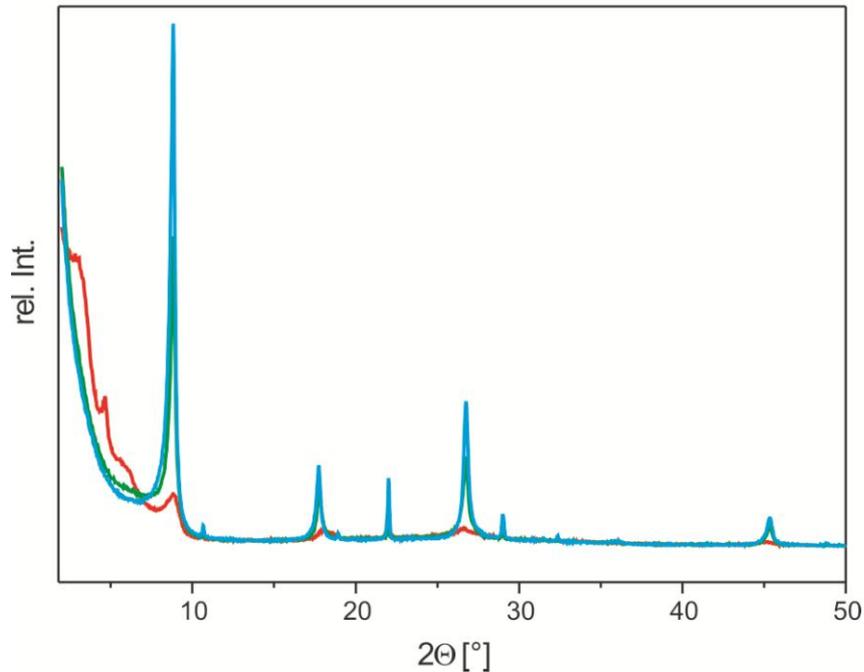
Um den Verbrauch an kationischem Modifikator 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2) zu ermitteln, wird eine bestimmte Menge K-Hectorit vor und nach Gefriertrocknung mit diesem monokationischen Starter unter gleichzeitiger Messung des Strömungspotentials titriert (Abbildung 44). Dabei zeigt sich, dass bei gleicher Modifikatorkonzentrationen der nicht kollabierte K-Hectorit fast die fünffache Menge an Modifikator bis zum isoelektrischen Punkt adsorbiert. Grund hierfür ist der Austausch, der bei nicht kollabiertem K-Hectorit nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Zwischenschichtraum stattfindet.



**Abbildung 44: Titration von nicht kollabiertem K-Hectorit (rot) und kollabiertem K-Hectorit (grün) mit dem monokationischem Starter 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2)**

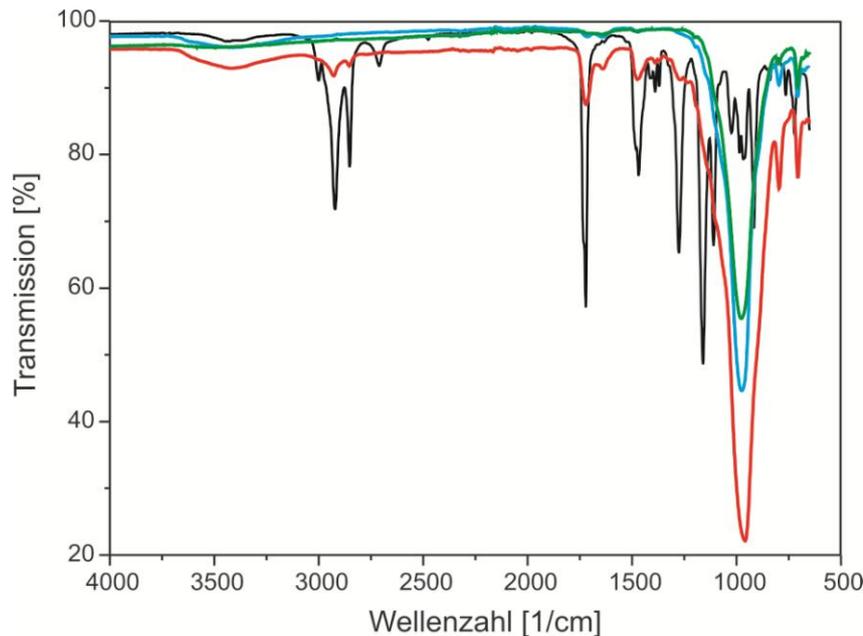
Diese Beobachtung wird auch durch XRD-Messungen bestätigt (Abbildung 45). Das XRD-Diffraktogramm von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau) gleicht dem von

gefriergetrocknetem und anschließend mit monokationischem Starter 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2) modifiziertem K-Hectorit (grün). Es kommt zu keiner Schichtaufweitung, der  $d_{001}$ -Reflex ist bei 10,0 Å erkennbar. Der Schichtabstand von nicht kollabiertem und modifiziertem K-Hectorit steigt dagegen auf 19,0 Å an (rot). Ein Austausch der Zwischenschichtkationen ist, auch wenn er vielleicht nicht vollständig sein sollte, deutlich zu erkennen.



**Abbildung 45: XRD-Diffraktogramm von luftgetrocknetem, nicht modifiziertem K-Hectorit (blau), mit Modifikator (2) oberflächenbelegtem K-Hectorit (grün) und vollausgetauschtem Hectorit (rot)**

In den IR-Spektren wird ebenfalls ein deutlicher Unterschied zum ausgetauschten Hectorit sichtbar (Abbildung 46). Analog zu den XRD-Diffraktogrammen ist zwischen an Luft getrocknetem K-Hectorit (blau) und dem gefriergetrockneten und anschließend mit Modifikator (2) basaloberflächenbelegten K-Hectorit (grün) kaum eine Abweichung feststellbar. Grund hierfür ist die geringe Menge an Modifikator, die lediglich auf der externen Basaloberfläche adsorbiert wird. Beim nicht kollabierten Hectorit, bei dem die Zwischenschichtionen gegen den Modifikator (2) ausgetauscht werden (rot) sind deutlich die Hauptbanden des monokationischen Modifikators (schwarz) sichtbar.



**Abbildung 46: IR-Spektren von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau), Modifikator (2) (schwarz), mit Modifikator (2) basaloberflächenbelegtem Hectorit (grün) und vollausgetauschtem Hectorit (rot)**

Zusammenfassend betrachtet, scheint der Weg der Basaloberflächenmodifizierung mit molekularen Modifikatoren nicht erfolgversprechend zu sein, da diese nicht nur die Oberfläche modifizieren, sondern sich zumindest teilweise auch in die Zwischenschichten des nicht kollabierten K-Hectorits einlagern. Dies kann zwar durch eine vorherige Gefriertrocknung des K-Hectorits vermieden werden, allerdings entstehen dadurch, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, Agglomerate, die durch Dispergieren in wässriger Lösung nicht wieder aufgebrochen werden können. Die Synthese der molekularen, monokationischen Modifikatoren wird daher im nächsten Schritt auf oligomere, polykationische Modifikatoren ausgeweitet. Die Einlagerung solcher Polykationen ist auch bei hydratisierten Zwischenschichten stark kinetisch gehemmt, wodurch die Hoffnung besteht, dass damit eine Modifikation auf die externen Basalflächen eingeschränkt werden könnte<sup>[125]</sup>.

### **3.2.2.2 Oligomerer, polykationischer Modifikator**

Als oligomerer, polykationischer Modifikator wird ein von *Stephan Weiss* am *Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II (MC II) der Universität Bayreuth* synthetisierter ATRP-Starter verwendet<sup>[126]</sup>. Hierbei handelt es sich um ein statistisch verteiltes Copolymer, das mittels RAFT-Polymerisation aus BIEM (2-(2-

Bromisobutyryloxy)-Ethylmethacrylat) und DMAEMA (2-(Diethylamino)-Ethylmethacrylat) hergestellt wird.

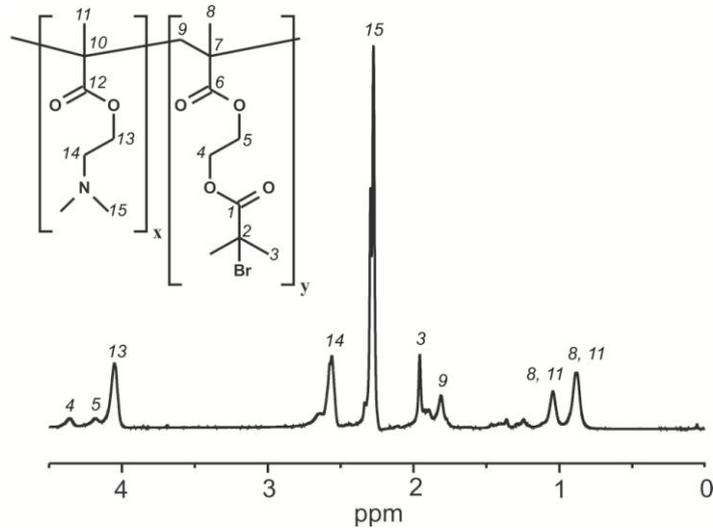


Abbildung 47: <sup>1</sup>H-NMR des oligomeren, polykationischen Modifikators in CDCl<sub>3</sub>

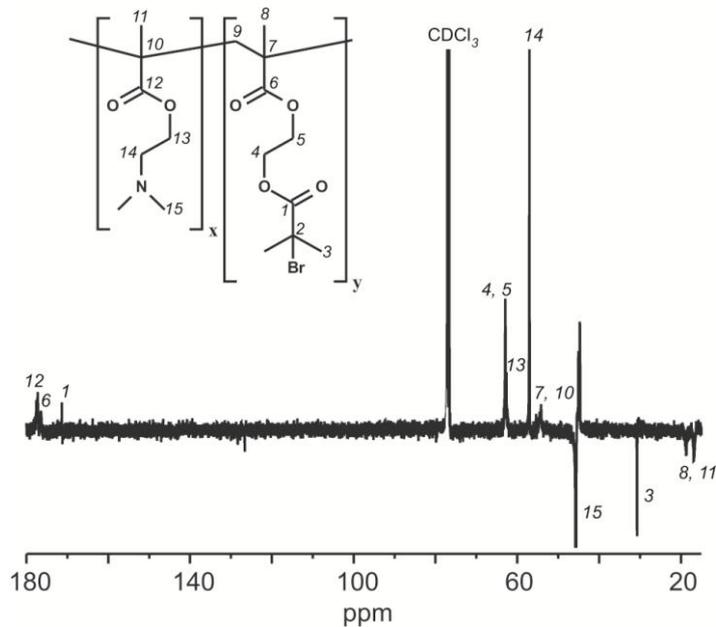
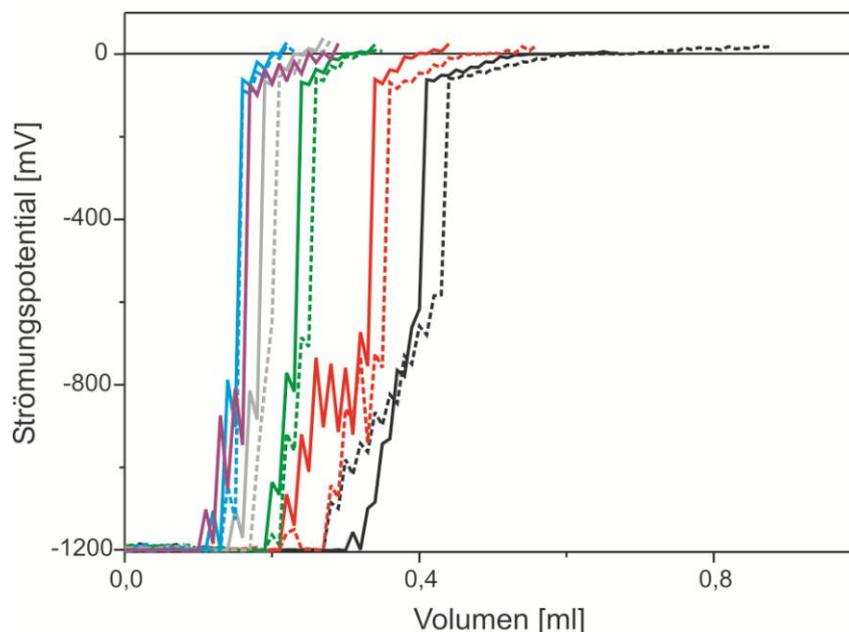


Abbildung 48: <sup>13</sup>C-NMR des oligomeren, polykationischen Modifikators in CDCl<sub>3</sub>

Im <sup>1</sup>H-NMR ist es prinzipiell möglich, die x : y-Zusammensetzung der beiden Bestandteile über die Ermittlung der Integrale abzuschätzen. Im vorliegenden Fall kann diese Abschätzung jedoch nur näherungsweise erfolgen, da die Integrale von BIEM und DMAEMA überlappen. Dennoch lässt sich eine ungefähre Zusammensetzung von x : y = 5 : 1 annehmen. Die Kettenlänge wurde von Weiss

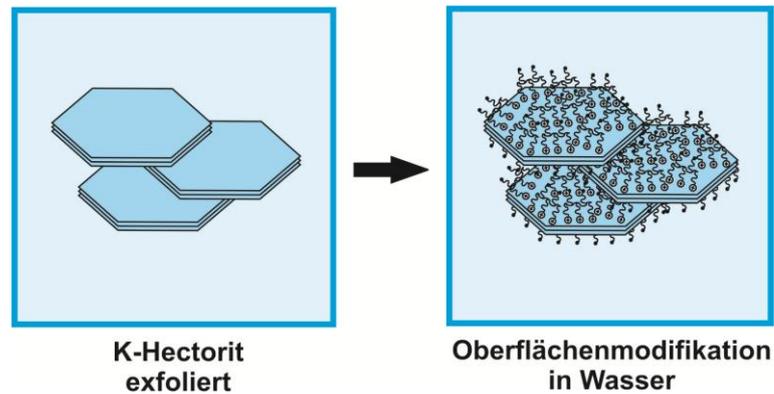
per GPC ermittelt und liegt in etwa bei 30 Einheiten, so dass der polykationische Starter eine x : y-Verteilung von 25 : 5 aufweist (Abbildung 47 und Abbildung 48).

Dieser oligomere, polykationische Modifikator besitzt in organischen Lösemitteln wie THF und Dioxan eine gute, in Wasser eine schlechte Löslichkeit. Die Löslichkeit in Wasser kann durch Quarternierung der Aminogruppen mit Essigsäure verbessert werden. Das Molgewicht des Oligostarters beträgt näherungsweise 985 g/mol, also 197 g/mol pro Aminogruppe. Es werden 5 %, 25 %, 50 %, 75 %, 100 % und 200 % an Essigsäure, bezogen auf die Menge Aminogruppen, zu einer wässrigen Lösung des oligomeren, polykationischen Modifikators gegeben. Mit dieser Lösung wird eine K-Hectorit-Suspension unter Messung des Strömungspotentials titriert.



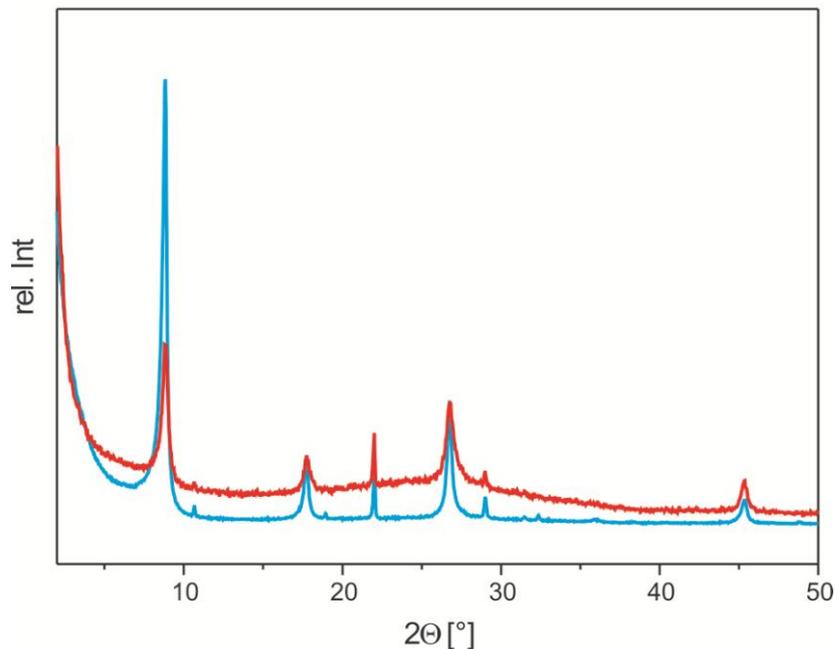
**Abbildung 49: Titration von K-Hectorit mit oligomerem, polykationischem Modifikator mit 5 % (schwarz), 25 % (rot), 50 % (grün), 75 % (grau), 100 % (blau) und 200 % (lila) Essigsäure, jeweils Darstellung von zwei Messungen (durchgezogene und gestrichelte Linie)**

Deutlich lässt sich in den Titrationskurven erkennen, dass die Menge an benötigter Polymerlösung bis zum isoelektrischen Punkt mit dem Protonierungsgrad der Aminogruppen abnimmt (Abbildung 49). Bei 5 % Essigsäure beträgt sie 0,62 ml und sinkt bei 25 % Essigsäure auf 0,43 ml, bei 50 % Essigsäure auf 0,31 ml, bei 75 % Essigsäure auf 0,24 ml und schließlich bei 100 % Essigsäure auf 0,21 ml ab. Der Wert bei 200 % Essigsäure unterscheidet sich mit 0,23 ml im Rahmen der Messgenauigkeit nicht vom Wert bei 100 %. Es ist somit davon auszugehen, dass die meisten Aminogruppen bei 100 % Essigsäure bereits protoniert vorliegen.



**Abbildung 50: Oberflächenbelegung von nicht kollabiertem K-Hectorit mit oligomerem, polykationischen Modifikator**

Wie in Kapitel 3.2.2.1 beschrieben, können sich molekulare Modifikatoren in die Zwischenschichten des Hectorits einlagern. Die Einlagerung des oligomeren, polykationischen Modifikators sollte kinetisch gehemmt sein, wodurch der Kationenaustausch auch bei noch nicht kollabiertem K-Hectorit auf die externen Basaloberflächen beschränkt bleiben dürfte (Abbildung 50).

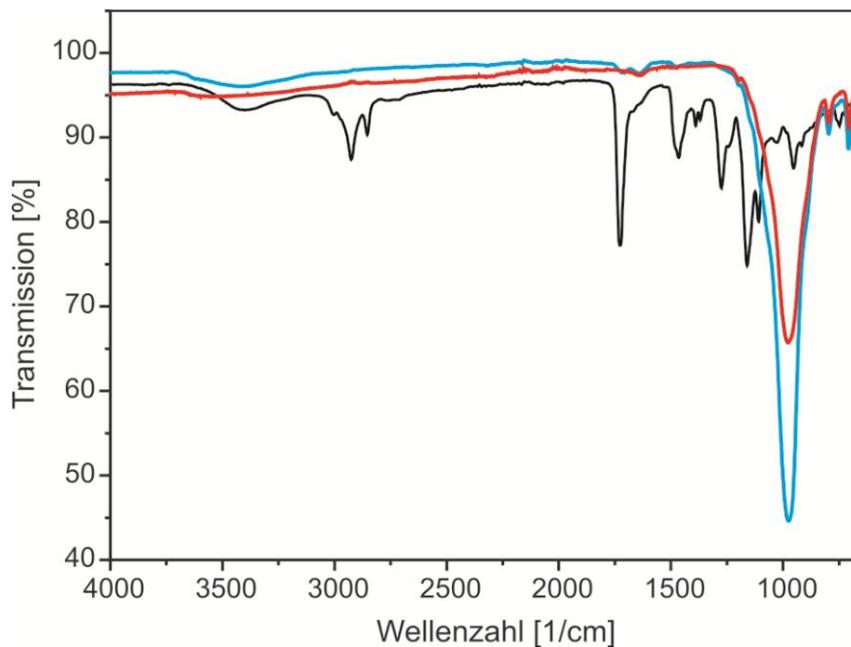


**Abbildung 51: XRD-Diffraktogramme von an Luft getrocknetem K-Hectorit (blau) und mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenmodifiziertem K-Hectorit (rot)**

Vergleicht man in Abbildung 51 die XRD-Diffraktogramme von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau) und von nicht kollabiertem und mit oligomerem, polykationischem Modifikator modifiziertem K-Hectorit (rot), so ist kein Unterschied erkennbar. Der  $d_{001}$ -

Reflex liegt in beiden Fällen bei 10,0 Å. Es gibt keine Anzeichen einer Einlagerung des oligomeren, polykationischen Modifikators in die Zwischenschichten.

Analog zu den XRD-Diffraktogrammen ist in den IR-Spektren (Abbildung 52) zwischen K-Hectorit (blau) und dem nicht kollabierten, jedoch oberflächenmodifizierten K-Hectorit (rot) kaum ein Unterschied sichtbar. Dies liegt an der geringen Menge an Modifikator, die lediglich auf der äußeren Basaloberfläche adsorbiert ist. Die Hauptbanden des oligomeren, polykationischen Modifikators (schwarz) sind im so modifizierten K-Hectorit nicht sichtbar (Abbildung 52).



**Abbildung 52: IR-Spektren von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau), mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenbelegter K-Hectorit (rot) und oligomerem, polykationischem Modifikator (schwarz)**

Ein Vergleich der molekularen Modifikatoren mit dem oligomeren, polykationischen Modifikator zeigt für letzteren einen entscheidenden Vorteil auf: Der K-Hectorit kann mit ihm in wässriger Lösung ohne vorherige Kollabierung durch Trocknung selektiv an den externen Basaloberflächen modifiziert werden. Dabei werden nur die externen Oberflächen und nicht der Zwischenschichtraum modifiziert, so dass keine zusätzlichen Gleitebenen im Hectorit entstehen. Zusätzlich kann das nicht ausgetauschte  $K^+$  in den Zwischenschichten nach Kollabieren den Zwischenschichtraum überbrücken und damit die Füllstoffplättchen versteifen.

Weiterhin liegt die Vermutung nahe, dass der oligomere, polykationische Modifikator wesentlich fester an die Oberfläche des K-Hectorits gebunden ist als molekulare Starter, da bei voller Protonierung fünf kationische Ladungen pro ATRP-Starter vorliegen. Auf diese Weise sollte die entropisch induzierte Ablösung unterbunden werden können.

Ein weiterer Vorteil ist, dass sich durch Variation des Protonierungsgrades die bis zum Erreichen des isoelektrischen Punktes adsorbierte Menge an Modifikator über weite Bereiche variieren lässt. Dies ermöglicht es langfristig, auch die Graftingdichte des modifizierten Hybridfüllstoffes (mit Modifikator belegter K-Hectorit (M-Hectorit), von dem bereits Polymerketten wegpolymerisiert wurden) zu optimieren.



## 4 Phasentransfer in ein organisches Lösemittel

### 4.1 Theoretische Grundlagen

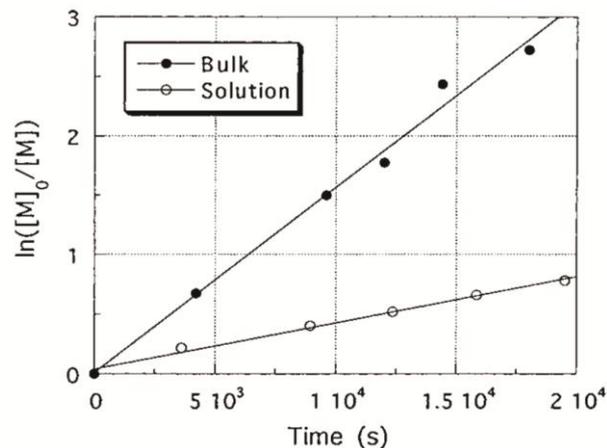
Polymerisationen wie die ATRP sind in Substanz und im Lösemittel möglich<sup>[127]</sup>. Generell zieht man die Polymerisation im Bulk der Polymerisation im Lösemittel vor, da diese einfacher und effizienter durchzuführen ist. Allerdings kann in einigen Fällen nicht auf das Lösemittel verzichtet werden, z. B. wenn das Polymer im Monomer unlöslich ist oder der Makroinitiator sich nicht im Monomer löst. Dann spielt die Wahl eines geeigneten Lösemittels eine wichtige Rolle<sup>[128]</sup>.

In der Regel werden unpolare Lösemittel wie Xylol, Dimethoxybenzol, Benzol, Anisol und Diphenylether verwendet<sup>[127]</sup>. Jedoch ist auch der Einsatz von polaren Lösemitteln wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat möglich<sup>[129]</sup>. Auch Polymerisationen in wässrigen Emulsionen<sup>[130]</sup> und selbst in überkritischem CO<sub>2</sub><sup>[131]</sup> wurden erfolgreich durchgeführt.

Das geeignete Lösemittel muss einige Bedingungen erfüllen. Zum einen muss die Kettenübertragung auf das Lösemittel gering sein, da sonst keine Kontrolle in der Polymerisation mehr gegeben ist. Zum anderen müssen Wechselwirkungen zwischen dem Lösemittel und dem Katalysatorsystem berücksichtigt werden. So können einige Lösemittel, wie z. B. Carbonsäuren oder Phosphane, das Katalysatorsystem vergiften und den Umsatz deutlich mindern<sup>[132]</sup>. Desweiteren sind lösemittelunterstützte Nebenreaktionen, wie z. B. HX-Eliminierung, zu vermeiden. *Matyjaszewski et al.*<sup>[133]</sup> haben gezeigt, dass an der Polymerendgruppe im Styrol HBr-Eliminierung in polaren Lösemitteln stattfinden kann.

Generell ungeeignet sind Lösemittel mit Heteroatomen, wie z. B. Stickstoff, da diese die Möglichkeit besitzen, an das Metallzentrum zu koordinieren und, aufgrund ihrer hohen Konzentration im Vergleich zum Liganden, diesen aus dem Komplex zu verdrängen. Beispielsweise kann die Polymerisation von Butylacrylat mit Cu<sup>I</sup>Br/2,2'-Bipyridin in Ethylencarbonat sehr viel schneller durchgeführt werden als im Bulk. Grund hierfür ist eine Strukturänderung von einer dimeren halogenverbrückten Cu(I)-Spezies im Bulk hin zu einer monomeren Cu(I)-Spezies im Ethylencarbonat<sup>[134-136]</sup>.

Polare Lösungsmittel sind in der Lage, die oxidierte Form des Cu(II)-Katalysators besser zu solvatisieren. Dadurch wird das Gleichgewicht auf die Seite der schlafenden Spezies gedrängt, da die Deaktivierung gegenüber der Aktivierung begünstigt ist. Die Polymerisationsgeschwindigkeit sinkt, da die Stationärkonzentration an freien Radikalen abnimmt<sup>[137;138]</sup>.



**Abbildung 53: Bulk und Lösemittelpolymerisation von Styrol in Diphenylether bei 110 °C<sup>[132]</sup>**

Grundsätzlich stellt die Polymerisation im Lösemittel oft eine Herausforderung dar und das System aus Starter, Katalysator, Monomer und Reaktionstemperatur muss immer auf das jeweilige Lösemittel abgestimmt werden. Darüber hinaus verläuft die Polymerisation im Lösemittel in der Regel immer langsamer als im Bulk. Mit fortschreitender Verdünnung nimmt sie zusätzlich immer weiter ab<sup>[132]</sup> (Abbildung 53).

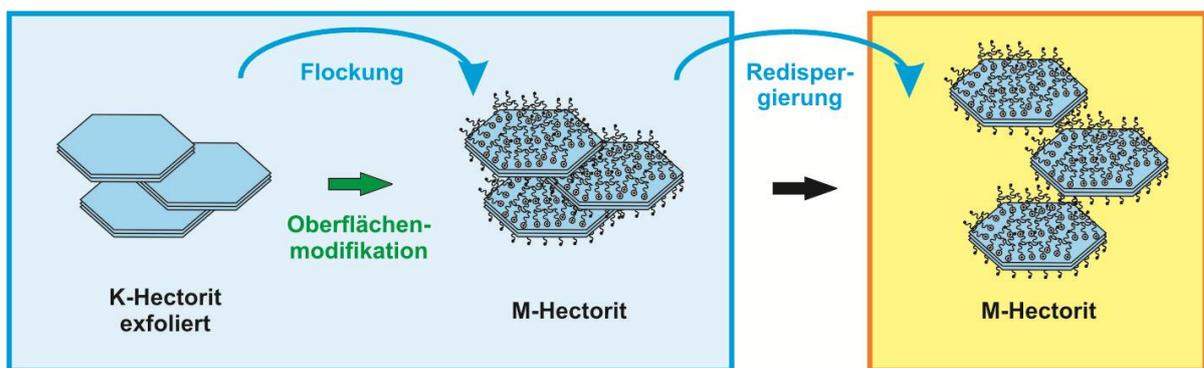
Inzwischen gibt es einige Arbeitsgruppen, die die Polymerisation in Wasser durchführen<sup>[130;139]</sup>. Wasser als protisches Lösemittel hat ebenfalls einen großen Einfluss auf das Katalysatorsystem, da es im Cu(II)-Komplex, welcher die deaktivierende Spezies darstellt, Halogenliganden substituieren kann. Somit kommt es zu einer ineffizienteren Deaktivierung und damit zu schnelleren Polymerisationsgeschwindigkeiten<sup>[140]</sup>.

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

Der mit molekularen, monokationischen Modifikatoren oberflächenmodifizierte K-Hectorit muss vor der Oberflächenbelegung bereits gefriergetrocknet und dadurch kollabiert sein, damit nur die Oberfläche und nicht die Zwischenschichtträume

modifiziert werden. Bei dieser Gefriertrocknung entstehen Agglomerate (siehe Kapitel 2.6). Eine zusätzliche Agglomeration durch eine weitere Gefriertrocknung nach der Oberflächenmodifikation und vor Einbringung in das organische Lösemittel wurde nicht mehr beobachtet. Weil die Zwischenschichträume bereits kollabiert sind, muss zudem bei dem mit molekularen, monokationischen Modifikatoren modifizierten K-Hectorit keine Kollabierung im Lösemittel mehr realisiert werden. Der Phasentransfer in ein organisches Lösemittel ist damit problemlos möglich.

Im Gegensatz dazu müssen die hydratisierten, mit  $K^+$  belegten Zwischenschichten bei dem mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenbelegten K-Hectorit (M-Hectorit) vor der Polymerisierung erst noch kollabiert werden. Hierbei sollen eine Trocknung und die damit verbundene, teilweise Agglomeration zwingend vermieden werden.

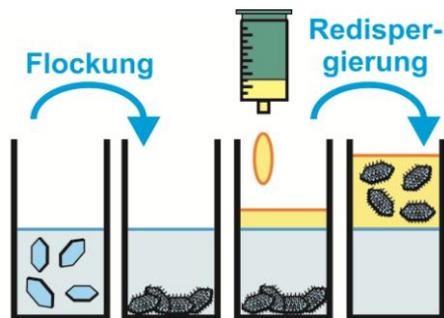


**Abbildung 54: Flockung und Redispergierung von Schichtsilicaten**

Nach der externen Basaloberflächenmodifizierung des K-Hectorits mit dem oben beschriebenen oligomeren, polykationischen Modifikator geht das Strömungspotential der Füllstoffplättchen gegen Null. Damit ist der Hectorit in wässriger Suspension nicht mehr länger elektrostatisch stabilisiert, sondern flockt (Abbildung 54). In diesem Stadium sind die K-belegten Zwischenschichten immer noch hydratisiert. Vor Zugabe des kationischen ATRP-Katalysators muss daher die Zugänglichkeit des Zwischenschichttraumes zwingend unterbunden werden, um eine Immobilisierung des Katalysators zu verhindern. *Munirasu et al.*<sup>[115]</sup> zeigten sogar, dass mit Hilfe von Na-Montmorillonit ein CuBr-PMDETA-Komplex aus einer Polymerlösung nach erfolgreicher ATRP vollständig über eine Einlagerung abgetrennt werden kann.

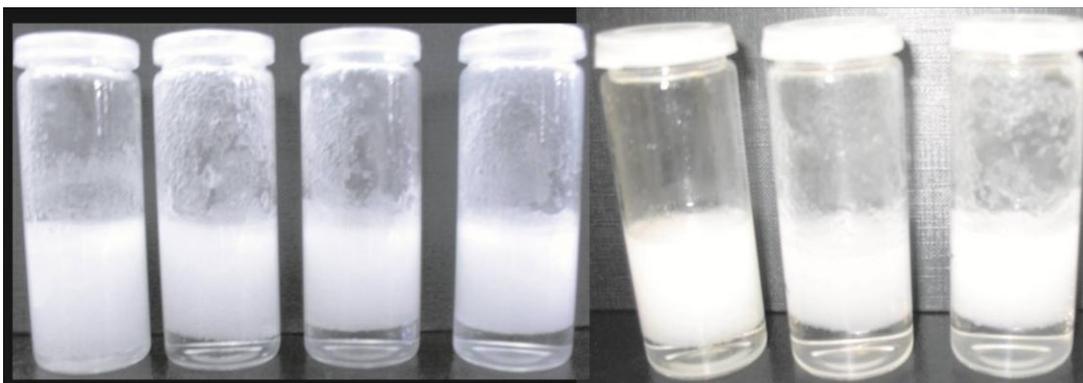
Idealerweise sollte bei der Überführung des M-Hectorits in ein mit der ATRP-Polymerisation von Polystyrol bzw. PMMA kompatibles Lösemittel gleichzeitig eine Dehydratisierung der Zwischenschichten erreicht werden. Beim Transfer in dieses organische Lösemittel ist eine Agglomeration weitestgehend zu vermeiden.

Eine mögliche Lösungsvariante stellt das Ausschütteln in ein organisches Lösemittel dar. Hierzu werden Lösemittel verwendet, die sich nicht mit Wasser mischen. Nach Flockung in Wasser wird das Lösemittel zugegeben und durch Schütteln versucht, den M-Hectorit in die organische Phase zu transferieren (Abbildung 55).



**Abbildung 55: Ausschütteln im organischen Lösemittel**

Bei der Verwendung gängiger Lösemittel für Styrol bzw. PMMA, wie z.B. Anisol, Benzol, Styrol und Toluol, oder auch weniger gängiger Lösemittel, wie z. B. Cyclohexanon, tert-Butyl-Methyl-Ether und Di-n-Butyl-Ether kann jedoch kein Phasentransfer erreicht werden.



**Abbildung 56: Emulsionen von M-Hectorit in Wasser mit Anisol, Benzol, Styrol, Toluol, Cyclohexanon, tert-Butyl-Methyl-Ether und Di-n-Butyl-Ether (von links nach rechts).**

In Verbindung mit dem geflockten M-Hectorit bilden Wasser und das organische Lösemittel aufgrund des Pickering-Effektes des Füllstoffs eine stabile Emulsion

(Abbildung 56). Da auch nach mehrwöchigem Stehenlassen an RT die Suspension nicht aufklart, erscheint diese Methode nicht dazu geeignet, um den M-Hectorit in das organische Lösemittel zu überführen.

Als zweite Möglichkeit wird der geflockte M-Hectorit über einen Büchnertrichter mithilfe einer Membranpumpe abgenutscht. Es wird mit Wasser und dem jeweiligen Lösemittel nachgewaschen und anschließend versucht, den M-Hectorit in dem jeweiligen Lösemittel zu redispergieren (Abbildung 57).



**Abbildung 57: Abnutschen und Redispergieren im organischen Lösemittel**

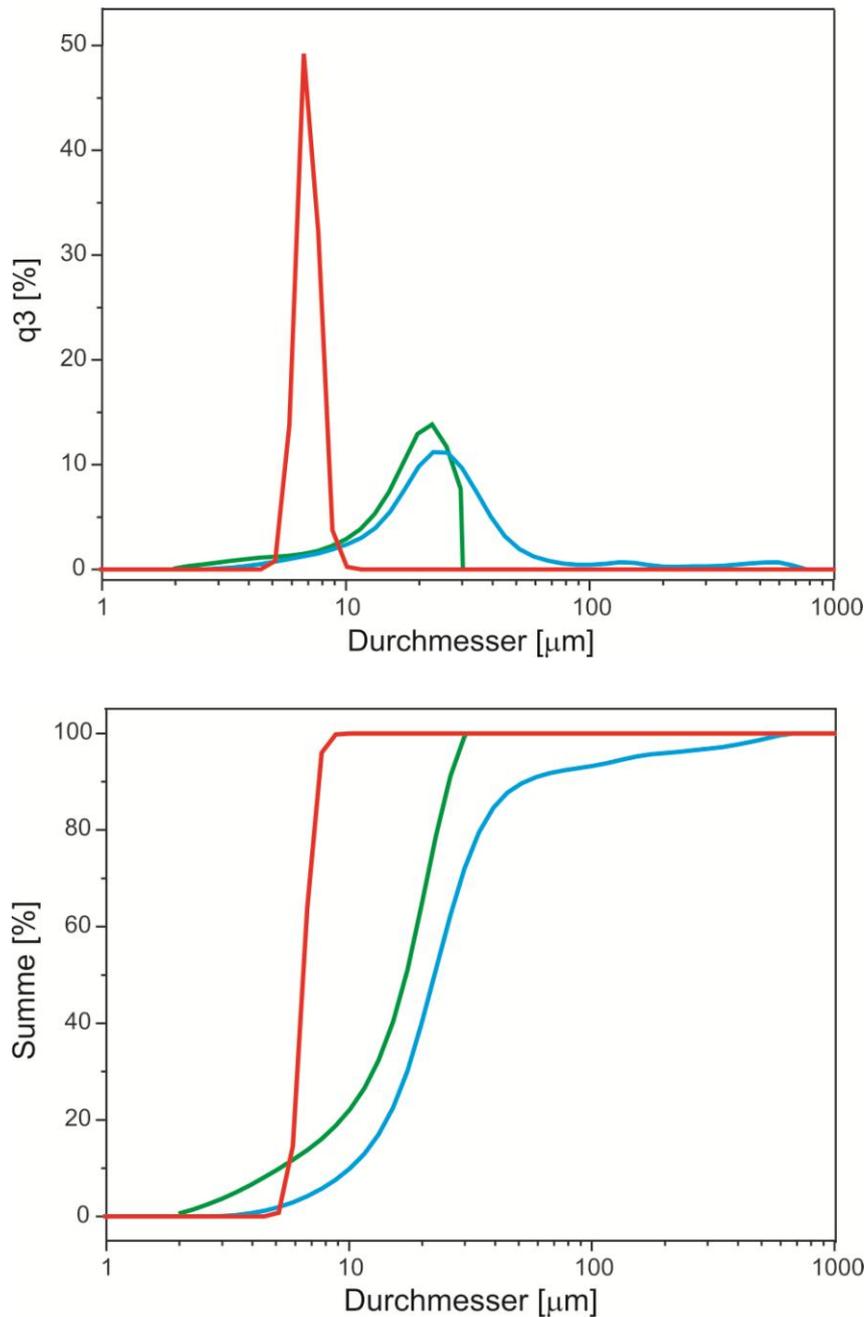
Eine stabile Redispergierung lässt sich aber in keinem der oben genannten Lösemittel erreichen. Agglomerate unterschiedlicher Größe sind mit bloßem Auge zu erkennen. Beispielhaft sind in Abbildung 58 die Agglomerate von M-Hectorit in Toluol und Anisol abgebildet.



**Abbildung 58: M-Hectorit nach Abnutschen und Redispergieren in Toluol (links) und Anisol (rechts)**

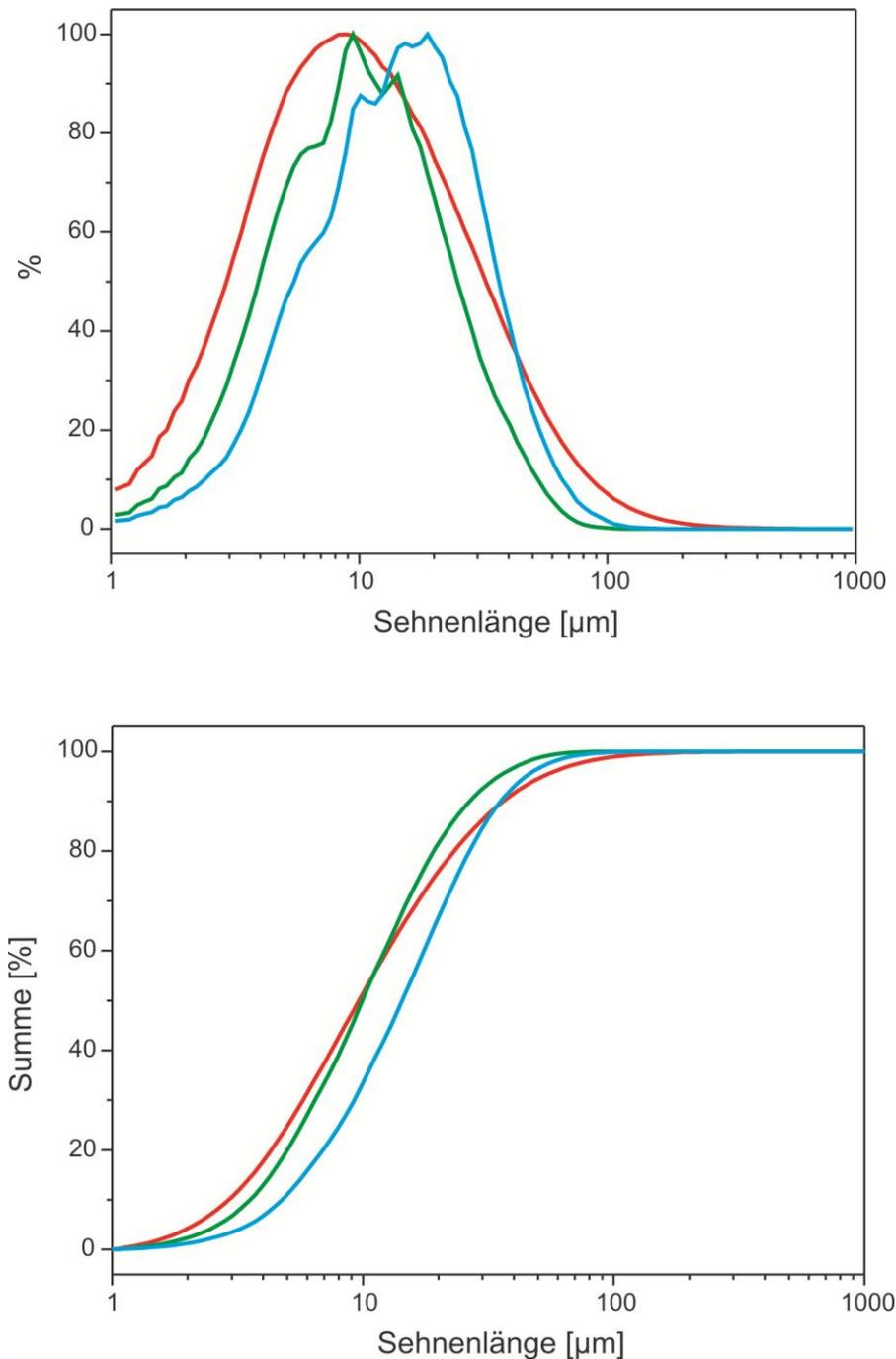
Erst in polaren Lösemitteln wie 1,4-Dioxan und Tetrahydrofuran (THF) kann der M-Hectorit nach dreiminütiger Behandlung im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 102H, ohne Temperatur) erfolgreich redispergiert werden.

In der SLS-Messung ist bei der Partikelgrößenverteilung des M-Hectorits gegenüber dem K-Hectorit in wässriger Suspension eine tolerierbare Verschiebung hin zu größeren Partikeln zu erkennen (Abbildung 59). Der Durchmesser steigt von 7  $\mu\text{m}$  bei K-Hectorit in Wasser (rot) auf 23  $\mu\text{m}$  bei M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und auf 25  $\mu\text{m}$  in THF (blau) an. Der  $d_{50}$ -Wert nimmt von 6  $\mu\text{m}$  in Wasser auf 17  $\mu\text{m}$  in Dioxan und 23  $\mu\text{m}$  in THF, der  $d_{90}$ -Wert von 7  $\mu\text{m}$  in Wasser auf 26  $\mu\text{m}$  in Dioxan und 53  $\mu\text{m}$  in THF zu.



**Abbildung 59: SLS-Messung von K-Hectorit in Wasser (rot) und M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und THF (blau)**

Die volumengewichteten Partikelgrößenverteilungen aus der SLS werden ebenfalls mit der teilchengewichteten FBRM validiert.



**Abbildung 60: FBRM-Messung von K-Hectorit in Wasser (rot) und M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und THF (blau)**

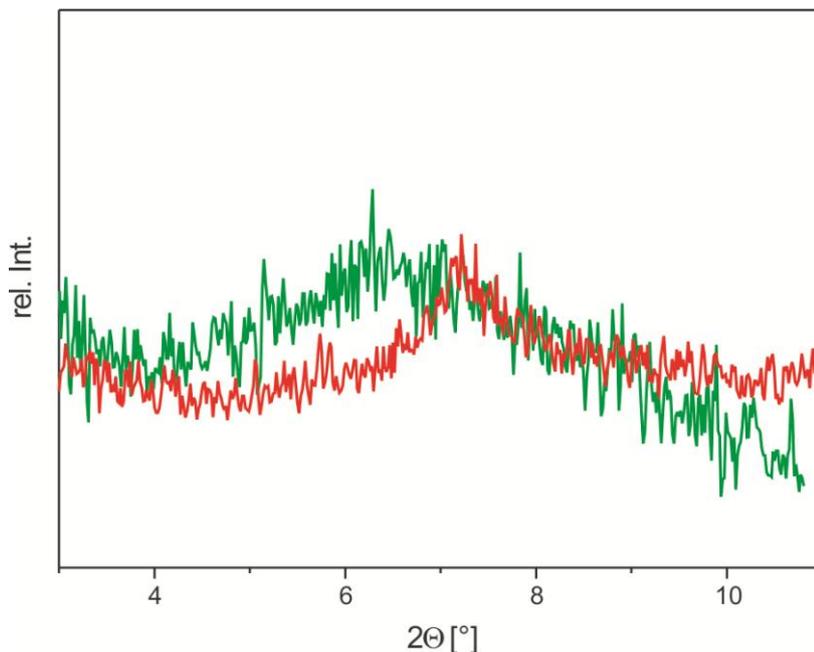
Die Ergebnisse der FBRM verhalten sich tendenziell analog zu denen der SLS. Das Maximum der Sehnenlänge steigt von 8 μm für K-Hectorit in Wasser (rot) auf 9 μm bei M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und 18 μm in THF (blau). Der  $d_{50}$ -Wert ist mit 10 μm in Wasser und Dioxan konstant und nimmt auf 14 μm in THF zu, der  $d_{90}$ -Wert

liegt in Wasser und THF nahezu gleich (38  $\mu\text{m}$  und 35  $\mu\text{m}$ ) und nimmt bei Dioxan etwas ab (27  $\mu\text{m}$ ) (Abbildung 60).

Die Qualität der Dispergierung lässt sich schon mit bloßem Auge am Auftreten von Brechungseffekten erkennen: Beim Schütteln in Wasser kommt es beim exfolierten K-Hectorit zur Interferenz. Auch in Dioxan und THF ist dieser Effekt zu beobachten. Lässt man die Lösung in THF einige Minuten stehen, so setzen sich mit der Zeit Aggregate am Boden ab. Diese können jedoch durch bloßes Schütteln redispergiert werden. Die Suspension in Dioxan dagegen ist wesentlich stabiler und kann etwa eine Stunde lang ohne Bildung von Aggregaten stehengelassen werden.

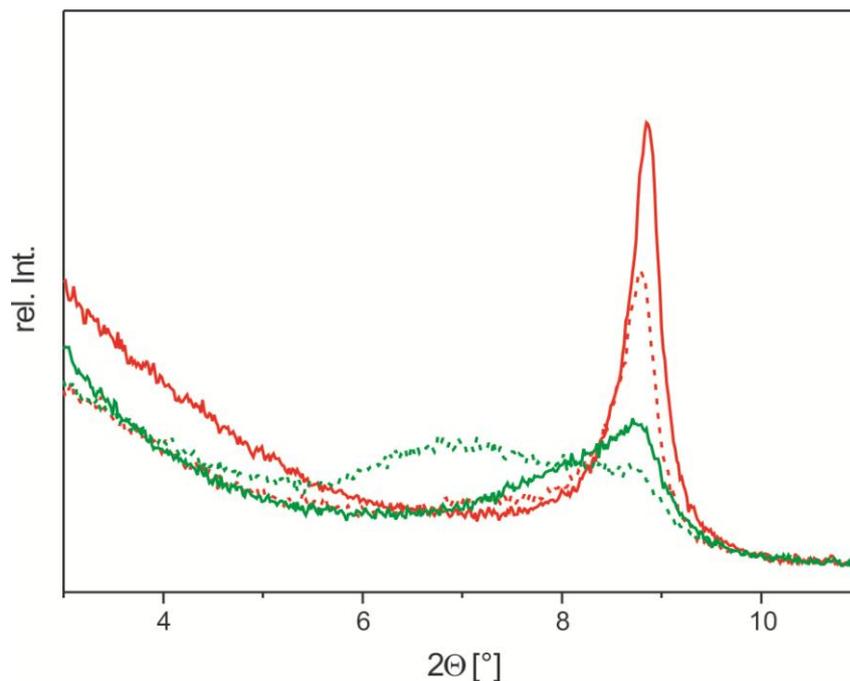
Während Dioxan hinsichtlich der Dispersionsstabilität kleine Vorteile gegenüber THF aufweist, zeigt sich, dass THF hinsichtlich der Kollabierung der Zwischenschichten vorteilhaft ist.

Vergleicht man die XRD-Diffraktogramme von M-Hectorit einmal unter einem Wasserfilm gemessen (rot) und einmal unter einem Dioxanfilm gemessen (grün), so quillt der M-Hectorit in Dioxan sogar noch stärker als in Wasser. Der Schichtabstand steigt von 12,3  $\text{\AA}$  in Wasser auf 14,0  $\text{\AA}$  in Dioxan (Abbildung 61) und damit ist der Zwischenschichtraum in Dioxan sogar noch besser zugänglich als in Wasser.



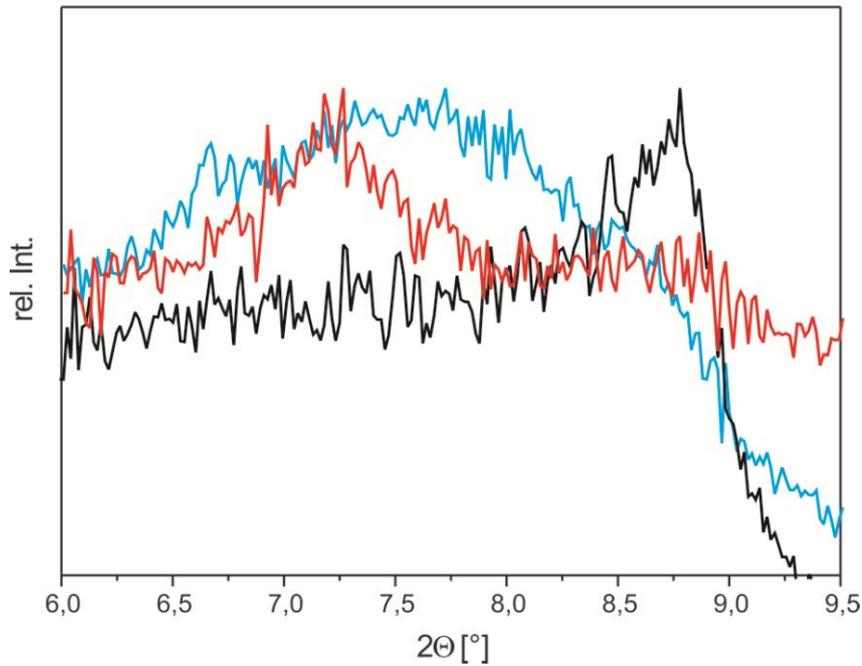
**Abbildung 61: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit unter Wasserfilm (rot) und Dioxanfilm (grün) gemessen**

Werden beide Proben zunächst an Luft bei RT getrocknet und vermessen und anschließend bei 120 °C im Ofen getrocknet und erneut vermessen, so ergibt sich ein analoges Bild. Während der M-Hectorit kollabiert und Zwischenschichtabstände von 10,0 Å aufweist, kollabiert der M-Hectorit in Dioxan bei Trocknung an Luft nicht. Es wird ein sehr breiter Reflex mit einem Maximum bei ungefähr 13 Å beobachtet. Erst bei 120 °C kollabiert der Zwischenschichtraum auf 10 Å (Abbildung 62). Somit ist ein Redispergieren des M-Hectorits in Dioxan für eine anschließende Polymerisation hinsichtlich des nicht kollabierten Zwischenschichtraums unvorteilhaft.



**Abbildung 62: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit in Wasser (rot) und Dioxan (grün), getrocknet bei RT (gepunktet) und bei 120°C (durchgezogen)**

Wird der M-Hectorit (in Wasser, rot) abgenutscht und mit THF gewaschen und anschließend in THF dispergiert (schwarz), so lässt sich ein breiter Reflex im XRD-Diffraktogramm beobachten (Abbildung 63), dessen Maximum bereits zu größerem Winkel hin verschoben ist. Dies deutet auf eine Wechsellagerung von Monohydrat und bereits kollabierten Schichten hin. Wird anstelle von THF p.a. ein über Natrium in der Destille getrocknetes THF (blau) verwendet, so kollabieren die Schichten vollständig auf einen Schichtabstand von 10 Å.



**Abbildung 63: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit, geflockt in Wasser (rot), THF p.a. (blau) und trockenem THF (schwarz)**

Damit erfüllt THF alle drei Anforderungen an ein Lösemittel für die Herstellung der Hybridfüllstoffe:

- THF eignet sich als Lösemittel für die ATRP mit Styrol und PMMA.
- Der mit dem Makroinitiator geflockte Hectorit kann in THF erfolgreich redispergiert werden.
- Mit trockenem THF ist das Kollabieren der Zwischenschichten möglich.

## 5 „Grafting off“-Polymerisation von der Schichtsilicatoberfläche

Der M-Hectorit soll in einem weiteren Schritt als Initiator für eine kontrollierte radikalische Polymerisation dienen.

Ausgehend von den Modifikatoren mit den Startergruppen, die auf den externen Basalober- und Kantenflächen angebracht sind, soll eine Polymerisation gestartet werden. Das Ziel ist es dabei, definierte Kettenlängen zu erhalten, die entweder über oder unter der Entanglementkettenlänge liegen.

Hierzu bedient man sich der kontrollierten radikalischen Polymerisation, mit deren Hilfe es möglich ist, die Kettenlänge gezielt zu steuern.

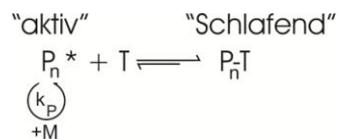
Die so hergestellten Hybridfüllstoffe sollen anschließend in Polymermatrices eingebracht werden, um den Einfluss des Entanglements auf die Matrix untersuchen zu können. Dies ist jedoch nicht mehr Teil der vorliegenden Arbeit.

### 5.1 *Radikalische Polymerisation (RP) und kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP)*

Die radikalische Polymerisation (RP) nimmt im Gegensatz zu den anderen Polymerreaktionen (anionische und kationische Polymerisation, Koordinationspolymerisation, ringöffnende Polymerisation, Polykondensation und Polyaddition) eine führende Stellung ein. Vorteilhaft hierbei erweisen sich zum einen die Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen von Monomeren und Lösemitteln und zum anderen die gemäßigten Reaktionsbedingungen, die meistens im Temperaturbereich von RT bis ca. 120 °C und bei Normaldruck liegen. Die Durchführung der RP ist sowohl im Bulk, in Lösung als auch in Emulsion möglich<sup>[141]</sup>.

Die RP wird zu den Kettenwachstumsreaktionen gezählt, bei denen sich ein Monomer nach dem anderen an das reaktive Kettenende anlagert. Sie besteht im Wesentlichen aus vier verschiedenen Schritten: Initiierung, Kettenwachstum, Abbruch und Kettenübertragung<sup>[142]</sup>.

Die kontrollierte oder „lebende“ radikalische Polymerisation (CRP) stellt einen Sonderfall der RP dar. Durch die CRP können nicht nur Polymere mit hohem Molekulargewicht (MW), sondern zugleich auch mit einer sehr engen Molekulargewichtsverteilung (Polydispersitätsindex, PDI) hergestellt werden. War dies vorher nur mit anionischen oder kationischen Polymerisationen möglich, so entwickelte *Georges*<sup>[143]</sup> 1993 ein bis heute aktuelles Konzept für die CRP. Grundlage aller CRP ist ein dynamisches Gleichgewicht zwischen aktiven, wachsenden Polymerradikalen und der schlafenden Spezies<sup>[144]</sup>.



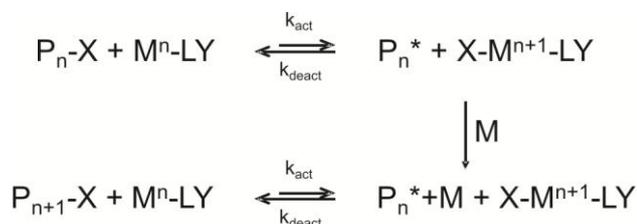
Der entscheidende Vorteil der CRP gegenüber anderen Polymerisationsarten liegt in einer Steuermöglichkeit des Molekulargewichts des Polymers über das Monomer/Initiator-Verhältnis<sup>[145]</sup>. Bei bekannter Initiatormenge kann die gewünschte Länge der Polymerkette über die Monomerzugabe eingestellt werden. Durch die CRP existiert also eine Polymerisationsmethode mit der sich mit einfachen Mitteln die Längen der Polymerketten am Schichtsilicat gezielt einstellen lassen. Eine Realisierung von Polymerkettenlängen über oder unter der Entanglementkettenlänge ist hierdurch möglich.

Die bedeutendsten kontrollierten radikalischen Polymerisationen sind die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP), die Nitroxide Mediated Polymerization (NMP), die Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT) und die Organometallic Mediated Radical Polymerization (OMRP). Im Folgenden soll kurz auf den Wirkmechanismus der ATRP<sup>[146;147]</sup> eingegangen werden, da diese in den weiteren Versuchen Verwendung findet.

Die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) wurde 1995 unabhängig voneinander von *Matyjaszewski* und *Wang*<sup>[148;149]</sup> sowie von *Sawamoto*<sup>[150]</sup> entwickelt. Sie beruht auf dem Prinzip der Atom Transfer Radical Addition (ATRA), bei der eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung durch einen Übergangsmetallkomplex geformt wird.

Bei der ATRP wird ein Halogen-Atom reversibel von einem Übergangsmetallkomplex auf eine radikalisch aktive Spezies übertragen (Abbildung 64). Dieser Vorgang geschieht in mehreren Schritten. Ein Halogenatom (X) wird nach homolytischem Bindungsbruch aus einer aktivierten Halogenverbindung ( $P_n-X$ ) auf einen Übergangsmetallkomplex ( $M^n-LY$ ) übertragen. Dieser besteht in der Regel aus einem Metall(I)-Salz ( $M(I)Y$ ), das durch Liganden (L) stabilisiert wird. Es bilden sich ein Metall(II)-Komplex ( $X-M^{n+1}-LY$ ) sowie ein Kohlenstoffradikal, welches als Initiator fungiert ( $P_n^*$ ) und die aktive Spezies darstellt. Im wachsenden Schritt wird ein Monomer (M) angelagert. Durch Übertrag des Halogenatoms vom Übergangsmetallkomplex auf die Polymerkette entstehen die sogenannte schlafende Spezies ( $P_{n+1}-X$ ) und der regenerierte Übergangsmetallkomplex ( $M^n-LY$ ) mit dem Metall in der Oxidationsstufe 1<sup>[146]</sup>.

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf Seite der schlafenden Spezies, was zu einer niedrigen Konzentration an freien Radikalen führt. Dadurch ist eine aktive Kontrolle der Reaktion möglich.



**Abbildung 64: Schema der ATRP**

Ein Fokus bei der ATRP liegt auf dem verwendeten Katalysator. Dieser besteht aus einem Übergangsmetallhalogenid und einem oder mehreren Liganden. Das Übergangsmetallhalogenid muss in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen können, welche durch einen Ein-Elektronen-Redox-Prozess voneinander getrennt sind. Darüber hinaus muss es eine hohe Affinität zu Halogenatomen besitzen und einen stabilen Komplex mit dem oder den Liganden eingehen. Da während der Reaktion das Metall oxidiert wird, sollte eine Aufnahme des Halogenatoms durch die Dehnbarkeit der Koordinationssphäre gewährleistet sein. In der Regel wird aufgrund seiner vielseitigen Einsatzmöglichkeiten und der geringen Kosten Kupfer(I)bromid als Metallsalz verwendet. Als Liganden kommen meist Chelatbildner zum Einsatz, die über freie Elektronenpaare am Stickstoff an das Metall koordinieren<sup>[110]</sup>. Ein gängiger

Katalysator ist der PMDETA-Kupfer-Komplex. Er besteht aus dem Halogenatom Kupfer(I)bromid und dem Liganden (N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin).

Als Initiatoren für die ATRP werden aktivierte Halogenverbindungen eingesetzt, da deren Kohlenstoff-Halogen-Bindung zu homolytischem Bindungsbruch neigt. Der Initiator muss in der Lage sein, das Radikal nach dem Bindungsbruch zu stabilisieren, was in der Regel bei  $\alpha$ -halogenierten Estern, Benzylhalogeniden und Sulfonylhalogeniden der Fall ist<sup>[151]</sup>.

Aufgrund der Lage der Redoxpotentiale der beteiligten Spezies hängt die Art der polymerisierbaren Monomere unter anderem vom eingesetzten Metall im Katalysatorkomplex ab. Meist lassen sich Styrol und seine Derivate, Acrylate und Methacrylate mittels ATRP ohne Probleme umsetzen<sup>[128]</sup>.

## **5.2 Polymer-Schichtsilicat-Nanocomposite (PLSN)**

Die Klasse der PLSN wurde 1985 durch eine japanische Arbeitsgruppe der Firma Toyota definiert. Sie polymerisierten in-situ  $\epsilon$ -Caprolactam in Gegenwart von organophilisiertem Montmorillonit<sup>[20]</sup>. In der Folgezeit wurden weitere Composite mit unterschiedlichen Polymermatrices hergestellt<sup>[152-155]</sup>.

Um die Kompatibilität des Schichtsilicats mit der Polymermatrix im PLSN zu gewährleisten, ist eine Organophilierung des Schichtsilicats vor Eincompounding in das bestehende Polymer notwendig<sup>[152;156]</sup>. Eine andere Möglichkeit, um Kompatibilität zu erreichen, ist die in-situ-Polymerisation des organophilierten Schichtsilicats in der Monomerlösung<sup>[156]</sup>. Bei beiden PLSN handelt es sich um Composite der ersten Generation (Abbildung 65). Hierunter versteht man Schichtsilicate, die über kurze Alkylammoniumkationen (meist C12 bis C24) oder ähnliche Modifikatoren auf der Oberfläche verfügen. Diese verbessern zwar das Grenzflächenmanagement zwischen Schichtsilicat und Polymermatrix, führen aber zu keiner festen Bindung zwischen beiden. Man geht davon aus, dass es bei Belastung der PLSN an der Grenzfläche zu ersten Mikrorissen kommt, da hier Sollbruchstellen eingeführt werden<sup>[157]</sup>.

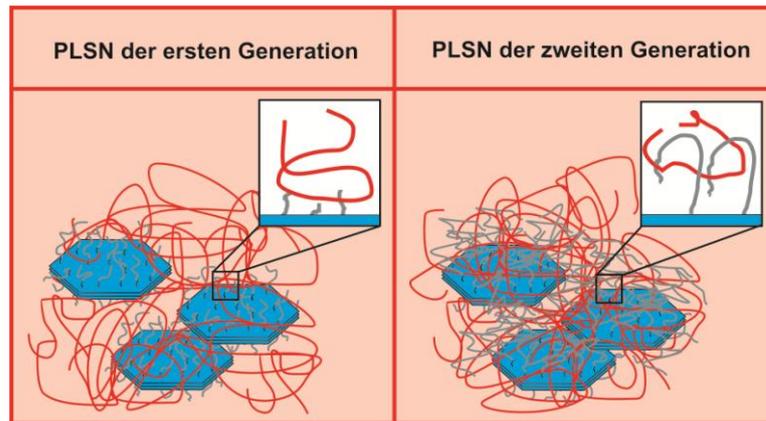


Abbildung 65: PLSN der ersten und zweiten Generation

Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche bei Compositen der zweiten Generation zwar ebenfalls mit Kationen belegt, diese unterscheiden sich allerdings in der Kettenlänge deutlich gegenüber den Compositen der ersten Generation (Abbildung 65). Sie verfügen über so lange Ketten auf der Oberfläche, dass ein Entanglement (Verschlaufung) mit der Polymermatrix möglich ist. Es wird angenommen, dass hierdurch die externe Versagensebene im Composit beseitigt wird (die interne Versagensebene der Schichtsilicate wurde bereits durch den  $K^+$ -Austausch und die Kollabierung zu starren Plättchen umgangen) und als Folge die mechanische Festigkeit des Composites ansteigt.

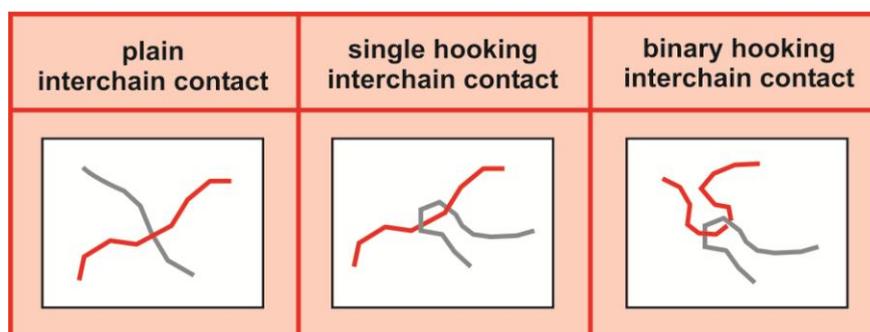


Abbildung 66: Ebene Kreuzung (links), einfach verhakte Kreuzung (Mitte) und zweifach verhakte Kreuzung (rechts) bei Polymerketten (nach <sup>[158]</sup>)

Damit es zur Verschlaufung kommen kann, müssen sich zwei Polymerketten kreuzen (Abbildung 66). Hierzu gibt es drei Möglichkeiten<sup>[158]</sup>:

1. Die ebene Kreuzung (plain interchain contact), wobei zwei Polymerketten flach übereinanderliegen, sich jedoch nicht verhaken.

2. Die einfach verhakte Kreuzung (single hooking interchain contact), in der sich zwei Polymerketten kreuzen, wobei jedoch nur eine verhakt ist.
3. Die zweifach verhakte Kreuzung (binary hooking interchain contact), wobei beide Polymerketten ineinander verhakt sind.

Wie *Wu et al.*<sup>[158]</sup> zeigten, kann eine Verschlaufung nur bei der sogenannten zweifach verhakten Kreuzung entstehen. Voraussetzung dafür ist, dass sich die Polymerketten ineinander verhaken und nicht nur zwei einzelne Schlaufen ohne Berührungspunkte untereinander bilden. Die Polymerkette muss dabei eine bestimmte Mindestkettenlänge aufweisen, ohne die ein Biegen der Kette und damit die Bildung einer Schlaufe nicht möglich ist. Diese Verschlaufungskettenlänge lässt sich über theoretische Modelle berechnen<sup>[99]</sup> und ändert sich je nach Art des Polymers, der Taktizität oder der Seitenketten<sup>[98;100]</sup>.

In Tabelle 6 sind einige Polymere mit ihrem Verschlaufungsmolekulargewicht  $M_e$  (Molekulargewicht eines Verschlaufungsstranges zwischen zwei benachbarten Entanglementkreuzungen), der Anzahl der realen Kettenbindungen  $N_e$  und der Anzahl der virtuellen Kettenbindungen  $N_v$  aufgeführt.

**Tabelle 6:  $M_e$ ,  $N_e$  und  $N_v$  verschiedener Polymere<sup>[158]</sup>**

Polymer	$M_e$ (g/mol)	$N_e$	$N_v$
Polyethylen	1.390	99	99
konventionelles PMMA	9.200	184	184
syndiotaktisches PMMA	9.200	184	184
isotaktisches PMMA	14.600	292	292
konventionelles PS	18.700	360	360
isotaktisches PS	28.800	554	554

In dieser Arbeit werden Methylmethacrylat und Styrol als Monomere verwendet, die bei der ATRP konventionelles, d. h. ataktisches Polymer ergeben. Aus Tabelle 6 lässt sich entnehmen, dass Mindestkettenlängen von 184 (PMMA) bzw. 360 (PS) Kettenbindungen vorhanden sein müssen, um damit eine zweifach verhakte Kreuzung (binary hooking interchain contact) zu ermöglichen (Abbildung 66).

## **5.3 Ergebnisse und Diskussion**

### **5.3.1 Monokationische Modifikatoren**

Die anfänglich synthetisierten, monokationischen Modifikatoren weisen eine Vielzahl an Nachteilen auf, die bereits eingehend beschrieben wurden. Wie schon in Kapitel 3.2.2.1 ausführlich dargelegt, muss der K-Hectorit vor der Oberflächenmodifikation mit monokationischem Starter gefriergetrocknet werden, um eine Einlagerung des Starters in die Zwischenschichten zu vermeiden. Allerdings entstehen bei dieser Gefriertrocknung Agglomerate, die den Effekt der Scherung im Mikrofluidizer zumindest teilweise zunichte machen (siehe Kapitel 2.6).

Wird der mit monokationischen Modifikatoren modifizierte K-Hectorit trotz der gebildeten Agglomerate für die ATRP verwendet, so entstehen Composite, die Farbschattierungen zwischen grün und blau aufweisen. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass der PMDETA-Kupfer-Komplex, der als Katalysator verwendet wird, im Verlauf der Polymerisation auf den äußeren Basaloberflächen der Schichtsilicate adsorbiert wird. Eine solche Adsorption ist aufgrund der Toxizität des PMDETA-Kupfer-Komplexes<sup>[159]</sup>, gerade vor dem Hintergrund einer möglichen industriellen Anwendung, sehr problematisch.

Im Anschluss an die ATRP mit M-Hectorit können in der Polymerisationslösung Polymerketten nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass es mit größerer Polymerisationszeit und damit zunehmender Kettenlänge zu einer entropisch induzierten Ablösung der Polymerketten von der Schichtsilicatoberfläche kommt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der auftretenden Kettenablösung, verbunden mit der Adsorption des PMDETA-Kupfer-Komplexes, die monokationischen Starter nicht für die Polymerisation auf Schichtsilicaten geeignet sind. Daher wird im Folgenden die Verwendung polykationischer Starter zur Polymerisation näher untersucht.

### 5.3.2 Oligomerer, polykationischer Modifikator

Für die Polymerisation mit M-Hectorit wird ein K-Hectorit verwendet, der mit einem oligomeren, polykationischem ATRP-Modifikator oberflächenmodifiziert ist. Als oligomerer, polykationischer Modifikator wird der von *Weiss am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie II (MCII) der Universität Bayreuth* synthetisierte ATRP-Starter verwendet (siehe Kapitel 3.2.2.2). Das Verhältnis zwischen kationischer Kopfgruppe und Starter liegt mit 5 : 1 fünffach höher als bei monokationischen Startern mit 1 : 1. Dadurch sind deutlich weniger Startergruppen als bei monokationischen Startern auf der Oberfläche vorhanden. Es wird daher erwartet, dass so die entropisch induzierte Ablösung der Polymerketten von der Schichtsilicatoberfläche, ein zuvor beschriebener Nachteil des monokationischen Modifikators, deutlich verringert bzw. gänzlich vermieden werden kann.

Wie bereits in Kapitel 4 beschrieben, ist es wichtig, die Polymerisation in einem Lösemittel durchzuführen, in welchem zum einen die Zwischenschichten des M-Hectorits kollabieren können und zum anderen eine erfolgreiche Redispergierung des M-Hectorits möglich ist. Zudem muss sich das Lösemittel für die Polymerisation mit dem jeweiligen Monomer eignen. THF hat sich hierbei als Lösemittel der Wahl herausgestellt wie im vorherigen Kapitel beschrieben. Ein wichtiger Punkt ist es das richtige Verhältnis von THF zu Monomer zu ermitteln. So muss auf jeden Fall deutlich mehr THF als Monomer in der Mischung enthalten sein, um auch weiterhin eine gute Dispergierbarkeit des mit Makroinitiator modifizierten K-Hectorits in der Mischung zu gewährleisten. Andernfalls kann es bei zu hohem Monomeranteil zu Agglomeration und beginnender Ausflockung kommen. Auf der anderen Seite darf das Verhältnis aber nicht zu hoch gewählt werden, da ansonsten das Monomer zu verdünnt vorliegt und eine kontrollierte Polymerisation nicht mehr sicher durchgeführt werden kann.

Zusätzlich kommt in den nachstehenden Versuchen ein Sacrificial-Initiator zum Einsatz. Dabei handelt es sich um einen zusätzlichen Initiator, der der Polymerisationslösung zugesetzt wird und zu folgenden Vorteilen führt<sup>[160]</sup>:

- Mit Hilfe des Sacrificial-Initiators besteht die Möglichkeit, die Kinetik der Polymerisation direkt zu bestimmen. Hierzu werden während der Reaktion Proben aus der Reaktionslösung entnommen. Mittels NMR-Spektroskopie wird dann der Umsatz der Reaktion mit Voranschreiten der Zeit bestimmt.

Ohne Sacrificial-Initiator würde diese Möglichkeit nicht existieren, da die Polymerketten ansonsten nur auf dem Schichtsilicat wachsen und somit nicht im NMR detektiert werden können.

- Durch den Sacrificial-Initiator können nach Abbruch der Polymerisation Kettenlänge und Molmassenverteilung per GPC untersucht werden. Vorteil ist, dass die Polymerketten auf der Oberfläche des Hectorits nicht erst mit LiBr oder KOH abgelöst werden müssen, sondern direkt aus der Lösung entnommen werden können. Somit ist die Einsparung eines zeit- und arbeitsaufwändigen Schrittes möglich.
- Bei relativ geringen Mengen an Startermolekülen im Vergleich zu Monomer bzw. Lösungsmittel kann es zu Problemen bei der Polymerisation kommen. Zum einen ist es möglich, dass die Polymerisation aufgrund der geringen Anzahl an Startermolekülen nicht startet<sup>[160]</sup>. Zum anderen kann die Kontrolle der Polymerisation erschwert werden. Ein entscheidender Vorteil der „kontrollierten“ Polymerisation ist ein einstellbarer und geringer PDI, der durch den Aktivierungs/Deaktivierungs-Prozess des Kupfer-Ligand-Komplexes gesteuert wird (Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>-Verhältnis). Wie *Fukuda et al.*<sup>[161]</sup> zeigten, führt eine zu geringe Starterkonzentration automatisch zu einer sehr geringen Cu<sup>II</sup>-Konzentration, womit die Polymerisation einen „unkontrollierten“ Charakter erhält und hohe PDI-Werte erreicht werden. Folglich kann die Kontrolle der Polymerisation mit einem Sacrificial-Initiator deutlich verbessert werden.

Die Vorteile eines Sacrificial-Initiators kommen allerdings nur dann zum Tragen, wenn diesem die gleiche oder eine zumindest ähnliche Kinetik wie dem eigentlichen Starter bei der Polymerisation zugrunde liegt. Ein Nachweis dieser Voraussetzung geschieht mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Polymerisationsversuche von Styrol bzw. MMA unter Verwendung des Lösemittels THF (zur Auswahl des Lösemittels siehe Kapitel 4).

### 5.3.2.1 Polymerisation mit Styrol

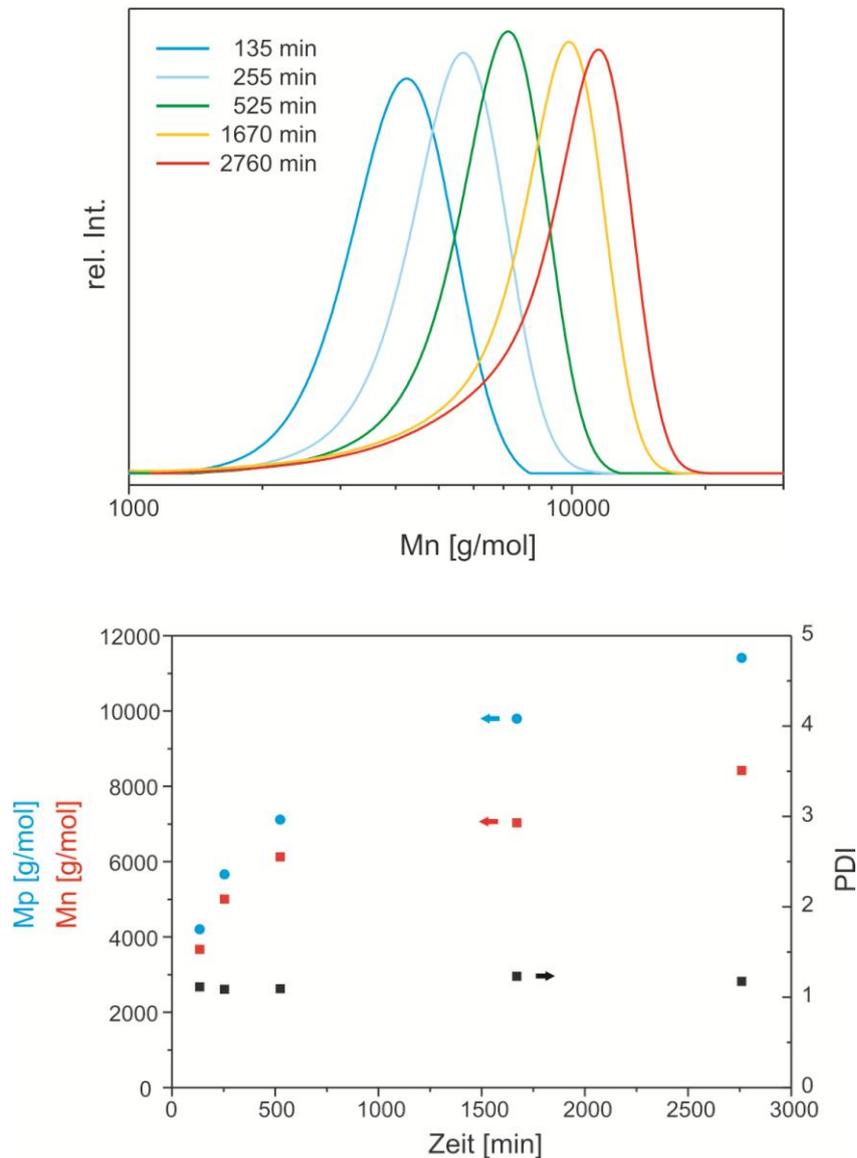
In einem ersten Schritt erfolgt die Bestimmung der Polymerisationskinetik von Styrol in THF mit EBiB als Sacrificial-Initiator und in einem zweiten Schritt mit dem Makroinitiator ohne Schichtsilicat. Hierfür werden PMDETA, Cu(I)Br und EBiB unter Argon in THF suspendiert. Nach Einstellen einer hellgrünen Farbe, was als eindeutiges Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat, wird sauerstofffreies Styrol und Anisol der Lösung zugesetzt.

Sowohl Cu(I)Br und PMDETA als auch Styrol werden in sehr hohen Mengen im Vergleich zum Starter eingesetzt. Dies ist eigentlich bei standardmäßigen Polymerisationen nicht der Fall, liegt aber in der Tatsache begründet, dass auch nach mehrmaligen Versuchen die Polymerisation von Styrol bei einem Verhältnis Starter : PMDETA : Cu(I)Br von 1 : 1 : 1 nicht startet und auch nach 48 h kein Umsatz mittels NMR-Untersuchung gemessen werden kann.

In den nachfolgenden Untersuchungen beträgt das Verhältnis von EBiB, PMDETA und Cu(I)Br zu Styrol daher 1 : 7,5 : 5 : 1.800 und die verwendete Menge an Lösungsmittel (THF) ist im Bezug auf das Volumen doppelt so hoch wie die verwendete Menge an Styrol. Das in geringen Mengen zugesetzte Anisol dient dazu, den Verlauf der Reaktion im NMR verfolgen zu können. Erst diese Erhöhung der PMDETA-Kupfer-Komplex-Konzentration in der Lösung führt dazu, dass die Polymerisation bei 80 °C im Ölbad abläuft, wobei nach definierten Zeitabständen gezogene Proben mittels NMR und GPC untersucht werden. Mithilfe dieser Proben ist es möglich, Aussagen über den Umsatz, das Molekulargewicht und die Polydispersität zu treffen.

In Abbildung 67, oben sind die Molmassenverteilungen der einzelnen Proben, wie sie per GPC-Analyse erhalten werden, dargestellt. Deutlich sichtbar sind die zunehmende Peakverbreiterung und das verringerte Voranschreiten der Peakmaxima in Abhängigkeit der Zeit. Der Anstieg des Molgewichts der Polymerisation ( $M_n$  Zahlenmittel der Molmassenverteilung und  $M_p$  Molmasse am Peakhöhepunkt) mit der Zeit ist in Abbildung 67, unten aufgetragen. Nach gut 3.000 min scheint der Verlauf der Polymerisation ein Molmassen-Plateau zu erreichen, welches bei ca.  $M_n = 8.500$  g/mol bzw.  $M_p = 11.500$  g/mol liegt. Der PDI

deutet mit einem Wert von 1,2 darauf hin, dass es sich bei der Polymerisation, wie gewünscht, um eine kontrolliert radikalische Polymerisation handelt.



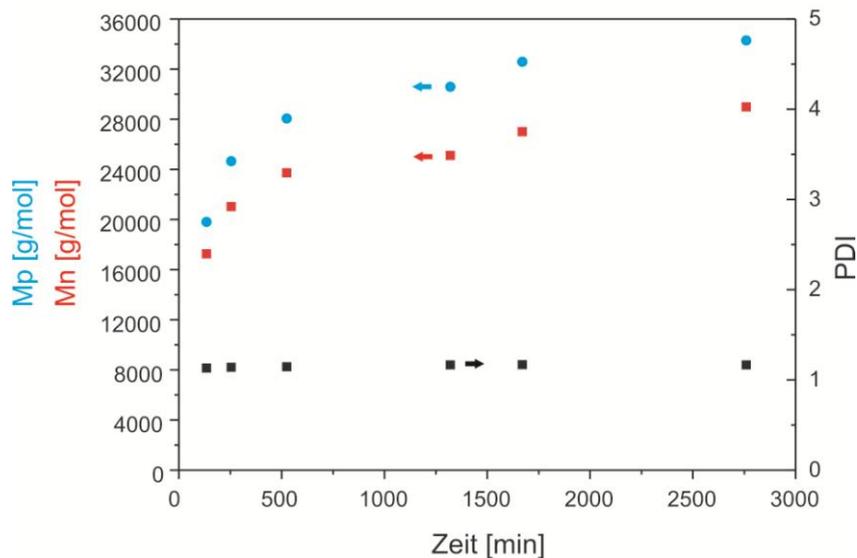
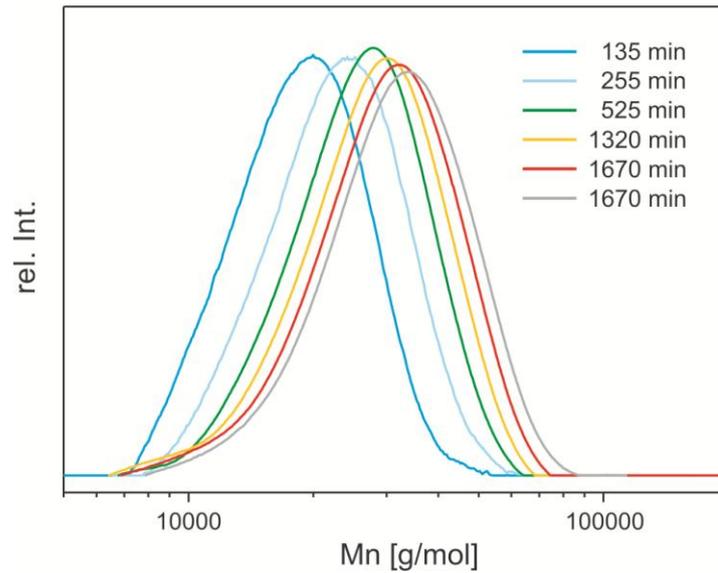
**Abbildung 67: Molmassenverteilungen von Polystyrol (polymerisiert mit Sacrificial-Initiator EBiB) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen  $M_n$  und  $M_p$  und Polydispersitätsindices (unten)**

Trotz des positiven Ergebnisses im Hinblick auf den PDI weist die Reaktion jedoch Schwachstellen auf. Bei Betrachtung des Molgewichts fällt auf, dass dieses mit sehr geringen Werten deutlich unterhalb der Verschlaufungskettenlänge von Styrol (18.700 g/mol) liegt. Zudem scheint eine Verlängerung der Polymerisationszeiten wenig erfolgversprechend, da die Polymerisation nach ca. 3.000 min langsam in ein Plateau läuft. Aus dem voranstehend beschriebenen Versuch lässt sich das Fazit ziehen, dass die Polymerisation von Styrol unter Verwendung des Sacrificial-

Initiators EBiB in THF mit den angegebenen Parametern nicht zum entsprechenden Erfolg führt. Dies wirft die grundsätzliche Frage auf, ob das negative Ergebnis ein allgemeines Problem der Polymerisation von Styrol in THF ist oder ob es lediglich aus dem verwendeten Sacrificial-Initiator resultiert.

Zur Klärung der Frage wird die Polymerisation von Styrol in THF mit Hilfe des polykationischen Starters auf die gleiche Art und Weise durchgeführt, um die daraus resultierenden Ergebnisse anschließend miteinander vergleichen zu können. Nach der Polymerisation ergibt sich aus den GPC-Analysen ein ähnliches Bild wie für die Polymerisation mit EBiB.

In Abbildung 68, oben ist erkennbar, dass die Molmassenpeaks der einzelnen Proben anfangs noch bedingt, zum Ende der Polymerisation hinsichtlich der Lage ihrer Kurve allerdings fast überhaupt nicht mehr unterscheidbar sind. Bei Betrachtung des Molgewichts ( $M_n$  und  $M_p$ ) der Polymerisation in Abhängigkeit der Zeit (Abbildung 68, unten) fällt auf, dass auch diese Polymerisation nach gut 3.000 min in ein Plateau zu laufen scheint, welches bei ca.  $M_n = 30.000$  g/mol bzw.  $M_p = 35.000$  g/mol liegt. Der PDI der Polymerisation weist mit einem Wert von 1,2 ein genauso gutes Ergebnis wie bei der Polymerisation mit EBiB auf und deutet auch hier darauf hin, dass es sich um eine kontrolliert radikalische Polymerisation handelt. Das Molgewicht liegt im Vergleich zur Polymerisation mit EBiB jedoch deutlich höher. Grund hierfür ist, dass per GPC das Gesamtgewicht des Brushes und nicht die Kettenlänge jedes einzelnen Starters ermittelt wird, weshalb zuerst eine Korrektur dieser Werte vorgenommen werden muss. Unter der Annahme, dass an jedem polykationischen Startermolekül im Schnitt fünf Startergruppen sitzen, die alle eine Polymerisation starten, und dass die Polymerisation bei allen Ketten gleich schnell voranschreitet, ergeben sich für  $M_n$  Werte von 6.000 g/mol und für  $M_p$  Werte von 7.000 g/mol. Im Vergleich zu der Polymerisation mit EBiB sind diese Werte sogar noch etwas geringer und liegen somit ebenfalls deutlich unterhalb der Entanglement-Kettenlänge (18.700 g/mol). Auch hier führt eine längere Polymerisationszeit also nicht dazu, dass die zur Verschlaufung erforderliche Kettenlänge erreicht wird, da die Polymerisation ebenfalls nach ca. 3.000 min im Hinblick auf das Molekulargewicht in ein Plateau läuft.



**Abbildung 68: Molmassenverteilung von Polystyrol (polymerisiert mit Makroinitiator) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen  $M_n$  und  $M_p$  und Polydispersitätsindices (unten)**

Es lässt sich somit für die Polymerisation mit Styrol in THF folgendes Fazit ziehen: Unter den angegebenen Parametern führt die Polymerisation von Styrol in THF weder mit Sacrificial-Initiator noch mit dem verwendeten Makroinitiator zum entsprechenden Erfolg. Sie ist zwar, wie gezeigt, grundsätzlich möglich, liefert aber unter Verwendung der angegebenen Parameter viel zu kurze Polymerketten, wodurch eine spätere Verschlaufung der polymerisierten Styrolketten mit einer Polymermatrix nicht gegeben ist. Styrol bzw. Polystyrol ist daher für eine spätere Studie über den Einfluss der Kettenlänge auf die Polymermatrix, die jedoch nicht Inhalt der vorliegenden Arbeit ist, nicht geeignet.

### **5.3.2.2 Polymerisation mit MMA**

Weitere Polymerisationsversuche werden mit MMA durchgeführt. Auch hier muss vor der eigentlichen Polymerisation von M-Hectorit zunächst geklärt werden, ob die Polymerisation mit dem oligomeren, polykationischen Modifikator grundsätzlich möglich ist und nicht dieselben Defizite wie die Polymerisation mit Styrol (kurze Ketten unter der Entanglementlänge) aufweist.

Ein entscheidender Vorteil von MMA gegenüber Styrol liegt darin begründet, dass eine wesentlich geringere Verschlaufungskettenlänge (Kapitel 5.2) benötigt wird. Diese sollte dadurch in der Polymerisation einfacher und schneller zu erreichen sein. Zudem lässt sich MMA erfahrungsgemäß in der praktischen Durchführung leichter polymerisieren als Styrol.

Analog zu den vorangegangenen Versuchen muss zunächst die Kinetik der Polymerisation in THF mit EBiB und anschließend mit dem oligomeren, polykationischen Modifikator ohne Schichtsilicat bestimmt werden, um sicherzustellen, dass der Sacrificial-Initiator eine ähnliche Kinetik wie der polykationische Starter aufweist. Hierzu werden PMDETA, Cu(I)Br und EBiB unter Argon in THF suspendiert und nach Einstellen einer hellgrünen Farbe, was als eindeutiges Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat, sauerstofffreies MMA und Anisol zugesetzt. EBiB, PMDETA, Cu(I)Br und MMA werden im Verhältnis 1 : 2 : 1 : 920 und THF wird im Bezug auf das Volumen im Verhältnis 1 : 5 und 1 : 10 zu MMA eingesetzt. Dieses Volumenverhältnis ist in jedem Fall groß genug, um eine gute Dispergierung zu gewährleisten und gleichzeitig niedrig genug, damit die Polymerisation kontrolliert ablaufen kann. Um den Verlauf der Reaktion im NMR verfolgen zu können, wird Anisol in geringen Mengen zugesetzt. Die Polymerisation läuft bei 80 °C im Ölbad ab, wobei nach einiger Zeit gezogene Proben mittels NMR und GPC untersucht werden, um den Umsatz, das Molekulargewicht und die Polydispersität zu bestimmen.

Im Gegensatz zur vorhergehenden Polymerisation von Styrol, bei der das Verhältnis von Starter, PMDETA und Cu(I)Br auf 1 : 7,5 : 5 erhöht werden musste, um die Polymerisation überhaupt starten zu können, wird die Polymerisation von MMA in THF bei einem Verhältnis von Starter zu PMDETA und Cu(I)Br von 1 : 2 : 1 ausgeführt. Diese geringe PMDETA-Kupfer-Komplex-Konzentration hat sich in

Vorversuchen als ausreichend erwiesen, weshalb die hohen Konzentrationen, die zuvor bei der Styrol-Polymerisation dringend erforderlich waren, nicht benötigt werden. Eine Verringerung des Starter-PMDETA-Cu(I)Br-Verhältnisses auf die oben angegebenen Werte erleichtert die Kontrolle der Polymerisation und damit der Kettenlängen und des Polydispersitätsindex enorm.

Die Molmassenverteilungen der einzelnen Proben unterscheiden sich bei einer Verdünnung von 1 : 5 nur geringfügig von denen bei einer Verdünnung von 1 : 10 (Abbildung 69, oben und Abbildung 70, oben). Bei Auftragung des Molgewichts ( $M_n$  und  $M_p$ ) der Polymerisation in Abhängigkeit der Zeit (Abbildung 69, unten und Abbildung 70, unten) ist erkennbar, dass die Polymerisation bei einer Verdünnung von MMA : THF 1 : 5 nach gut 1.400 min und bei einer Verdünnung von MMA : THF 1 : 10 nach gut 1.000 min in ein Plateau läuft. Es ergeben sich dabei Werte von etwa  $M_n = 24.000$  g/mol bzw.  $M_p = 35.000$  g/mol bei einer Verdünnung von 1 : 5 und Werte von ca.  $M_n = 14.000$  g/mol bzw.  $M_p = 21.000$  g/mol bei einer Verdünnung von 1 : 10. Polydispersitätsinices von 1,3 bzw. 1,2 bestätigen, dass es sich um kontrolliert radikalische Polymerisationen handelt.

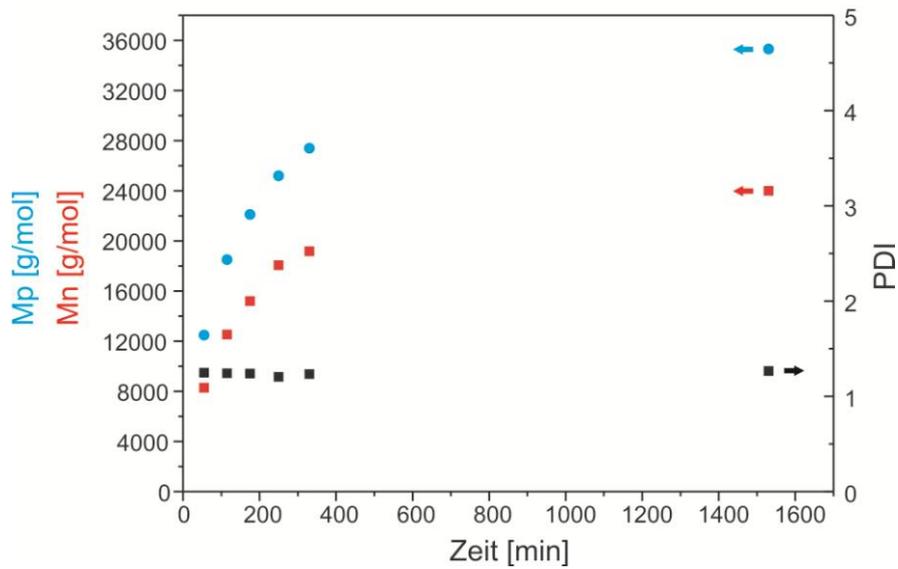
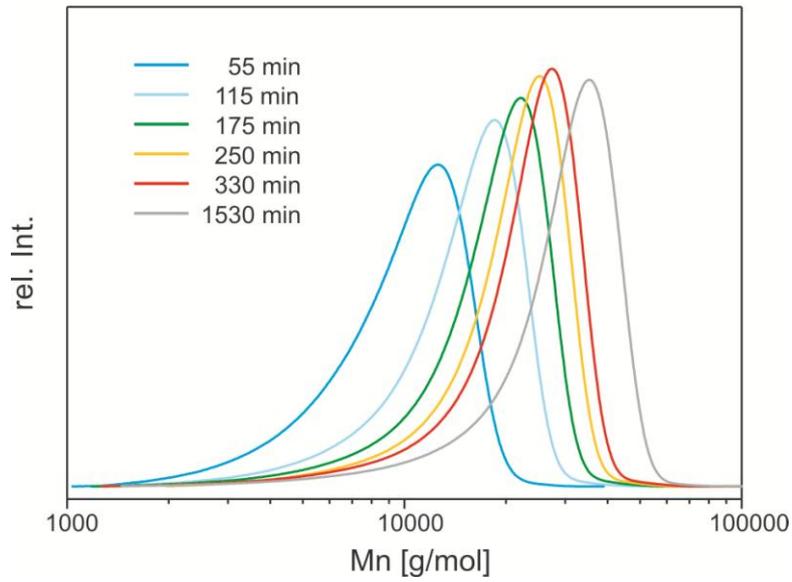
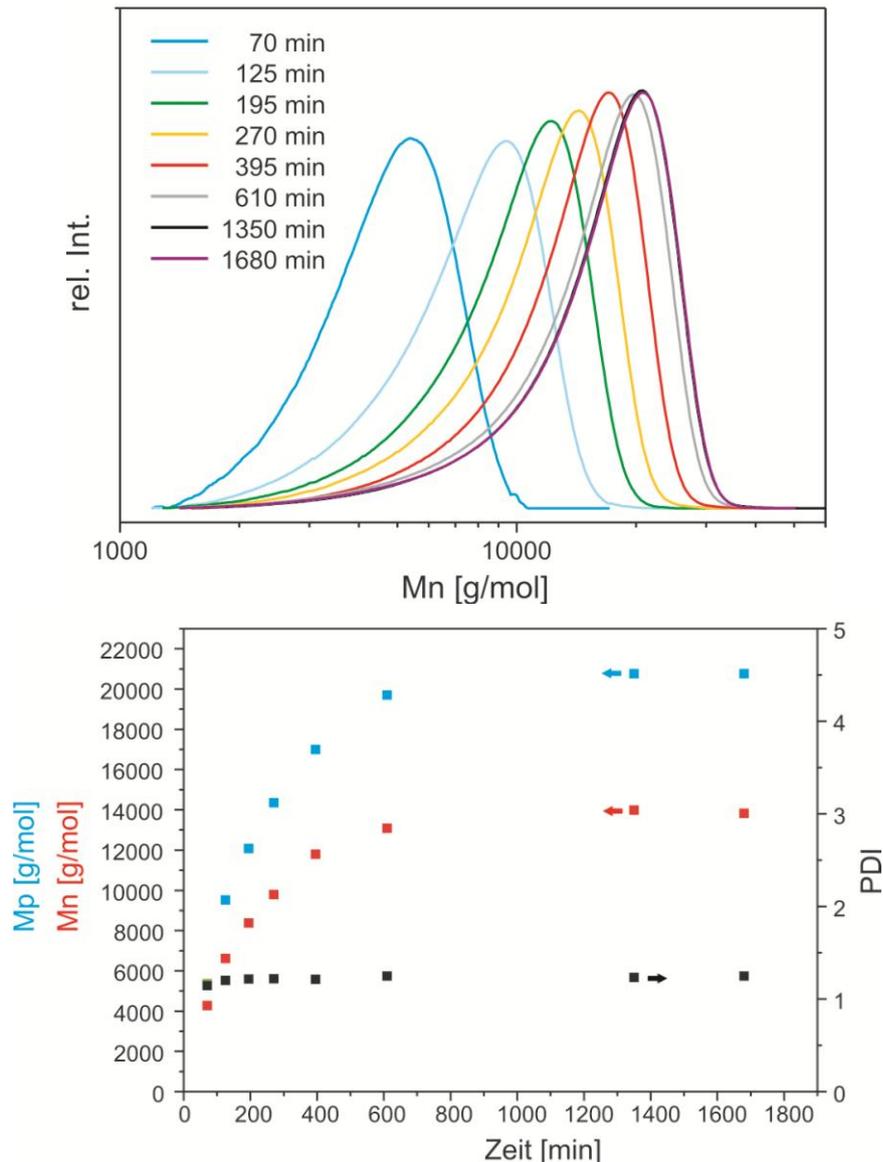


Abbildung 69: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Sacrificial-Initiator EBiB, Verdünnung 1:5) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen  $M_n$  und  $M_p$  und Polydispersitätsindices (unten)



**Abbildung 70: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Sacrificial-Initiator EBiB, Verdünnung 1:10) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen  $M_n$  und  $M_p$  und Polydispersitätsindices (unten)**

Hinsichtlich der Molgewichte und der erzielten Kettenlängen liefern beide Polymerisationen gute Werte, die deutlich oberhalb der Verschlaufungskettenlänge von MMA liegen. Beide Verdünnungen erscheinen daher für die Polymerisation geeignet. Allerdings resultiert erwartungsgemäß die Polymerisation bei einer Verdünnung von 1 : 10 in etwas kürzeren Polymerketten als bei einer Verdünnung von 1 : 5, da die Polymerisation mit zunehmender Verdünnung immer langsamer voranschreitet. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Polymerisation von MMA in THF auch bei einer für die Suspension des Hectorits ausreichend hohen Verdünnung, gute Werte hinsichtlich des PDI und der Kettenlänge liefert und somit für das weitere Verfahren geeignet ist.

Aufgrund der bereits genannten Argumente wird die Polymerisation von MMA in THF ebenfalls mit dem oligomeren, polykationischen Modifikator durchgeführt. Hierbei kommen die gleichen Parameter wie bei der vorangehend beschriebenen Polymerisation mit EBiB zu Einsatz.

In Abbildung 71, oben und Abbildung 72, oben ist zu erkennen, dass sich die Molmassenverteilungspeaks bei einer Verdünnung von MMA zu THF von 1 : 5 und 1 : 10 nur geringfügig verändern. Im Vergleich zur Polymerisation mit EBiB zeigt sich jedoch, dass die Verteilung bimodal ist und sowohl ein kleineres lokales Maximum als auch ein größeres globales Maximum aufweist. Die Ursache dieser bimodalen Verteilung konnte nicht abschließend geklärt werden. Eine mögliche Theorie ist, dass nicht alle Ketten gleich schnell wachsen, da sich die Ketten untereinander möglicherweise gegenseitig sterisch behindern. Dieser Effekt tritt allerdings nur bei der Polymerisation mit MMA und nicht bei der Styrolpolymerisation auf und sollte in weiteren Versuchen, die jedoch nicht mehr Teil dieser Arbeit sind, eingehend untersucht werden.

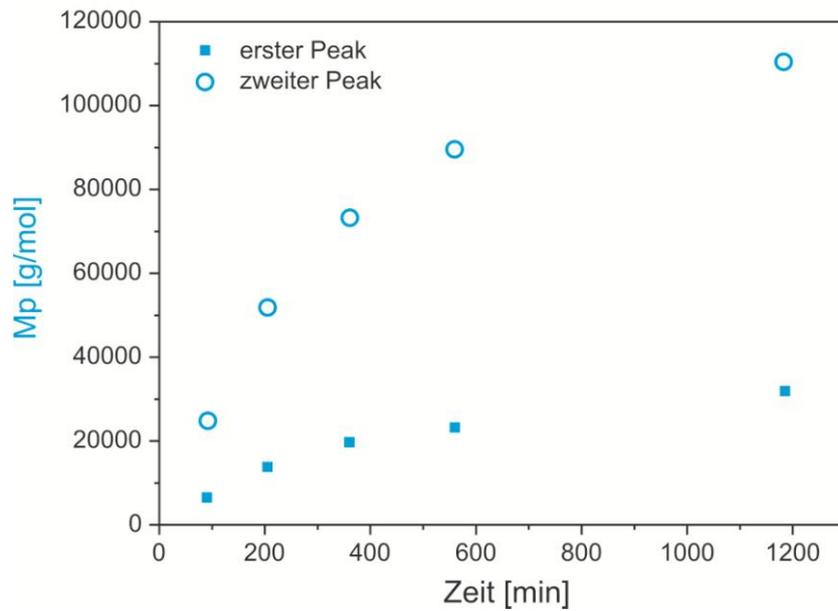
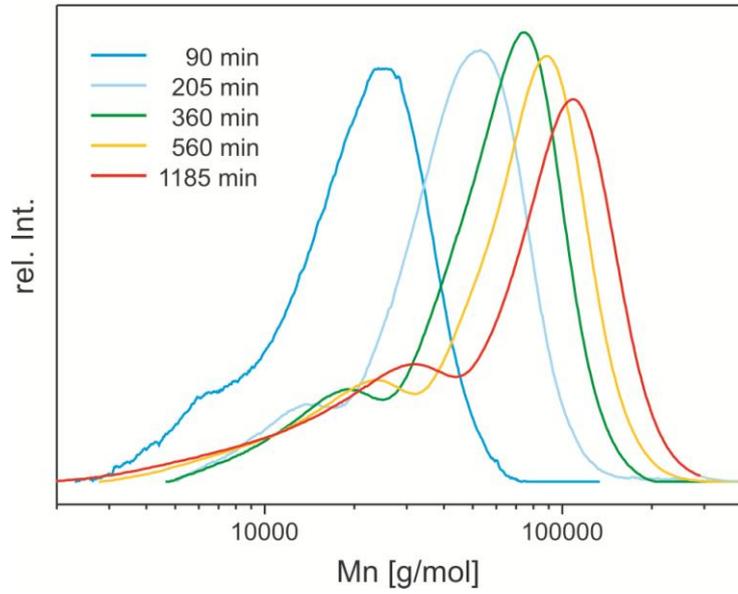
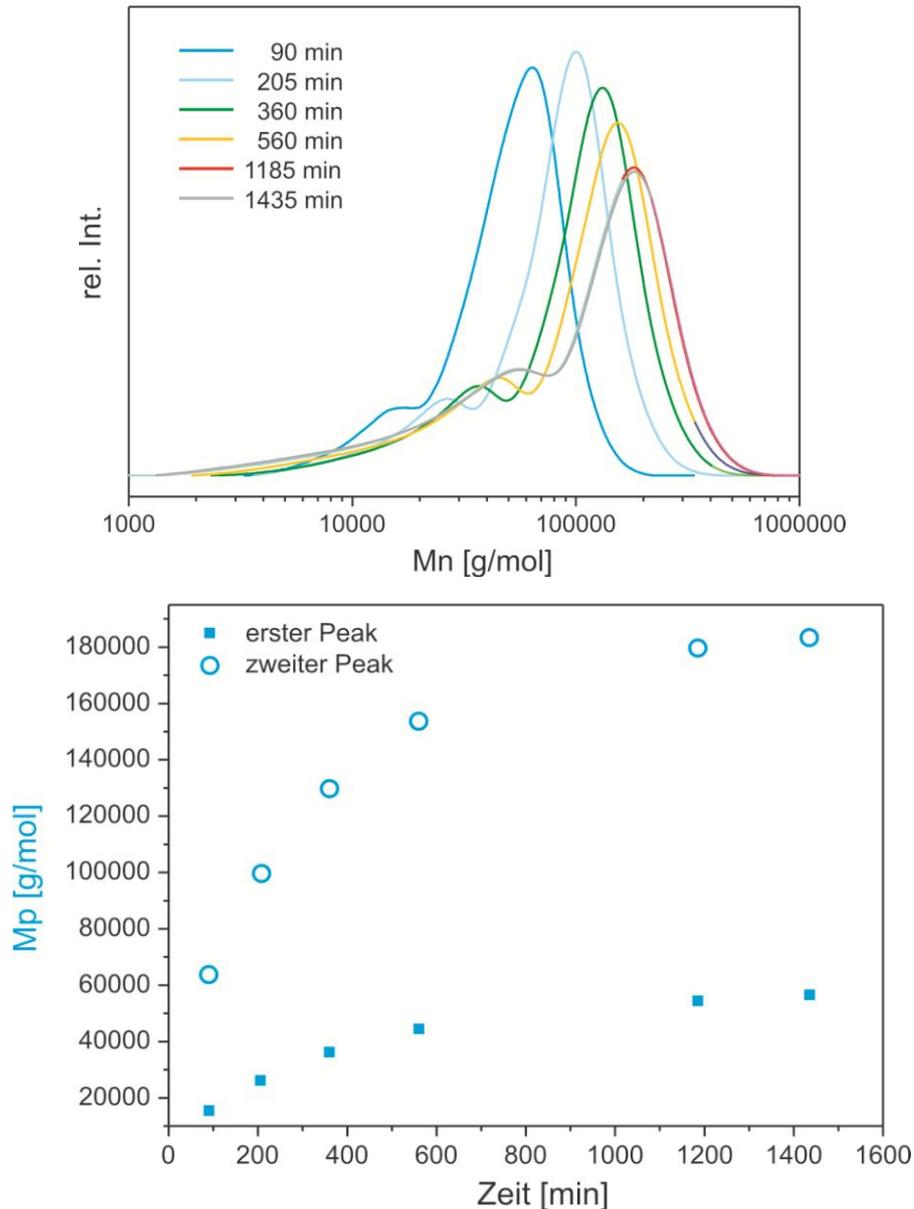


Abbildung 71: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Makroinitiator, Verdünnung 1:5) in Abhängigkeit der Zeit (oben) und zeitlicher Verlauf der Molmasse  $M_p$  (unten)



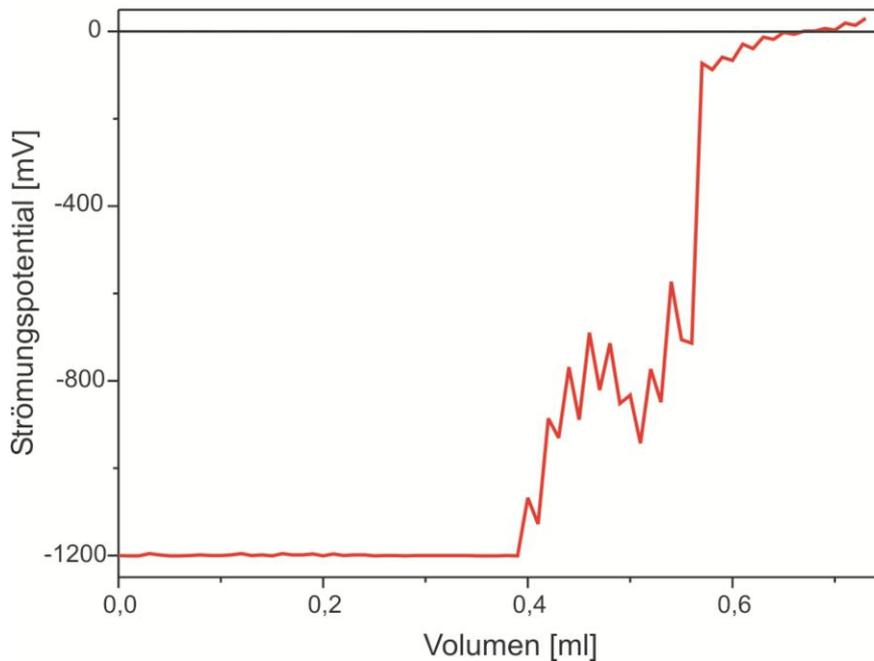
**Abbildung 72: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Makroinitiator, Verdünnung 1:10) in Abhängigkeit der Zeit (oben) und zeitlicher Verlauf der Molmasse  $M_p$  (unten)**

Aufgrund der bimodalen Verteilung ist es nicht möglich, das Zahlenmittel  $M_n$  sowie den PDI zu berechnen. Daher wurde in den vorherigen Versuchen bereits nicht nur das Zahlenmittel  $M_n$ , sondern auch die Molmasse am Peakhöhenpunkt  $M_p$  ermittelt. Diese lässt sich auch bei einer bimodalen Verteilung bestimmen und bietet somit einen Vergleich sowie mögliche Hinweise auf das Zahlenmittel. Die Polymerisation läuft bei einer Verdünnung von MMA : THF 1 : 5 nach gut 1.200 min und bei einer Verdünnung von MMA : THF 1 : 10 nach gut 1.000 min in ein Plateau. Sie steht damit in relativ guter Übereinstimmung mit der Polymerisation bei der der Sacrificial-Initiator EBiB verwendet wird. Die Molgewichte liegen bei einer Verdünnung von 1 : 5

bei ca.  $M_{p1} = 55.000 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{p2} = 183.000 \text{ g/mol}$  und bei einer Verdünnung von 1 : 10 bei ca.  $M_{p1} = 32.000 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{p2} = 111.000 \text{ g/mol}$ . Analog zu den vorhergehenden Versuchen müssen zuerst Korrekturen dieser Werte vorgenommen werden. Damit ergeben sich bei einer Verdünnung von 1 : 5 ca.  $M_{p1} = 11.000 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{p2} = 36.600 \text{ g/mol}$  und bei einer Verdünnung von 1 : 10 ca.  $M_{p1} = 6.400 \text{ g/mol}$  bzw.  $M_{p2} = 22.200 \text{ g/mol}$ . Ein Vergleich der korrigierten  $M_{p2}$ -Werte bei der Polymerisation mit oligomerem, polykationischem Modifikator mit den  $M_p$ -Werten der Polymerisation mit EBiB liefert sehr gute Übereinstimmungen. Dies legt die Vermutung nahe, dass das Zahlenmittel der Polymerisation mit dem Sacrificial-Initiator EBiB auf die Polymerisation mit dem Makroinitiator übertragen werden kann.

Aus diesen Voruntersuchungen lässt sich das Fazit ziehen, dass die Polymerisation mit dem Sacrificial-Initiator EBiB und dem oligomeren, polykationischen Modifikator mit MMA in THF unter den oben angegebenen Bedingungen grundsätzlich möglich ist und zu genügend langen Polymerketten führt, um ein späteres Entanglement mit der Polymermatrix gewährleisten zu können. Weiterhin scheint EBiB die gleiche Kinetik bei der Polymerisation von MMA in THF zu besitzen wie der polykationische Starter, wodurch EBiB sich als Sacrificial-Initiator für die nachfolgenden Versuche empfiehlt.

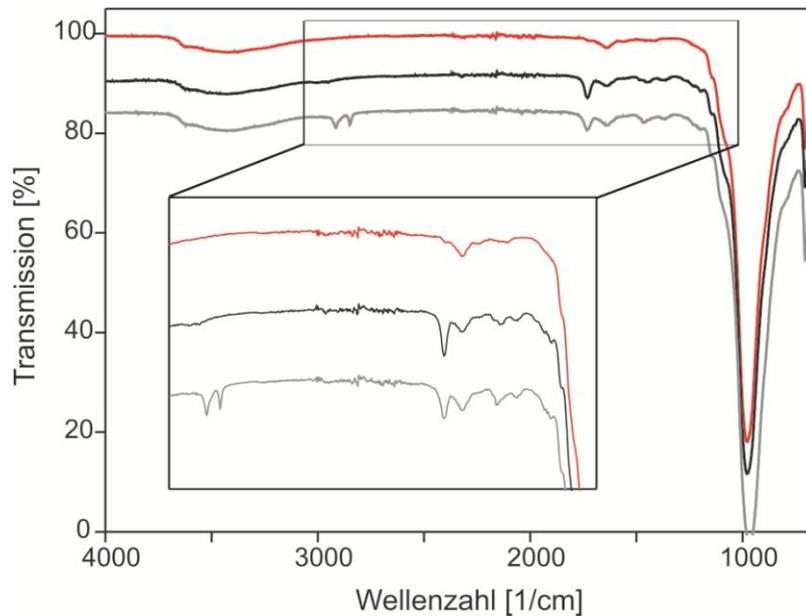
Die oben beschriebenen Experimente werden im Folgenden auf das Schichtsilicat übertragen. Hierzu wird Mg-Hectorit drei Zyklen lang im Mikrofluidizer behandelt und anschließend gegen KCl-Lösung ausgetauscht. Durch Feststoffgehaltsmessung lässt sich der Hectoritanteil in der Suspension bestimmen. Das Ergebnis von 7,1 g/l entspricht einem Feststoffgehalt von 0,0071 wt%. Die Hectorit-Suspension wird dann mit einer 0,001 wt%-igen wässrigen Lösung des oligomeren, polykationischen Modifikators (1 g/l) titriert, um die Menge an Makroinitiator, die für eine komplette Oberflächenbelegung nötig ist, zu ermitteln. Es ergibt sich eine Belegung von rund 9,58 mg Polymer pro 1 g Hectorit, was einer Starterkonzentration von  $9,72155 \cdot 10^{-3} \text{ mmol}$  entspricht. Im Anschluss an die Titration wird eine ausreichende Menge Hectorit mit dem Makroinitiator belegt und danach gefriergetrocknet.



**Abbildung 73: Titrationskurve des K-Hectorits mit 0,001 wt%-iger wässriger Lösung des oligomeren, polykationischen Modifikators**

Bei den eigentlichen Polymerisationsversuchen kommt wie voranstehend beschrieben, ein M-Hectorit zum Einsatz, der nach der Oberflächenbelegung gefriergetrocknet, und somit nicht wie in Kapitel 4 dargelegt, abgenutscht, mit getrocknetem THF gewaschen und anschließend redispersiert wurde. Grund hierfür ist, dass zuerst untersucht werden soll, ob sich die Polymerisationen mit Sacrificial-Initiator EBiB und dem oligomeren, polykationischen Modifikator auf ein System übertragen lassen, in dem nun zusätzlich K-Hectorit anwesend ist. Es ist nicht auszuschließen, dass eine solche Änderung relevante Auswirkungen auf das System haben kann. Besonders ist darauf zu achten, dass das Verhältnis von Starter, PMDETA und Cu(I)Br weiterhin bei 1 : 2 : 1 liegt, um Vergleiche mit den oben ermittelten Kinetikmessungen herstellen zu können. Zur Gewährleistung dieses Verhältnisses wird in den nachfolgenden Versuchen auf M-Hectorit zurückgegriffen, der nach der Belegung der externen Basalflächen gefriergetrocknet wurde. In zukünftigen Versuchen, die allerdings nicht mehr Teil dieser Arbeit sind, kann das ermittelte System auf K-Hectorit übertragen werden, bei dem die Schichten wie in Kapitel 4 beschrieben kollabiert wurden.

In den folgenden Versuchen wird der oberflächenbelegte K-Hectorit in THF suspendiert und anschließend mit der jeweiligen Menge an Anisol und MMA versetzt. Cu(I)Br, PMDETA und gegebenenfalls EBiB werden ebenfalls in THF suspendiert und nach Einstellen einer hellgrünen Farbe, die als eindeutiges Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat, der vorher beschriebenen Suspension zugesetzt. Das Mischungsverhältnis von Starter, PMDETA, Cu(I)Br und MMA liegt bei 1 : 2 : 1 : 4.000 und THF wird, bezogen auf MMA, im Volumenverhältnis 1 : 10 verwendet. Im Vergleich zu den Kinetikversuchen wird eine wesentlich größere Menge an MMA und damit auch an THF eingesetzt, um die Suspendierung der benötigten Menge an Hectorit in der Lösung zu ermöglichen. Diese Änderung sollte jedoch keinen bzw. nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die eigentliche Polymerisation besitzen, da die Verdünnung von MMA in THF nach wie vor identisch zu den Vorversuchen ist. Die eigentliche Polymerisation läuft bei 80 °C im Ölbad ab, wobei einmal nur M-Hectorit und in einem zweiten Versuch Hectorit und Sacrificial-Initiator im Verhältnis 1 : 9 verwendet werden. Nach erfolgter Polymerisation wird der Hectorit aus beiden Versuchen abzentrifugiert und mit THF gewaschen, bis kein PMMA mehr in der Waschlösung durch Fällung mit Methanol nachweisbar ist. Bei der Polymerisation mit Sacrificial-Initiator ist dies nach ca. sieben Waschgängen zu je 80 ml der Fall, bei der ohne Sacrificial-Initiator konnte bereits in der Polymerisationslösung kein PMMA nachgewiesen werden. Dies lässt sich als starkes Indiz dafür werten, dass sich die Ketten während der Polymerisation nicht von der Oberfläche des Schichtsilicats lösen, sondern aufgrund des erhöhten Kationen/Starter-Verhältnisses auf dieser fest verankert sind. Diese Verankerung und damit die entropisch gehinderte Ablösung der Polymerketten stellt einen deutlichen Vorteil des oligomeren, polykationischen Modifikators gegenüber den monokationischen Modifikatoren dar.



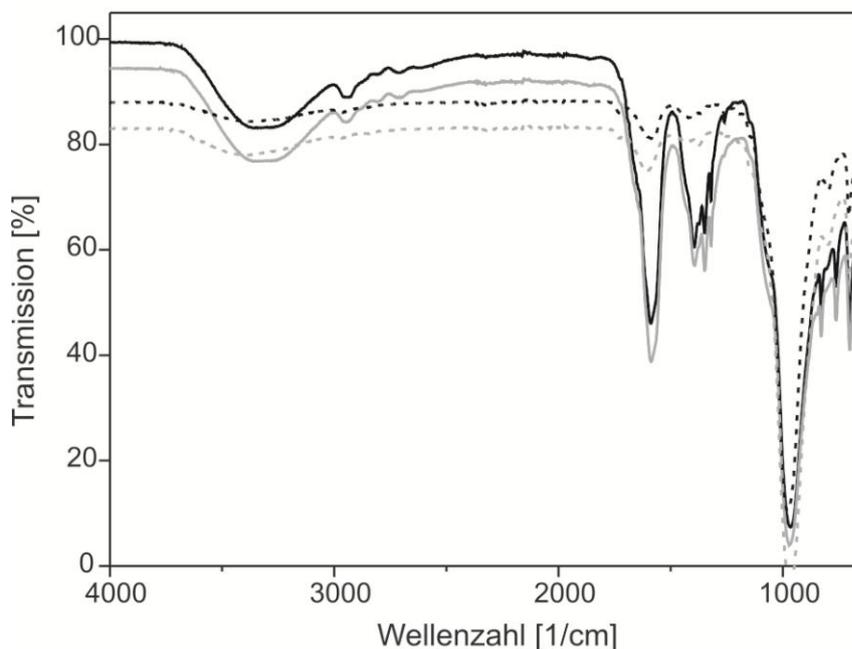
**Abbildung 74: IR-Spektren des M-Hectorits (rot) und der beiden Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau)**

Im Vergleich des IR-Spektrums (Abbildung 74) des M-Hectorits mit denen der beiden Hybridfüllstoffe ist deutlich bei  $1.734\text{ cm}^{-1}$  die Streckschwingung der Carbonylgruppe erkennbar. Zudem lassen sich bei  $2.914\text{ cm}^{-1}$  und bei  $2.845\text{ cm}^{-1}$  die Streckschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe detektieren. Diese Banden sind ein weiteres und eindeutiges Indiz für den positiven Verlauf der Polymerisation von MMA auf dem M-Hectorit.

Während der Polymerisation von MMA mit zusätzlichem Sacrificial-Initiator werden zur Untersuchung mittels GPC-Analyse Proben gezogen. Der Molmassenpeak der GPC-Kurve nimmt während dieser Reaktion zu und das Molgewicht beträgt bei Abbruch der Reaktion  $M_n = 32.000\text{ g/mol}$  mit einem PDI von 1,7. Dieser Wert liegt für eine radikalisch kontrollierte Polymerisation sehr hoch und stimmt zudem nicht mit den vorher ermittelten Ergebnissen der Kinetikmessungen überein. Hierfür kann es mehrere Gründe geben. Zum einen können bereits geringfügig abweichende Mengen an Kupfer einen enormen Einfluss auf die Polymerisation ausüben und diese sehr schnell und unkontrolliert voranschreiten lassen. Für diesen Effekt genügen, bei den verwendeten Mengen, bereits wenige Milligramm. Zum anderen wurden die Kinetikbestimmungen ohne Schichtsilicat durchgeführt. Welchen Einfluss das Schichtsilicat auf die Polymerisation ausübt, ist bisher nicht bestimmt und lässt sich auch nur schwer vorhersagen. Aktuell gibt es hierzu keine Messungen und

Aussagen, so dass darüber nur spekuliert werden kann. Allerdings scheint der M-Hectorit, anders als bei der Polymerisation mit monokationischem Modifikator, den PMDETA-Kupfer-Komplex auf der Oberfläche des Schichtsilicats nicht bzw. nur in geringen Mengen zu adsorbieren, was sich durch eine nur ganz leichte Färbung des Schichtsilicats beobachten lässt. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zum monokationischen Modifikator, der zu grünlich bzw. bläulich verfärbten Hybridfüllstoffen führt.

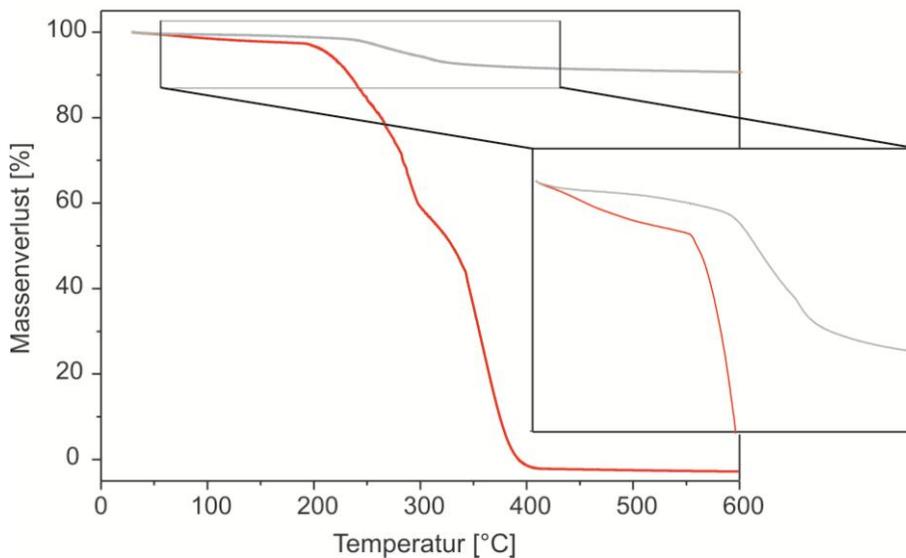
Der so hergestellte Hybridfüllstoff wird getrocknet. Anschließend wird versucht, die Polymerketten von der Oberfläche des K-Hectorits abzulösen und zu untersuchen. Hierzu werden beide Composite aufgeteilt und mit LiBr in THF für 24 h bzw. mit ethanolischer KOH in THF für 24 h unabhängig voneinander erhitzt. Die Lösungen werden anschließend abzentrifugiert und mittels GPC untersucht. Es konnte jedoch in keiner der Proben PMMA mittels GPC nachgewiesen werden. Der so behandelte Hybridfüllstoff wird nach mehrmaligem Waschen und Trocknen per IR-Spektrometer analysiert.



**Abbildung 75: IR-Spektren der Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau) nach Behandlung mit LiBr (jeweils gestrichelt) und mit ethanolischer KOH (jeweils durchgezogen)**

In Abbildung 75 sind die IR-Spektren der Hybridfüllstoffe nach der Behandlung mit LiBr (gestrichelt) und mit ethanolischer KOH (durchgezogen) dargestellt. Die PMMA-

Banden bei  $2.947\text{ cm}^{-1}$  und  $1.610\text{ cm}^{-1}$  sind gut detektierbar und deutlich intensiver als im unbehandelten Hybridfüllstoff. Die Tatsache, dass sich PMMA trotz der Behandlung mit LiBr bzw. KOH noch auf der Oberfläche befindet, deutet darauf hin, dass die Polymerketten sehr fest auf der Schichtsilicatoberfläche sitzen. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf das deutlich erhöhte Verhältnis der Anzahl von kationischen Kopfgruppen zur Anzahl an Polymerketten zurückzuführen.



**Abbildung 76: TGA-Spektren der Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau, hier deckungsgleich) und des reinen PMMA (rot)**

Um einen Eindruck davon zu erhalten, wieviel PMMA sich auf dem Schichtsilicat befindet, wird eine TGA-Analyse durchgeführt (Abbildung 76). Der Vergleich der beiden Hybridfüllstoffe mit reinem PMMA legt nahe, dass es sich, aufgrund ähnlich verlaufender TGA-Spektren, um PMMA auf der Oberfläche des Schichtsilicats handeln muss. Dies korrespondiert mit dem Ergebnis der IR-Spektroskopie (Abbildung 75). Beide Compositproben verlieren analog zu PMMA in der TGA-Analyse zwischen  $200\text{ °C}$  und  $400\text{ °C}$  an Gewicht. Bei reinem PMMA sind dies 100 %, so dass davon auszugehen ist, dass bei  $400\text{ °C}$  das PMMA im Hybridfüllstoff verbrannt und nur noch K-Hectorit vorhanden ist. Die Hybridfüllstoffe verlieren zwischen  $200\text{ °C}$  und  $400\text{ °C}$  7,5 % ihrer Masse (von 99 % auf 91,5 %). Der identische Kurvenverlauf beider Hybridfüllstoffe zeigt, dass der Sacrificial-Initiator in der Polymerisationslösung keinen Einfluss auf die Menge an Polymer auf dem Schichtsilicat besitzt. Die absolute Masse an Polymer auf dem Hybridfüllstoff beträgt 7,5 %. Eine Veränderung dieses Wertes könnte durch eine veränderte

Starterkonzentration auf dem Schichtsilicat relativ leicht erzielt werden. Eine gezielte Einstellung dieser Konzentration ist, wie in Kapitel 3.2.2.2 gezeigt, durch das Verhältnis der kationischen Kopfgruppe zur Startergruppe möglich. Versuche mit einer veränderten Starterkonzentration sind jedoch nicht mehr Inhalt dieser Arbeit.

Es lässt sich somit für die Polymerisation mit MMA in THF folgendes Fazit ziehen: Die Polymerisation von MMA in THF ist sowohl mit dem Sacrificial-Initiator als auch mit dem verwendeten oligomeren, polykationischen Modifikator möglich. Anders als bei der Polymerisation von Styrol in THF werden Polymerketten erhalten, die deutlich über der Verschlaufungskettenlänge liegen. Auch die Oberflächenpolymerisation mithilfe des M-Hectorits, bei dem sich oligomere, polykationischer Modifikator auf der Hectoritoberfläche befindet, ist möglich. Voranstehend konnte gezeigt werden, dass bei der Oberflächenpolymerisation die PMMA-Ketten, deren Bildung durch den Sacrificial-Initiator gestartet wurde, bei Abbruch der Reaktion ein Molgewicht von  $M_n = 32.000 \text{ g/mol}$  aufweisen. Dies entspricht einer Kettenlänge von rund 320 Segmenten, was deutlich größer ist als die Enanglement-Kettenlänge von PMMA, die bei einem Wert von 184 liegt. Zusätzlich zu der mit ihm erfolgreich möglichen Oberflächenpolymerisation von MMA auf der Schichtsilicatoberfläche ergeben sich weitere gewichtige Vorteile des oligomeren, polykationischen Modifikators.

Mit Hilfe dieses Modifikators kann die Oberflächenbelegung, wie in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, bereits durchgeführt werden, während sich der K-Hectorit noch in einem gequollenen Zustand befindet. Er muss somit nicht, wie vor der Oberflächenmodifikation mit monokationischem Modifikator, erst gefriergetrocknet werden (siehe Kapitel 3.2.2.1). Hierdurch ist eine Vermeidung der Agglomeratbildung, die bei der Gefriertrocknung ohne vorherige Behandlung entsteht, möglich (siehe Kapitel 2.6). Trotz des gequollenen Zustands des K-Hectorits wird der oligomere, polykationische Modifikator nicht in die Zwischenschichten eingelagert, sondern verbleibt auf der Oberfläche des Schichtsilicats. Desweiteren kann der M-Hectorit anschließend ohne wesentliche Agglomeration in THF überführt werden. In diesem Lösemittel ist auch das Kollabieren der Zwischenschichten, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, möglich.

Mittels Titration kann die Oberfläche des Schichtsilicats mit dem oligomeren, polykationischen Modifikator komplett abgesättigt werden. Zudem führt im Gegensatz

zu den monokationischen Modifikatoren, die Größe dieses Modifikators dazu, dass sich während und nach der Polymerisation kein bzw. nur in sehr geringem Maße PMDETA-Kupfer-Komplex auf der Oberfläche des Schichtsilicats ablagert. Hierdurch wird eine Verfärbung des Schichtsilicats verhindert. Die Adsorption des PMDETA-Kupfer-Komplexes hätte auch bei der späteren Verarbeitung einen störenden Einfluss, da dieser Komplex bereits in geringen Konzentrationen toxisch wirkt und somit das entstehende Endprodukt belasten könnte.

Wie zuvor gezeigt, ist mit dem so hergestellten M-Hectorit in ausreichend kurzer Zeit eine Polymerisation möglich, bei der die Polymerketten über der Entanglement-Kettenlänge liegen. Zudem sitzen die Polymerketten, anders als bei der Polymerisation mit monokationischem Modifikator, sehr fest auf der Oberfläche des Schichtsilicats. Bei der ATRP mit monokationischem Modifikator konnte nachgewiesen werden, dass es mit größerer Polymerisationszeit und damit zunehmender Kettenlänge zu einer entropisch induzierten Ablösung der Polymerketten von der Schichtsilicatoberfläche kommt. Durch das verbesserte kationische Kopfgruppe/Starter-Verhältnis sitzen die Polymerketten des oligomeren, polykationischen Modifikators wesentlich fester auf der Oberfläche des Schichtsilicats. Diese Eigenschaft ist u.a. daran zu erkennen, dass sich die Ketten nicht mit LiBR von der Schichtsilicatoberfläche lösen lassen, wie dies bei monokationischem Modifikator der Fall ist.

Somit scheint die Oberflächenpolymerisation mittels oligomerem, polykationischem Modifikator auf Hectorit möglich zu sein. Die Nachteile, die durch die Verwendung monokationischer Modifikatoren entstehen, werden auf diese Weise vollständig überwunden.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Ausgangsmaterialien

Soweit Ausgangsstoffe kommerziell erhältlich sind, werden diese, wenn nicht anders beschrieben, ohne vorherige Reinigung und Charakterisierung eingesetzt.

Styrol und Methylmethacrylat werden zum Entfernen des Stabilisators über ALOX B Akt. I gesüht.

Kupfer(I)bromid wird zum Entfernen von Kupfer(II)bromid mehrmals mit Eisessig, Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet.

**Tabelle 7: Kommerziell erhältliche Ausgangsstoffe**

Name	Summenformel	Molgewicht	Hersteller	CAS-Nummer
Wässrige Ammoniaklösung 25%	NH <sub>4</sub> OH	35,1 g/mol	Merck	1336-21-6
Benzaldehyd	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	106,13 g/mol	Merck	100-52-7
4,4'-Bipyridin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	156,18 g/mol	Fluka	553-26-4
2,2-Bis(brommethyl)3- Brompropan-1-ol	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> Br <sub>3</sub> O	324,84 g/mol	Alfa Aesar	152-92-5
<i>N,N'</i> -Bis(salicyliden)- ethylenediamin	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> NO	268,31 g/mol	Aldrich	94-93-9
11-Bromundecan-1-ol	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> BrO	251,21 g/mol	Fluka	1611-56-9
2-Bromethan-1-ol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> BrO	124,97 g/mol	Aldrich	540-51-2
2-Brom-2-Methylpropionyl- bromid	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> O	229,89 g/mol	Alfa Aesar	20769-85-1
2-Brompropionylbromid	CH <sub>3</sub> CHBrCOBr	215,87 g/mol	Fluka	563-76-8
Chlorethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ClO	80,51 g/mol	Aldrich	107-07-3
Cholinbromid	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> NOBr	184,07 g/mol	Aldrich	1927-06-6
3-[(2,2-Dimethyl-1,2- Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)- Silyl]-1-Propanamin	C <sub>10</sub> H <sub>26</sub> Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	230,50 g/mol	Wacker	388606-32-4
1,2-Dimethylimidazol	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	96,13 g/mol	Aldrich	1739-84-0
4-Dodezyl- benzolsulfonsäure	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>3</sub> S	326,49 g/mol	Aldrich	121-65-3
Ethyl-2-Brom-2- Methylpropionat	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>2</sub> Br	195,05 g/mol	Aldrich	600-00-0
Kaliumchlorid	KCl	74,55 g/mol	Grüssing	7447-40-7
Kaliumhydroxid	KOH	56,11 g/mol	Roth	1310-58-3
Kupfer(I)bromid	CuBr	143,45 g/mol	Fluka	7787-70-4
Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub>	159,61 g/mol	Aldrich	7758-98-7
Laponit (Optigel SH)	Na <sub>0,4</sub> [Mg <sub>2,6</sub> Li <sub>0,4</sub> ]Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	381,51 g/mol	Southern Clay	1302-78-9
Lithiumbromid	LiBr	86,85 g/mol	Fluka	7550-35-8
Magnesiumchlorid	MgCl <sub>2</sub>	95,21 g/mol	Grüssing	7786-30-3
Magnesiumsulfat	MgSO <sub>4</sub>	120,37 g/mol	Grüssing	7487-88-9

Manganacetat	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> MnO <sub>6</sub>	232,07 g/mol	Fluka	993-02-2
Methyliodid	CH <sub>3</sub> I	141,94 g/mol	Aldrich	74-88-4
Methylmethacrylat	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100,12 g/mol	Aldrich	80-62-6
Natriumazid	NaN <sub>3</sub>	65,01 g/mol	Fluka	26628-22-8
Natriumborhydrid	NaBH <sub>4</sub>	37,83 g/mol	Aldrich	16940-66-2
Natriumchlorid	NaCl	58,44 g/mol	Grüssing	7647-14-5
Natriumhydrogencarbonat	NaHCO <sub>3</sub>	84,01 g/mol	Grüssing	144-55-8
Natriumiodid	NaI	149,89 g/mol	Fluka	7681-82-5
Natriumsulfat	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,04 g/mol	Roth	7757-82-6
N,N,N',N',N''- Pentamethyldiethylentriamin	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub>	173,3 g/mol	Aldrich	3030-47-5
Phosphorpentoxid	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	141,96 g/mol	Roth	1314-56-3
Pyridin	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	79,10 g/mol	Fluka	110-86-1
Salzsäure 32%	HCl	36,46 g/mol	Aldrich	7647-01-0
Styrol	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	104,15 g/mol	Aldrich	100-42-5
2,2,6,6-Tetramethyl- piperidin-N-oxyl	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO	156,25 g/mol	Evonik	2564-83-2
Triethylamin	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> N	101,19 g/mol	Fluka	121-44-8
Trimethylamin	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N	59,11 g/mol	Alfa Aesar	75-50-3
Triethylentetramin	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub>	146,23 g/mol	Aldrich	112-24-3
Triphenylphosphin	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P	262,28 g/mol	Fluka	603-35-0
Vinylbenzylchlorid	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl	152,62 g/mol	Aldrich	1592-20-7

Der Na-Hectorit mit der Summenformel Na<sub>0,5</sub>[Mg<sub>2,5</sub>Li<sub>0,5</sub>]Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>F<sub>2</sub> und einem Molgewicht von 386,058 g/mol im wasserfreien Zustand wird am Lehrstuhl AC I von *Bernd Putz* nach einer Synthesevorschrift von *Breu et al.*<sup>[49]</sup> hergestellt.

## 6.2 Probenpräparation und physikalische/chemische Messungen

### 6.2.1 Pulverdiffraktometrie (XRD)

Die Pulverdiffraktogramme werden am Messgerät Panalytical X'PERT PRO mit Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (1,541874 Å) (Spannung: 40 kV, Strom: 40 mA) als texturierte Proben in Bragg-Brentano-Geometrie vermessen. Die Proben werden als Suspension auf einen Glasträger getropft, getrocknet und anschließend bei RT vermessen. Durch die langsame Sedimentation der Taktoide erhält man bei dieser Präparationsmethode eine (00l)-texturierte Probe. Dies ist bei Schichtsilicaten von Vorteil, da in Bragg-Brentano-Geometrie die hk-Banden unterdrückt werden und die (00l)-Reflexe, welche für den Abstand der Schichten verantwortlich sind, an Intensität gewinnen.

Bei nass vermessenen Proben wird die Suspension auf den Glasträger getropft, die überstehende Flüssigkeit mit einem Tuch abgenommen und die noch nasse Probe ohne Trocknung bei RT vermessen.

### **6.2.2 Microfluidizer (MF)**

Ca. 7 g Schichtsilicat werden in 1 l Wasser dispergiert und im Microfluidizer Microfluidics M-110Y mit ca. 600 bar durch die Düse H30Z (Durchmesser: 200 µm) und die Düse H10Z (Durchmesser: 100 µm) gepresst. Je nach Anforderung wird das Vorgehen z. T. mehrmals wiederholt. Nach jedem Zyklus erfolgt eine Probenentnahme.

### **6.2.3 Strömungspotential**

Das Strömungspotential der Schichtsilicate wird mit dem Stabisizer der Firma Particle Matrix gemessen. Hierfür werden 10 ml Suspension in das dafür vorgesehene Probengefäß aus Teflon gegeben und mit dem Stößel 2 vermessen. Dazu werden alle 30 s 10 µl der Titrierlösung zugetropft und das Strömungspotential bis zu einem Wert von 20 mV gemessen.

### **6.2.4 Zetapotential**

Die elektrophoretische Mobilität der Schichtsilicate wird mit dem Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern gemessen. Hierzu wird eine gewisse Menge an Schichtsilicat in einer  $10^{-4}$ M NaCl- bzw. KCl-Lösung suspendiert und in eine Einmalküvette zur Messung der elektrophoretischen Mobilität gefüllt. Nach Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Geschwindigkeit, mit der sich die Partikel fortbewegen, gemessen. Daraus kann das Zetapotential berechnet werden.

### **6.2.5 Statische Licht Streuung (SLS)**

Die Erfassung der Dispergierfähigkeit der Hectorite in unterschiedlichen Lösemitteln erfolgt mittels SLS-Messung am Messgerät Horiba Scientific LA-950. Dazu werden die Hectorite als Feststoff oder wässrige Suspension über einen Trichter der Durchflusszelle zugeführt. Messungen in organischen Lösemitteln werden in einer Standzelle durchgeführt.

### **6.2.6 Focused Beam Reflectance Measurement (FBRM)**

Die Erfassung der Dispergierfähigkeit der Hectorite in unterschiedlichen Lösemitteln erfolgt mittels der FBRM-Methode am Messgerät Mettler Toledo LabMax. Dazu werden die Hectorite in unterschiedlichen Lösemitteln suspendiert und bei RT 30 min lang vermessen, wobei alle 15 s die counts für Sehnennlängen unter 5  $\mu\text{m}$  und in den Bereichen 6  $\mu\text{m}$ -10  $\mu\text{m}$ , 11  $\mu\text{m}$ -100  $\mu\text{m}$ , 101  $\mu\text{m}$ -300  $\mu\text{m}$  und 301  $\mu\text{m}$ -1000  $\mu\text{m}$  aufgezeichnet werden. Im Anschluss daran wird über je 20 Messwerte gemittelt.

### **6.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Die Aufnahme der REM-Bilder erfolgt an einem Rasterelektronenmikroskop LEO 1530 mit Feldemissionselektrode und InLens SE-Detektor. Die gefriergetrockneten Schichtsilicatproben werden dafür zunächst auf elektrisch leitfähigem Klebeband fixiert und mit einer Kohlenstoffschicht besputtert. Während der Aufnahme beträgt die Beschleunigungsspannung 1 kV bis 5 kV. Mithilfe der „Energiedispersiven Röntgenfluoreszenz-Analyse“ (EDX) kann zusätzlich auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden.

### **6.2.8 Infrarotspektroskopie (IR)**

Die IR-Spektren werden an einem FT-IR-Spektrometer Perkin Elmer Spectrum One in Reflexion aufgenommen. Dazu werden die gefriergetrockneten Schichtsilicatproben auf das Diamantfenster gestreut und mit einer Fixierhalterung befestigt. Je Messung erfolgt die Durchführung von 20 Scans im Bereich  $4.000\text{ cm}^{-1}$  bis  $650\text{ cm}^{-1}$ .

### **6.2.9 Thermogravimetrische Analyse (TGA)**

Die TGA-Messungen werden an einem TGA/SDTA 851e der Firma Mettler Toledo aufgenommen. Dazu werden die gefriergetrockneten Proben eingewogen und von Raumtemperatur bis  $600\text{ °C}$  bei einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  unter Stickstoffatmosphäre vermessen.

### **6.2.10 UV-Vis-Spektroskopie**

Die UV-Vis-Spektren werden an einem Cary 3 der Firma Varian aufgenommen. Die Lösungen werden in Einmal-Küvetten (Plastbrand® UV-Küvette Makro,  $2,5\text{ ml}$ ,  $12,5\text{ mm} \times 12,5\text{ mm} \times 45\text{ mm}$ ) in der vorderen Fixierhalterung vermessen. Je Messung erfolgt die Durchführung von 10 Scans bei  $577\text{ nm}$ . Die Messungen werden mit der Software Win UV Scan Application (Version 2) ausgewertet.

### **6.2.11 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)**

#### **6.2.11.1 NMR-Spektroskopie in Lösung**

Die NMR-Spektren werden an den Messgeräten Varian UNITY INOVA 300 und Varian UNITY INOVA 400 in Röhrchen mit  $5\text{ mm}$  Durchmesser bei RT aufgenommen. Als Lösemittel kommt  $\text{CDCl}_3$  zum Einsatz, welches eine chemische Verschiebung von  $\delta(^1\text{H}) = 7,26\text{ ppm}$  aufweist. Als Aufnahmetechniken werden APT-Spektren zur Bestimmung der Multiplizität von  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen verwendet.

Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = dupliziertes Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, m = Multiplett.

#### **6.2.11.2 Festkörper NMR-Spektroskopie**

Die  $^{29}\text{Si}$ -Spektren werden am Spektrometer Avance II 300 MHz der Firma Bruker mit einem Probenkopf 7 mm Triple-Resonanz (HXY) (Bruker) gemessen. Die Proben werden in einen  $\text{ZrO}_2$ -Rotor mit 7 mm Außendurchmesser gepackt und mittels Anregung der  $^{29}\text{Si}$  Kerne (29,6274 MHz, referenziert auf  $(\text{SiMe}_3)_3\text{N}$ ) durch Kreuzpolarisation über das Protonenbad bei ca. 70 kHz Protonenentkopplung (SPINAL64) und 4,5 kHz MAS Probenrotation vermessen.

#### **6.2.12 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)**

Die Molgewichte und Molgewichtsverteilungen werden mittels Gel-Permeations-Chromatographie ermittelt. In den Säulen wird 5  $\mu\text{m}$  SDV-Gel mit Porengrößen von 102 Å, 103 Å, 104 Å und 105 Å, bei einer Länge von jeweils 30 cm verwendet (PSS, Mainz). Es kommen ein RI- und ein UV-Detektor bei 254 nm zum Einsatz. Die Kalibrierung erfolgt mittels eines Polystyrolstandards, der eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist (PSS, Mainz). Als Fließmittel dienen THF und DMAc mit einer Fließrate von 1 ml/min.

### **6.3 Präparative Arbeiten**

#### **6.3.1 Austausch der Zwischenschichtkationen**

Die auszutauschenden Proben werden in VE-Wasser dispergiert (ca. 7 wt% bis 20 wt%) und mit 1M  $\text{MgCl}_2$ - bzw. 1M KCl-Lösung versetzt. Dabei wird jeweils ein zehnfacher Überschuss an auszutauschendem Zwischenschichtkation zugegeben. Die Austauschlösung wird dreimal gewechselt. Anschließend wird solange mit VE-Wasser gewaschen, bis der Chloridnachweis mit Silbernitratlösung im Waschwasser

negativ ausfällt (abzentrifugieren) oder bis keine Leitfähigkeit im Waschwasser mehr gemessen werden kann (dialysieren).

### **6.3.2 Bestimmung der Adsorptionsisotherme**

50,00 mg K-Hectorit werden in einem definierten Volumen Wasser suspendiert. Die Suspension wird mit einem definierten Volumen an 0,005 M Cu(tren)-Komplex (Triethylentetraminkupfer(II)sulfat) versetzt und für 10 min geschüttelt. Die Lösungen werden abzentrifugiert und Schwebepartikel werden mit einem Spritzenfilter 0,2 µm entfernt. Die Extinktion der Lösungen wird durch UV-Vis bei 577 nm ermittelt. Mittels einer vorher ermittelten Eichgerade kann über die Extinktion die Konzentration der jeweiligen Lösung bestimmt werden, wodurch die adsorbierte Menge an Cu(tren)-Komplex und damit die Austauschkapazität der Oberfläche des Hectorits bestimmt wird.

### **6.3.3 Oberflächenbelegung**

#### **6.3.3.1 Gefriergetrocknete Proben**

Die wässrige Suspension wird gefriergetrocknet. Zur gefriergetrockneten Probe wird ein zweifacher Überschuss des Starters gegenüber den vorhandenen Kationen zugegeben. Der M-Hectorit wird solange mit VE-Wasser gewaschen und zentrifugiert, bis der Chloridnachweis mit Silbernitratlösung im Waschwasser negativ ausfällt.

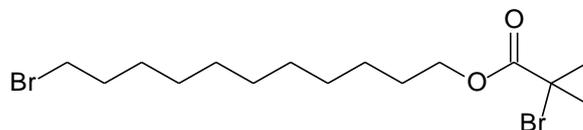
#### **6.3.3.2 Wässrige Proben**

Die benötigte Menge an kationischer Lösung für 10 ml K-Hectorit-Suspension wird im Stabisizer ermittelt. Diese Menge wird zu der K-Hectorit-Suspension gegeben. Der geflockte Hectorit wird je nach Anforderung weiterverarbeitet.

## 6.3.4 ATRP-Modifikatoren

### 6.3.4.1 Monokationische ATRP-Modifikatoren

#### 6.3.4.1.1 11'-Bromundecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (1)<sup>[80]</sup>

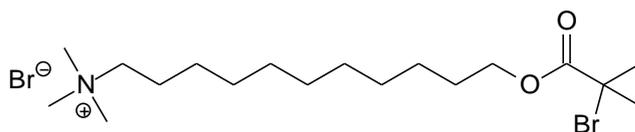


Zu einer Lösung aus 11-Bromundecan-1-ol (5,00 g, 19,5 mmol) in trockenem THF (100 ml) werden Triethylamin (2,7 ml, 19,5 mmol) und 2-Brom-2-Methylpropionylbromid (2,7 ml, 21,84 mmol) bei 0 °C zugegeben. Man lässt die Lösung 2 h im Eisbad und anschließend 18 h bei RT unter Argon rühren. Trimethylamoniumbromid wird abfiltriert und die restliche Lösung wird einrotiert. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in Ether (100 ml) gelöst und je zwei Mal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigter Natriumchloridlösung und mit VE-Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum einrotiert.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ 4.09 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.33 (t, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.86 (s, 6H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.78 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.61 (quint, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40-1.15 (m, 14H, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ 171.33 (RCOOR), 65.82 (CH<sub>2</sub>O), 55.73 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBr), 33.69 (CH<sub>2</sub>Br), 32.61 (CH<sub>2</sub>), 30.57 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.19, 29.18, 28.91, 28.12, 27.94, 25.55 (CH<sub>2</sub>)

#### 6.3.4.1.2 11'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2)<sup>[80]</sup>



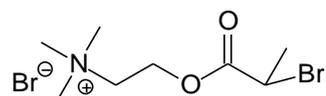
Zu einer Lösung aus **1** (5,56 g, 13,8 mmol) in trockenem THF (2,5 ml) wird eine Lösung aus 4,2 M Trimethylamin (46,3 ml, 0,194 mol) in Ethanol bei RT getropft und 3 Tage bei RT im Dunkeln gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum

abgezogen und der gelbliche Feststoff mehrmals mit kaltem Ether gewaschen. Der farblose Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  4.08 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.39 (s, 9H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.85 (s, 6H,  $(\text{CH}_3)_2$ ), 1.67 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.59 (quint, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35-1.18 (m, 14H,  $(\text{CH}_2)_7$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  171.33 (RCOOR), 66.68 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 65.91 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 55.97 ( $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}$ ), 53.16 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 30.59 ( $(\text{CH}_3)_2$ ), 29.11, 29.07, 28.97, 28.85, 28.07, 25.50, 22.98 ( $\text{CH}_2$ )

#### 6.3.4.1.3 2'-(N,N,N-Trimethylamoniumbromid)ethyl-2-Brompropionat (3)

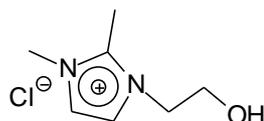


Zu einer Lösung aus Cholinbromid (4,52 g, 20 mmol) in Acetonitril (50 ml) wird 2-Brompropionylbromid (4,24 ml, 40 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen, das Salz aus einer Ethanol-Ether-Mischung auskristallisiert und anschließend mit Ether gewaschen.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300MHz):  $\delta$  4.75 (q, 1H,  $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ), 4.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.77 (m, 2H,  $\text{N}(\text{CH}_2)$ ), 3.18 (s, 9H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.76 (d, 3H,  $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300MHz):  $\delta$  169.06 (RCOOR), 63.33 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.35 ( $\text{NCH}_2$ ), 52.87 ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ), 40.86 ( $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ), 21.37 ( $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ )

#### 6.3.4.1.4 1-(2-Hydroxyethyl)-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (4)<sup>[162]</sup>



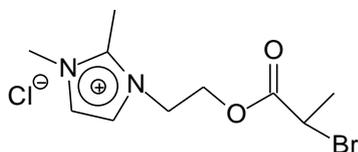
1,2-Dimethylimidazol (1,927 g, 20 mmol) wird mit Chloretanol (1,34 ml, 20 mmol) versetzt und unter Argon 24 h lang unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen entsteht

ein farbloser Niederschlag. Dieser wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und anschließend im Exikator über Phosphorpentoxid getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  7.68 (s, 2H, CH), 5.47 (t, 1H, OH), 4.22 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.78 (s, 3H, N(CH<sub>3</sub>)), 3.68 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 2.62 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>))

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  144.81 (NCN), 122.03 (NCH), 121.21 (NCH), 59.55 (CH<sub>2</sub>OH), 50.20 (NCH<sub>2</sub>), 34.64 (N(CH<sub>3</sub>)), 9.60 (C(CH<sub>3</sub>))

#### 6.3.4.1.5 1-[(2-Brompropionyloxy)ethyl]-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (5)

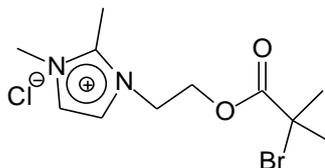


Zu einer Lösung aus **4** (1,76 g, 10 mmol) in Acetonitril wird 2-Bromopropionylbromid (4,24 ml, 40 mmol) getropft. Die Lösung wird 24 h bei RT unter Argon gerührt. Nach Abrotieren von Acetonitril wird der farblose Feststoff mit Ether und Toluol gewaschen und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  7.30 (s, 2H, CH), 4.37 (m, 1H, CH(CH<sub>3</sub>)Br), 4.09 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.66 (s, 5H, CH<sub>2</sub>OH, N(CH<sub>3</sub>)), 2.39 (2, 3H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.43 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>))

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  173.40 (RCOOR), 145.93 (NCN), 123.46 (NCH), 122.42 (NCH), 61.00 (CH<sub>2</sub>O), 51.65 (NCH<sub>2</sub>), 43.07 (CH(CH<sub>3</sub>)Br), 36.66 (N(CH<sub>3</sub>)), 22.83 (C(CH<sub>3</sub>)), 11.73 (C(CH<sub>3</sub>))

#### 6.3.4.1.6 1-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)ethyl]-2,3-Dimethylimidazoliumchlorid (6)

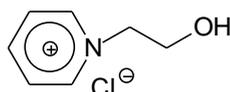


Zu einer Lösung aus **4** (1,26 g, 7,12 mmol) in Acetonitril wird 2-Brom-2-Methylpropionylbromid (1,50 ml, 15 mmol) getropft. Die Lösung wird 24 h bei 55 °C unter Argon gerührt. Nach Abrotieren von Acetonitril wird der farblose Feststoff mit Ether gewaschen und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  7.73 (m, 2H, CH), 4.57 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.46 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3.80 (s, 3H, N(CH<sub>3</sub>)), 2.67 (s, 3H, C(CH<sub>3</sub>)), 1.86 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  170.42 (RCOOR), 144.95 (NCN), 122.37 (NCH), 121.37 (NCH), 63.82 (CH<sub>2</sub>O), 56.80 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br), 46.27 (NCH<sub>2</sub>), 34.85 (N(CH<sub>3</sub>)), 30.14 (C(CH<sub>3</sub>)), 9.62 (C(CH<sub>3</sub>))

#### 6.3.4.1.7 N-(2-Hydroxyethyl)-Pyridiniumchlorid (7)<sup>[163]</sup>

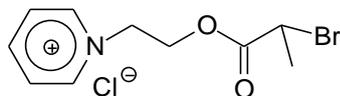


Pyridin (1,62 ml, 20 mmol) und Chlorethanol (1,34 ml, 20 mmol) werden unter Argon 24 h unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird an der Hochvakuumpumpe eingeeengt und der zurückbleibende farblose Feststoff wird mit Ether gewaschen und anschließend in Ether/Ethanol (1:1) umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  9.16 (d, 2H, NCH), 8,63 (t, 1H, CH), 8.18 (t, 2H, NCHCH), 5.70 (t, 1H, CH<sub>2</sub>OH), 4.76 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (m, 2H, CH<sub>2</sub>OH)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 400MHz):  $\delta$  145.45 (NCHCHCH), 145.22 (NCH), 127.59 (NCHCH), 62.80 (CH<sub>2</sub>OH), 60.01 (NCH<sub>2</sub>)

#### 6.3.4.1.8 *N*-[(2-Brompropionyloxy)ethyl]-Pyridiniumchlorid (8)

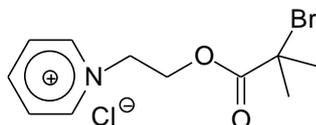


Zu einer Lösung aus **7** (0,80 g, 5 mmol) in Acetonitril wird 2-Brompropionylbromid (0,55 ml, 5 mmol) getropft. Die Lösung wird 24 h unter Argon unter Rückfluss erhitzt. Nach Abrotieren von Acetonitril erhält man ein braunes Öl. Im NMR ist lediglich ein Umsatz von ca. 30 % zu erkennen.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 8.88 (d, 2H, NCH), 8,74 (d, 1H, CH), 8.48 (t, 2H, NCHCH), 4.88 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.88 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.55 (d, 3H, C(CH<sub>3</sub>))

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 171.71 (RCOOR), 147.05 (NCHCHCH), 145.76 (NCH), 129.21 (NCHCH), 64.57 (CH<sub>2</sub>O), 61.38 (NCH<sub>2</sub>), 42.76 (CH(CH<sub>3</sub>)Br), 22.56 (CH(CH<sub>3</sub>))

#### 6.3.4.1.9 *N*-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)ethyl]-Pyridiniumchlorid (9)

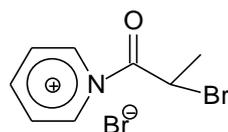


Zu einer Lösung aus **7** (1,60 g, 10 mmol) in Acetonitril wird 2-Brom-2-Methylpropionylbromid (1,24 ml, 10 mmol) getropft. Die Lösung wird 3 Tage unter Argon bei 55 °C gerührt. Nach Abrotieren von Acetonitril erhält man ein braunes Öl. Dieses wird in Ethanol gelöst und mit Cyclohexan ausgeölt.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 9.33 (d, 2H, NCH), 8,65 (t, 1H, CH), 8.21 (dd, 2H, NCHCH), 5.14 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 1.73 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>))

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 170.32 (RCOOR), 146.46 (NCHCHCH), 145.51 (NCH), 128.13 (NCHCH), 64.26 (CH<sub>2</sub>O), 59.14 (NCH<sub>2</sub>), 56.06 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Br), 30.15 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

#### 6.3.4.1.10 N-(2-Brompropionyl)-Pyridiniumbromid (10)



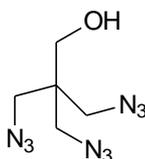
Zu einer Lösung aus Pyridin (15,00 ml, 186 mmol) in Toluol wird langsam 2-Brompropionylbromid (6,00 ml, 56,8 mmol) im Eisbad zugetropft. Die Lösung wird 2 h unter Argon gerührt. Es fällt ein grünes Salz aus, welches mit Cyclohexan gewaschen wird.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 9.33 (d, 2H, NCH), 8,65 (t, 1H, CH), 8.21 (dd, 2H, NCHCH), 4.48 (q, 1H, (CH(CH<sub>3</sub>)Br), 1.83 (d, 3H, CH(CH<sub>3</sub>)Br)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300MHz): δ 172.69 (NCOR), 146.92 (NCHCHCH), 141.54 (NCH), 127.69 (NCHCH), 40.78 (CH(CH<sub>3</sub>)Br), 21.54 (CH(CH<sub>3</sub>)Br)

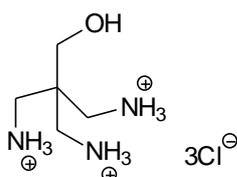
#### 6.3.4.2 Trikationischer ATRP-Modifikator

##### 6.3.4.2.1 2-Hydroxy-1,1,1-Tris(azidomethyl)ethan (11)<sup>[117]</sup>



2,2-Bis(bromomethyl)-3-Bromopropan-1-ol (6,6 g, 20,3 mmol) wird in 120 ml Dimethylformamid gelöst und mit Natriumazid (15,7 g, 241,5 mmol) versetzt. Die Lösung wird 24 h unter Argon bei 100 °C gerührt. Die kalte Lösung wird in 1 l VE-Wasser gegeben, vier Mal mit Ether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend abfiltriert. Die Lösung wird mit 100 ml Dioxan versetzt und der Ether wird abrotiert (Vorsicht! Explosiv!). **11** wird ohne weitere Aufreinigung und Analyse verwendet.

#### 6.3.4.2.2 2-Hydroxy-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (**12**)<sup>[117]</sup>

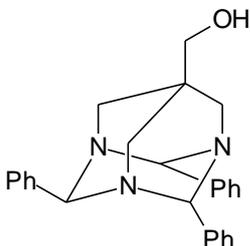


Zu **11** werden Triphenylphosphin (26,6 g, 101,4 mmol) und 25 % wässrige Ammoniaklösung (125 ml) gegeben und die Lösung wird 24 h bei RT gerührt. Dioxan wird im Vakuum abgezogen und die restliche Lösung wird in Chloroform (400 ml) gelöst und fünf Mal mit Salzsäure (2,5 M) ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird nochmals mit Chloroform extrahiert und anschließend einrotiert.

<sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O, 300MHz): δ 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3,23 (s, 6H, CH<sub>2</sub>N)

<sup>13</sup>C-NMR (D<sub>2</sub>O, 300MHz): δ 59.79 (CH<sub>2</sub>OH), 38.24 (CCH<sub>2</sub>N), 36.69 (CCH<sub>2</sub>N)

#### 6.3.4.2.3 7-(Hydroxymethyl)-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (**13**)<sup>[117]</sup>

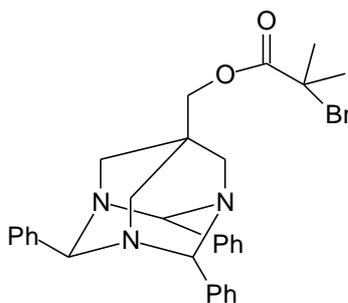


Zu einer Lösung aus **12** (1,6 g, 6,6 mmol) in Methanol wird Triethylamin (3,3 ml, 23,6 mmol) getropft, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird Benzaldehyd hinzugegeben und 30 min unter Argon unter Rückfluss gekocht. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und der Feststoff wird in Chloroform gelöst und drei Mal mit VE-Wasser gewaschen. Das Chloroform wird im Vakuum abgezogen und **13** wird als farbloser Feststoff aus Methanol ausgefällt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300MHz): δ 7.15-7.80 (m, 15H, ArH), 5.65 (s, 1H, NCH<sub>eq</sub>PhN), 5.45 (s, 2H, NCH<sub>ax</sub>PhN), 3.30 (AB q, J = 12.9Hz, Δν = 96.4Hz, 4H, CH<sub>2</sub>N), 2,95 (s, 2H, CH<sub>2</sub>N), 2.93 (s, 2H, CH<sub>2</sub>O)

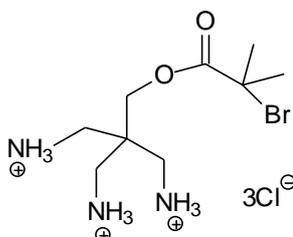
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  139.96, 139.14, 128.70, 128.51, 126.98, 126.50 (Ph), 82.87, 75.57 (CHPh), 67.52, 46.38 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 54.98 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 27.17 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ )

#### 6.3.4.2.4 7-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-2,4,6-Triphenyl-1,3,5-Triazaadamantan (14)



Zu **13** (1,0 g, 2,55 mmol) gelöst in Dichlormethan werden im Eisbad langsam Trimethylamin (3,0 ml, 40,7 mmol) und 2-Brom-2-Methylpropionylbromid (4,0 ml, 32,4 mmol) getropft und 1 h im Eisbad unter Argon gerührt. Danach wird über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum abgezogen und der verbleibende Feststoff wird in Ether gelöst und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Es bleibt ein farbloser Feststoff zurück, der ohne weitere Charakterisierung zu **15** umgesetzt wird.

#### 6.3.4.2.5 2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (15)



**14** (0,8 g, 1,46 mmol) wird in THF gelöst, mit Salzsäure (10 ml, 1M) versetzt und 10 min bei RT gerührt. THF wird im Vakuum abgezogen und die wässrige Phase wird

drei Mal mit Ether gewaschen. Nach Verdampfen des Wassers bleibt ein farbloser Feststoff zurück.

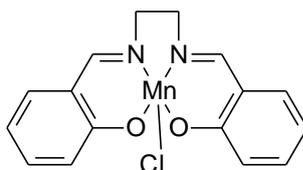
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  4.33 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.32 (s, 6H,  $\text{NCH}_2$ ), 1.87 (s, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300MHz):  $\delta$  171.41 ( $\text{RCOOR}$ ), 63.25 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 55.26 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ ), 38.95 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 38.66 ( $\text{C}(\text{CH}_2\text{N})_3$ ), 29.13 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ )

### 6.3.5 NMP-Modifikatoren

#### 6.3.5.1 Monokationische NMP-Modifikatoren

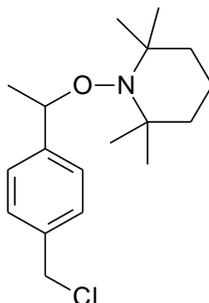
##### 6.3.5.1.1 *N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-Ethylendiaminato-Mangan(III)chlorid (16)<sup>[122;123]</sup>



Zu einer Lösung aus Manganacetat (9,1 g, 37 mmol) in Methanol wird *N,N'*-Bis(salicyliden)ethylenediamin (5 g, 18,5 mmol) gegeben und 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird Natriumchloridlösung (11 g, 188,4 mmol in 40 ml VE-Wasser) zugegeben und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird im Vakuum abrotiert und der Feststoff wird in kochendem Wasser gelöst und heiß filtriert. Bei RT bilden sich braune Kristalle.

IR  $\nu / \text{cm}^{-1}$ : 1615 s, 1597 vs, 1535 vs, 1466 m, 1440 vs, 1384 m, 1326 m, 1290 s, 1260 w, 1239 w, 1201 s, 1147 m, 1127 m, 1083 m, 1048 m, 1029 m, 977 m, 900 s, 867 w, 798 m, 761 s, 645 w, 624 s, 585 m

### 6.3.5.1.2 1-(4'-Chlormethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl (17)<sup>[124]</sup>

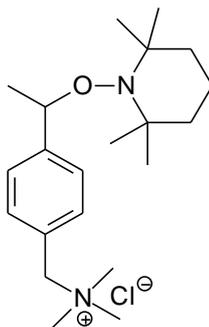


Zu einer Lösung aus TEMPO (3,6 g, 23,11 mmol) in 2-Propanol wird 4-Vinylbenzylchlorid (5,2 g, 34,1 mmol) zugetropft. Anschließend wird Mangansalenchlorid und fein gemörstertes Natriumborhydrid hinzugegeben. Die Lösung wird für 2 Tage bei RT gerührt und danach mit Chloroform und Salzsäure (60 ml, 0,5 M) versetzt. Die org. Phase wird mit VE-Wasser neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum einrotiert. Das entstandene braune Öl wird mit Petrolether/Ethylacetat 20:1 gesüßt, welches danach im Vakuum abgezogen wird. Es entstehen farblose Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ 7.30 – 7.45 (m, 4H, ArH), 4.84 (q, 1H, CH), 4.58 (s, 2H, CCH<sub>2</sub>Cl), 1.65 – 0.40 (m, 21H, CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz): δ 146.02 (CCH<sub>2</sub>Cl), 136.12 (CCH), 128.24 (CHC(CH<sub>2</sub>)Cl), 126.79 (CHCCH), 82.75 (CH(CH<sub>3</sub>)), 59.58 (NC), 46.11 (CH<sub>2</sub>Cl), 40.26 (NCCH<sub>2</sub>), 23.50 (NC(CH<sub>3</sub>)), 20.31 (CH(CH<sub>3</sub>)), 16.93 (NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

### 6.3.5.1.3 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (18)<sup>[124]</sup>

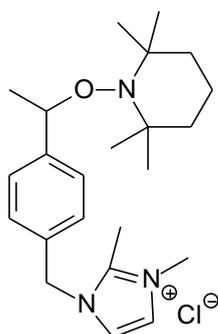


**17** (0,78 g, 2,50 mmol) wird in Ethanol gelöst und mit Trimethylamin in Ethanol (1,19 ml, 5,01 mmol, 4,2M) versetzt. Die Lösung wird 1 Tag bei RT unter Argon gerührt.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  7.47 (AB q,  $J = 8.2\text{Hz}$ ,  $\Delta \nu = 64.4\text{Hz}$ , 4H, ArH), 4.75 (q, 1H, CH), 3.41 (s, 9H,  $\text{N}(\text{CH}_3)$ ), 1.96 (br s, 2H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 1.65 – 0.40 (m, 21H,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz):  $\delta$  148.78 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 132.76 (CCH), 127.55 ( $\text{CHC}(\text{CH}_2)\text{N}$ ), 125.72 ( $\text{CHCCH}$ ), 82.53 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 69.23 ( $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)$ ), 52.61 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 40.22 ( $\text{NCCH}_2$ ), 23.11 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 17.10 ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ )

#### 6.3.5.1.4 1-(4'-(2,3-Dimethyl)-N-Methylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (19)

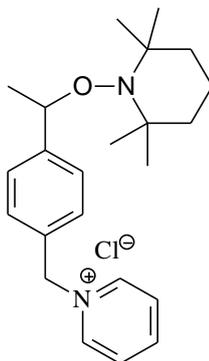


**17** (892 mg, 2,88 mmol) wird in Chloroform gelöst, mit 1,2-Dimethylimidazol (230 mg, 2,39 mmol) versetzt und bei 50 °C 2 h erhitzt. Es wird ein farbloser Feststoff bei Etherzugabe ausgefällt. Dieser wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400MHz):  $\delta$  7.19 (AB q,  $J = 8.1\text{Hz}$ ,  $\Delta \nu = 66.8\text{Hz}$ , 4H, ArH), 7.17 (d, 2H, NCH), 5.16 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 4.66 (quint, 1H, CHO), 3.60 (s, 3H,  $\text{N}(\text{CH}_3)$ ), 2.36 (s, 3H,  $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 1.65 – 0.40 (m, 21H,  $\text{CH}_3$  und  $\text{CH}_2$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400MHz):  $\delta$  144.43 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 143.52 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 132.69 ( $\text{CCH}(\text{CH}_3)$ ), 127.57, 127.51 (ArH), 122.12, 120.92 (NCH), 82.83 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 51.05 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 39.13 ( $\text{NC}(\text{CH}_2)$ ), 34.42 ( $\text{NCH}_3$ ), 23.64 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ ), 16.17 ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2$ ), 8.84 ( $\text{NC}(\text{CH}_3)$ )

### 6.3.5.1.5 1-(4'-Pyridiniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (20)



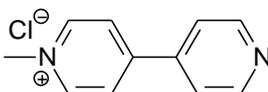
**17** (1,04 g, 3,45 mmol) wird in Chloroform gelöst, mit Pyridin (225  $\mu$ l, 2,69 mmol) versetzt und bei 50 °C einen Tag erhitzt. Chloroform wird im Vakuum abgezogen und der entstandene farblose Feststoff wird mit Ether gewaschen und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400MHz):  $\delta$  8.71 (d, 2H, NCH), 8.37 (t, 1H, NCHCHCH), 7.87 (dd, 2H, NCHCH), 7.28 (s, 4H, ArH), 5.62 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.66 (quint, 1H, CHO), 1.65 – 0.40 (m, 21H, CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub>)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400MHz):  $\delta$  146.16 (CCH<sub>2</sub>N), 145.84 (NCHCHCH), 144.00 (NCH), 133.47 (CCH(CH<sub>3</sub>)), 128.92, 128.19 (ArH), 127.63 (NCHCH), 83.23 (CH(CH<sub>3</sub>)), 64.10 (CH<sub>2</sub>N), 39.12 (NC(CH<sub>2</sub>)), 22.75 (NC(CH<sub>3</sub>)), 16.18 (NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)

### 6.3.5.2 Dikationischer NMP-Modifikator

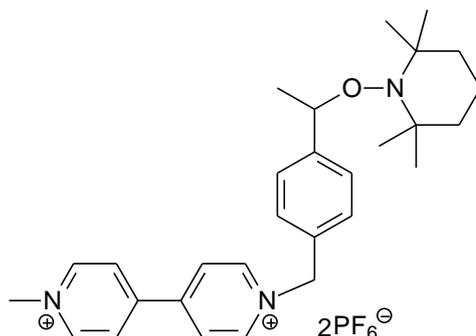
#### 6.3.5.2.1 1,1'-Dimethyl-4,4'-Bipyridinium-Dichlorid (21)



Zu einer Lösung aus 4,4'-Bipyridin (8,3 g, 53,1 mmol) in Acetonitril wird Methyljodid (3,13 ml, 50 mmol) getropft. Es fällt ein orangener Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen, im Vakuum getrocknet und in Methanol umkristallisiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300MHz):  $\delta$  9.13 (d, 2H, ArH), 8.86 (d, 2H, ArH), 8.61 (d, 2H, ArH), 8.03 (d, 2H, ArH), 4.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)

### 6.3.5.2.2 1-(4'-(1-Methyl-4,4'Bipyridinium)-N-Methylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Dihexafluorophosphat (22)



**21** (596,2 mg, 2 mmol), **17** (650 mg, 2,1 mmol) und Natriumiodid (630 mg, 4,2 mmol) werden in Aceton gelöst und 24 h unter Rückfluss erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in Wasser gelöst und mit Chloroform gewaschen. Anschließend wird die wässrige Phase im Vakuum eingengt, bis ein roter Feststoff entsteht.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 400MHz): δ 8.93, 8.92 (d, 2H, NCH), 8.43, 8.40 (d, 2H, CCH), 7.42 (s, 4H, ArH), 5.81 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>C), 4.77 (m, 1H, OCH), 4.38 (s, 3H, CCH<sub>3</sub>), 0.40 – 1.60 (m, 21H, NCCH<sub>3</sub>, NCCH<sub>2</sub>, NCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, OCHCH<sub>3</sub>)

### 6.3.6 Kantenmodifikation

Laponit wird bei 120 °C für 3 h im Trockenschrank getrocknet und anschließend dreimal evakuiert und mit Argon begast. Für die Kantenmodifikation wird Laponit (7,809 g, 20,46 mmol) in trockenem THF (40 ml) dispergiert und mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin (2,3 ml), Imidazol (37 mg, 0,385 mmol) und Dodecylbenzolsulfonsäure (0,15 ml, 0,486 mmol) versetzt und unter Rückfluss für 24 h umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird der Laponit mehrmals mit THF gewaschen, gegen Wasser dialysiert und anschließend gefriergetrocknet.

### **6.3.7 Phasentransfer in organisches Lösemittel**

Die wässrige Suspension wird mit kationischem Starter geflockt.

Im Falle des Phasentransfers mittels Ausschütteln wird die wässrige Phase mit einem Lösemittel, welches in Wasser unlöslich ist, versetzt und durch Schütteln wird versucht, den geflockten Hectorit im org. Lösemittel zu suspendieren.

Im Falle des Phasentransfers mittels Abnutschen wird der geflockte Hectorit abfiltriert und mit Wasser und anschließend mehrmals mit dem zu verwendenden Lösemittel gewaschen. Danach wird der gewaschene Hectorit in dem entsprechenden Lösemittel suspendiert.

In beiden Fällen wird die Suspension ca. 2 min im Ultraschallbad (Bandelin Sonorex Super RK 102H) behandelt, um größere Aggregate, die durch die Behandlung entstanden sind, aufzubrechen.

### **6.3.8 Polymerisationen**

#### **6.3.8.1 ATRP mit monokationischem Starter**

Für die Oberflächenpolymerisation wird M-Hectorit (300 mg) unter Argon in 10 ml Aceton suspendiert. In einem zweiten Kolben werden unter Argon Cu(I)Br (25,821 mg, 0,18 mmol), PMDETA (0,075 ml, 0,36 mmol) und Styrol (20 ml, 180 mmol) in 10 ml Aceton gelöst. Die sauerstofffreien Lösungen werden unter Argon vereinigt und 36 h lang bei 70 °C im Ölbad erhitzt. Zum Abbrechen der Reaktion werden die Kolben im Eisbad abgeschreckt, geöffnet und mit THF verdünnt. Zur Aufreinigung wird der Hybridfüllstoff abzentrifugiert und mehrmals mit THF und Wasser gewaschen. Anschließend werden die Proben gefriergetrocknet.

#### **6.3.8.2 ATRP mit polykationischem Starter**

Für die Kinetikmessungen mit Styrol und EBiB werden EBiB (17,5 µl, 0,119 mmol), Cu(I)Br (85,5 mg, 0,595 mmol) und PMDETA (186,65 µl, 0,893 mmol) unter Argon in THF (40 ml) gelöst. Die Lösung wird gerührt, bis sich eine hellgrüne Farbe einstellt,

was als Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat. Es werden sauerstofffreies Styrol (24,556 ml, 214,2 mmol) und Anisol (1 ml) zugesetzt und die Lösung wird in einem 80 °C warmen Ölbad platziert. Nach bestimmten Zeiten werden Proben gezogen und in THF gespritzt, um die Reaktion abubrechen. Die Lösungen werden über ALOX gefiltert, mit Methanol ausgefällt und anschließend getrocknet.

Für die Kinetikmessungen mit Styrol und oligomerem, polykationischem Modifikator werden der Modifikator (58,716 mg, 0,060 mmol), Cu(I)Br (42,75 mg, 0,298 mmol) und PMDETA (93,33 µl, 0,446 mmol) unter Argon in THF (20 ml) gelöst. Die Lösung wird gerührt, bis sich eine hellgrüne Farbe einstellt, was als Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat. Es werden sauerstofffreies Styrol (12,278 ml, 107,1 mmol) und Anisol (0,5 ml) zugesetzt und die Lösung wird in einem 80 °C warmen Ölbad platziert. Nach bestimmten Zeiten werden Proben gezogen und in THF gespritzt, um die Reaktion abubrechen. Die Lösungen werden über ALOX gefiltert, mit Methanol ausgefällt und anschließend getrocknet.

Für die Kinetikmessungen mit MMA werden EBiB (14,68 µl, 0,100 mmol) bzw. der oligomere, polykationische Modifikator (98,519 mg, 0,100 mmol), Cu(I)Br (14,34 mg, 0,100 mmol) und PMDETA (41,76 µl, 0,200 mmol) unter Argon in THF (50 bzw. 100 ml) gelöst. Die Lösung wird gerührt, bis sich eine hellgrüne Farbe einstellt, was als Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat. Es werden sauerstofffreies MMA (9,799 ml, 0,920 mmol) und Anisol (1 ml) zugesetzt und die Lösung wird in einem 80 °C warmen Ölbad platziert. Nach bestimmten Zeiten werden Proben gezogen und in THF gespritzt, um die Reaktion abubrechen. Die Lösungen werden über ALOX gefiltert, mit Methanol ausgefällt und anschließend getrocknet.

Für die Oberflächenpolymerisation von Hectorit mit MMA wird Mg-Hectorit 3 Zyklen lang im Microfluidizer behandelt und anschließend gegen KCl ausgetauscht. Der K-Hectorit (BET: 7,62 m<sup>2</sup>/g, Austauschkapazität: 6,7 meq/100 g) wird mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenbelegt. Die Oberflächenbelegung weist eine Konzentration von  $9,7 \cdot 10^{-3}$  mmol Startergruppen pro 1 g K-Hectorit auf.

Für die Oberflächenpolymerisation im Verhältnis MMA : THF 1 : 10 werden Cu(I)Br (0,495 mg, 0,003 mmol bzw. 4,949 mg, 0,035 mmol), PMDETA (1,44 µl, 0,007 mmol bzw. 14,412 µl, 0,069 mmol) und evtl. EBiB (4,558 µl, 0,031 mmol) unter Argon in

THF (2 ml bzw. 20 ml) gelöst. Die Lösung wird gerührt, bis sich eine hellgrüne Farbe einstellt, was als Zeichen dient, dass sich der PMDETA-Kupfer-Komplex gebildet hat. Diese Lösung wird zu einer sauerstofffreien Suspension aus M-Hectorit (355 mg), MMA (0,338 ml, 3,174 mmol bzw. 3,382 ml, 31,74 mmol) und Anisol (0,03 ml bzw. 0,3 ml) in THF (1,4 ml bzw. 14 ml) gegeben. Die Lösungen werden in einem 80 °C warmen Ölbad platziert. Nach bestimmten Zeiten werden Proben gezogen und in THF gespritzt, um die Reaktion abzurechnen. Der Hybridfüllstoff wird abzentrifugiert, mehrmals mit THF gewaschen und anschließend getrocknet.

### **6.3.8.3 NMP mit monokationischem Starter**

Für die Kinetikmessung werden 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (**18**) (0,11 g, 0,30 mmol) und TEMPO (4,69 mg, 0,03 mmol) in Styrol (34,3 ml, 300 mmol) gelöst. Es werden fünf „freeze, pump, thaw“-Zyklen durchgeführt. Der Kolben wird in ein 125 °C warmes Ölbad gestellt. In mehreren Zeitabständen werden Proben gezogen und mit THF verdünnt, um die Reaktion abzurechnen. THF und das restliche Styrol werden im Vakuum abgezogen.

Für die Oberflächenpolymerisation werden M-Hectorit (100 mg) und TEMPO (0,469 mg, 0,003 mmol) in Styrol (3,4 ml, 30 mmol) gelöst. Man geht davon aus, dass es sich bei 10 % des oberflächenbelegten Hectorits um Starter (10 mg, 0,029 mmol) handelt. Es werden fünf „freeze, pump, thaw“-Zyklen durchgeführt. Die Kolben werden in ein 125 °C warmes Ölbad gestellt und die Polymerisationen werden nach verschiedenen Zeiten abgebrochen, indem sie in einem Eisbad abgeschreckt werden. Zur Aufreinigung wird das Hectorit-Polystyrol-Composit abzentrifugiert und mehrmals mit Aceton, THF und Wasser gewaschen. Anschließend werden die Proben gefriergetrocknet.

### **6.3.9 Ablösen der Polymerketten**

Zum Ablösen der Polymerketten von der Hectoritoberfläche wird der Hybridfüllstoff für 48 h unter Rückfluss unter Argonatmosphäre in THF gekocht. Die Suspension

wird entweder mit Lithiumbromid oder ethanolischer Kaliumhydroxidlösung versetzt. Zur Aufarbeitung wird die Suspension über ALOX gefiltert und das entstandene Polymer mittels Methanol ausgefällt und getrocknet.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Durch Einarbeitung von Schichtsilicaten in Polymerwerkstoffe entstehen Compositmaterialien, die aus einer kontinuierlichen Phase (Matrix) und einem Füllstoff bestehen. Verschiedene Eigenschaften lassen sich in derartigen Polymer Layered Silicate Nanocomposites (PLSN) gezielt einstellen. Bei PLSN nach dem Stand der Technik werden Schichtsilicate in die Polymermatrix eingearbeitet, die nur über kurze Alkylammoniumkationen (meist C12-C24) oder ähnliche Modifikatoren auf der Oberfläche verfügen. Derartige PLSN der ersten Generation unterscheiden sich deutlich von PLSN der zweiten Generation, deren Oberfläche zwar ebenfalls mit Kationen belegt ist, die jedoch über wesentlich längere Polymerketten auf der Oberfläche des Schichtsilicats verfügen. PLSN der zweiten Generation, wie sie in der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden, besitzen Polymerketten, die so lang sind, dass ein Entanglement (Verschlaufung) mit der Polymermatrix möglich ist. Hierdurch verspricht man sich einen Anstieg der mechanischen Festigkeit der PLSN, da durch das Entanglement die Sollbruchstellen zwischen Schichtsilicat und Polymermatrix möglicherweise vermieden werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst Schichtsilicate mit definiertem Aspektverhältnis und einer hohen Scherfestigkeit hergestellt. Durch Modifikation der äußeren Oberflächen der Schichtsilicate (sowohl Kanten- als auch Basaloberflächenmodifikation) lassen sich Polymerstarter auf diesen verankern. Die so modifizierten Schichtsilicate wurden mittels eines anschließenden Phasentransfers aus dem wässrigen in ein organisches Lösemittel gebracht. In diesem konnte in einem letzten Schritt von den Startern auf der Oberfläche aus eine „Grafting from“-Polymerisation durchgeführt werden. „Grafting from“-Polymerisationen ermöglichen im Vergleich zu „Grafting onto“-Polymerisationen zum einen eine dichtere Kettenbelegung der Oberfläche, zum anderen können die Modifikatoren im Vergleich zu Polymerketten ohne sterische Behinderung wesentlich leichter auf die Schichtsilicatoberfläche gebracht werden. „Grafting from“-Polymerisationen werden daher bevorzugt.

Ausgangsmaterial für die durchgeführten Versuche ist ein am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Bayreuth über Schmelzsynthese

synthetisierter Na-Hectorit. Durch  $Mg^{2+}$ -Austausch kann der scherlabile Na-Hectorit in einen hydratisierten Zustand überführt und anschließend mittels Microfluidizer geschert werden. Der Grad der Exfolierung des Mg-Hectorits lässt sich dabei sehr gut über die Zyklenanzahl steuern. Nach Austausch gegen  $K^+$ -Ionen und einer anschließenden Trocknung wird der K-Hectorit in einen Glimmer-ähnlichen Zustand gebracht, wobei der Hectorit selbst bei erneutem Redispergieren in Wasser nicht mehr aufquillt. Allerdings entstehen durch die Trocknung des unbehandelten K-Hectorits Agglomerate, die bei der darauf folgenden Redispergierung nicht mehr vollständig aufgebrochen werden können. Dadurch wird die Scherung im Microfluidizer zumindest teilweise zunichte gemacht. Eine Oberflächenmodifikation vor Trocknung ist daher wünschenswert.

In einem zweiten Schritt wurde die Oberflächenmodifikation des Hectorits durchgeführt. Schichtsilicate verfügen über zwei unterschiedliche chemische Reaktionsgruppen. So besitzen die Kanten Silanolgruppen und die Basaloberflächen bzw. der Zwischenschichtraum können mit Molekülen, die eine kationische Kopfgruppe aufweisen, modifiziert werden. Beide Modifikationen wurden erfolgreich durchgeführt.

Die Kanten wurden kovalent mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2-Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin modifiziert. Diese Modifikation fand am Modellsystem Laponit statt, Laponit weist eine um den Faktor 100 größere Kantensilanolanzahl auf als Hectorit, wodurch ein Nachweis der Modifikation überhaupt erst möglich wird. In einem nachfolgenden Prozessschritt könnten an die Aminogruppe nun Polymerstarter angebracht werden, um von dort aus eine Polymerisation zu starten. Beide Prozessschritte sind jedoch nicht mehr Inhalt dieser Arbeit.

Für die Oberflächenmodifikation wurden zum einen mehrere mono-, di- und trikationische, molekulare Starter synthetisiert, zum anderen wurde ein Makroinitiator herangezogen. Mit allen ist es möglich, eine kontrollierte, radikalische Polymerisation (CRP) durchzuführen. Vorteil der CRP gegenüber anderen Polymerisationsarten ist das gleichmäßige Wachstum aller Polymerketten, durch das eine gezielte Einstellung einer Kettenlänge, die über der Entanglementlänge liegt, ermöglicht wird. Bei den verwendeten Modifikatoren handelt es sich um ATRP- und NMP-Starter, mit denen

die Oberflächenbelegung des K-Hectorits im Wässrigen durchgeführt wurde. Während sich die molekularen Starter sowohl auf die Oberfläche legen als auch in die Zwischenschichten des nicht kollabierten K-Hectorits einlagern und dadurch eine reine Oberflächenbelegung erst nach Gefriertrocknung ermöglichen, lagert sich der oligomere, polykationische Modifikator nicht in die Zwischenschichten des K-Hectorits ein. Dadurch ist eine vorherige Gefriertrocknung des K-Hectorits zur Oberflächenmodifikation nicht erforderlich. Grund für den Effekt sind die wesentlichen größeren Abmessungen des oligomeren, polykationischen Modifikators im Vergleich zu den molekularen Startern.

Die mit polykationischem, oligomerem Modifikator oberflächenbelegten Schichtsilicate wurden anschließend in ein für die Polymerisation geeignetes Lösemittel gebracht. Zu beachten ist hierbei, dass es durch den Phasentransfer zu keiner erneuten Agglomeration der gescherten Taktoide kommen darf. Da ein Ausschütteln der Taktoide nicht möglich ist, werden diese abgenutscht und redispergiert. Hierbei erweist sich THF als sinnvolles Lösemittel, da es für die Polymerisation geeignet ist und der geflockte Hectorit darin erfolgreich redispergiert werden kann. Zusätzlich ist ein Kollabieren der K-Hectoritschichten in trockenem THF möglich.

In einem letzten Schritt dienen die basaloberflächenmodifizierten Schichtsilicate als Initiatoren für eine kontrollierte, radikalische Polymerisation. Diese wurde mit monokationischen, molekularen ATRP- und NMP-Startern sowie mit polykationischen, oligomeren ATRP-Startern untersucht.

Für alle verwendeten monokationischen Starter konnte gezeigt werden, dass eine Oberflächenpolymerisation funktioniert und grundsätzlich durchführbar ist. Jedoch weisen ATR- und NM-Polymerisation mit molekularen Startern aufgrund der monokationischen Kopfgruppe gravierende Nachteile auf. Wie bereits erwähnt, muss der K-Hectorit vor der Oberflächenmodifikation mit monokationischem Starter gefriergetrocknet werden, was zu einer Aggregatbildung führt. Die bei der ATRP entstehenden Composite sind von grünlicher bis bläulicher Farbgebung. Dies deutet auf eine Einlagerung des PMDETA-Kupfer-Komplexes in das Schichtsilicat hin.

Weiterhin kommt es mit zunehmender Kettenlänge der Polymere zu einer enthalpisch induzierten Ablösung der Polymerketten von der Oberfläche.

Die Nachteile, die sich bei der Polymerisation mit monokationischen, molekularen Startern ergeben, werden durch den Einsatz eines Makroinitiators überwunden. So ist hierbei die Oberflächenmodifikation von noch nicht kollabiertem K-Hectorit in Wasser möglich, wodurch sich die Bildung von Agglomeraten bei der Gefriertrocknung von K-Hectorit vermeiden lässt. Der so oberflächenmodifizierte K-Hectorit lässt sich anschließend ohne Aggregatbildung in THF überführen und dort kollabieren. Wahlweise ist es jedoch auch möglich, den oberflächenmodifizierten K-Hectorit zunächst gefrierzutrocknen und danach in THF zu dispergieren.

Bei der Durchführung der Polymerisationen kamen in den Versuchen Styrol und MMA zum Einsatz. Allerdings lassen sich bei der Polymerisation mit dem Makroinitiator ohne Optimierung des Reaktionssystems mit Styrol nur relativ geringe Kettenlängen realisieren, weshalb die weiteren Versuche nur noch auf MMA eingeschränkt wurden.

Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass eine durchgehende Prozesskette, die die Herstellung, Modifizierung und Verarbeitung des Schichtsilicats zu PLSN der zweiten Generation umfasst, möglich ist. Insbesondere polykationische, oligomere ATRP-Modifikatoren haben sich dabei für die Oberflächenmodifikation und die anschließende Polymerisation als geeignet erwiesen. Diese lassen sich zunächst auf die Oberfläche des Schichtsilicates aufbringen, ohne sich in die Zwischenschichten einzulagern, und ermöglichen den Phasentransfer nach THF. Anschließend führen sie dazu, dass sich kein PMDETA-Kupfer-Komplex während der Polymerisation auf der Oberfläche anlagert, und sie verhindern die enthalpisch induzierte Ablösung der Polymerketten.

Um die Oberflächenpolymerisation auf K-Hectorit weiter zu verbessern sowie ein Up-Scaling der Polymerisation in einem späteren Schritt wirtschaftlich zu gestalten, sind zukünftige Entwicklungen hinsichtlich des Makroinitiators und der Polymerisation notwendig. So müssen in weiteren Versuchen, die jedoch nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sind, unter anderem noch folgende Faktoren untersucht werden:

- Es sollte das ideale Verhältnis zwischen kationischen Kopf- und Startergruppen für die polykationischen, oligomeren Modifikatoren ermittelt werden. Dieses liegt, bedingt durch die Struktur des verwendeten polykationischen Starters, zwischen 1 : 1 und 1 : 5 und kann über die Menge an Essigsäure als Zusatz zur wässrigen Starterlösung eingestellt werden. Je weniger Kopfgruppen protoniert sind, desto mehr polykationische Startermoleküle können auf die Oberfläche gebracht werden. Allerdings scheinen die Polymerketten umso besser am Schichtsilicat zu haften, je mehr Kopfgruppen protoniert sind. Hier gilt es einen geeigneten Mittelweg zu finden.
- Eine weitere Aufgabe ist die Ermittlung des idealen Lösemittel/Monomer-Verhältnisses. Idealerweise sollte so wenig Monomer wie möglich zum Einsatz kommen, da dessen nicht umgesetzter Anteil nach der Reaktion nicht recycelt und wiederverwendet werden kann. Im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses ist daher ein möglichst geringer Überschuss an Monomer anzustreben. Allerdings muss auch so viel Monomer verwendet werden, dass die Reaktion kontrolliert abläuft und in kurzer Zeit genügend lange Polymerketten liefert. Das ideale Verhältnis scheint, wie in der vorliegenden Arbeit bereits grob ermittelt, zwischen 1 : 1 und 1 : 10 zu liegen.



## 8 Summary and Perspectives

Incorporation of layered silicates in polymer materials results in composites, which consist of a continuous phase (matrix) and a filler. Various properties can be specifically set in such polymer layered silicate nanocomposites (PLSN). In PLSN according to the state-of-the-art technology, layered silicates are incorporated into the polymer matrix, wherein the layered silicates have only short alkylammonium cations (mainly C12-C24) or similar modifiers located on the surface. Such PLSN of the first generation differ significantly from PLSN of the second generation, the surface of which is likewise filled with cations, but has much longer polymer chains on the surface of the layered silicates. PLSN of the second generation, as synthesized in the present thesis, have polymer chains on the surface that enable an entanglement with the polymer matrix due to their chain length. As a result, an increase in the mechanical strength of the PLSN is expected due to the avoidance of breaking points between the layered silicates and the polymer matrix by entanglement.

First, layered silicates with a defined aspect ratio and high shear strength are synthesized in the present thesis. By modifying the outer surfaces of the layered silicates (both edge and basal surfaces), polymer starters can be anchored thereon. A subsequent phase transfer transfers the modified layered silicates from the aqueous phase into an organic solvent. Finally, in the organic solvent a "grafting from" polymerization is performed from the starters on the surface. "Grafting from" polymerizations compared to "grafting onto" polymerizations enable a denser chain covering of the surface and the modifiers can be brought onto the surface of the layered silicates much easier compared to polymer chains due to the absence of steric hindrance. Therefore, "grafting from" polymerizations are preferred.

Starting material for the performed experiments is a Na-hectorite that has been synthesized via melt synthesis at the Department of Inorganic Chemistry I at the University of Bayreuth. The shear-labile Na-hectorite can be converted into a hydrated state by  $Mg^{2+}$  exchange and subsequently can be sheared using microfluidizers. The degree of exfoliation of the Mg-hectorite can be controlled relatively precisely by the number of shearing cycles. After a  $K^+$ -ion exchange and a

subsequent drying step the K-hectorite is transformed in a mica-like state, wherein the hectorite no longer swells even if redispersed in water. However, when untreated K-hectorites are dried, agglomerates that cannot be broken up completely by a subsequent redispersion occur. Thus, the shearing that is obtained in the microfluidizer is at least partially destroyed. Therefore, a surface modification before drying is desirable.

In a second step, the surface modification of the hectorite is performed. Layered silicates have two different chemical reaction groups. The edges contain silanol groups and the basal surfaces or the interlayer space can be modified with molecules having a cationic head group. Both modifications were carried out successfully.

The edges were covalently modified with 3-[(2,2-dimethyl-1,2-azasilolidin-1-yl)-(dimethyl)-silyl]-1-propane amine. This modification was performed on the model system laponite, since laponite has a greater number of edge silanol groups (by factor 100) compared to hectorite, which enables the detection of the modification. In a subsequent process step polymer starters could be attached to the amino group to start the polymerization from there. However, these two process steps are not part of this thesis.

For the surface modification, several mono-, di- and tricationic molecular starters were synthesized and also a macroinitiator was used. All modifiers/starters can be used to carry out a controlled radical polymerization (CRP). An advantage of the CRP compared to other types of polymerization is the uniform growth of all polymer chains, which enables a specific adjustment of the chain length that is longer than the entanglement length. The used modifiers are ATRP and NMP starters, which were used for the surface coverage of the K-hectorite in an aqueous solution. Contrary to the molecular starters that cover both, the outer surface as well as the intermediate layers of the non-collapsed K-hectorite and thereby allowing a mere surface coverage only after freeze-drying, the oligomeric modifiers are not deposited in the intermediate layers of the K-hectorite. Therefore, freeze-drying of the K-hectorite before surface modification is not necessary. This effect is due to the substantially greater dimensions of the oligomeric, polycationic modifiers in comparison to the molecular starters.

Afterwards, the layered silicates modified with polycationic, oligomeric modifier were placed in a suitable solvent for polymerization. It has to be noted that no re-agglomeration of the sheared tactoids is caused by the phase transfer. Since solvent extraction of the tactoids is not possible, they have to be filtered by suction and redispersed. In this case, THF proves to be a useful solvent because it is suitable for polymerization and the flocculated hectorite can be redispersed successfully in THF. Additionally, collapsing of the K-hectorite layers in dry THF is possible.

In a final step, the basal surface modified layered silicates serve as initiators for controlled radical polymerization. This was examined with monocationic, molecular ATRP and NMP-starters and with polycationic, oligomeric ATRP initiators.

It was successfully demonstrated that a surface polymerization is working and generally feasible for all used monocationic starters. However, ATR and NM-polymerization with molecular starters present major disadvantages due to the monocationic headgroup. As mentioned above, the K-hectorite has to be freeze-dried prior to the surface modification with a monocationic starter, which leads to aggregate formation. The composites obtained by ATRP have greenish to bluish colors. This indicates to an intercalation of the PMDETA-copper complex in the layered silicate. Furthermore, an increasing chain length of the polymers leads to an enthalpy induced separation of the polymer chains from the surface.

The disadvantages resulting from the polymerization with monocationic, molecular starters are overcome by the use of a macroinitiator. The surface modification of not yet collapsed K-hectorite in water is possible, which avoids the formation of agglomerates during freeze-drying of K-hectorite. Such a surface-modified K-hectorite can then be transferred into THF without aggregation and collapsed in this solvent. Optionally, however, it is also possible to freeze-dry the surface-modified K-hectorite in a first step and then disperse it in THF.

When carrying out the polymerizations, styrene and MMA were used in the experiments. However, styrene polymerization with macroinitiator and without optimization of the reaction system results in relatively short chain lengths and, therefore, further experiments were limited to MMA.

In summary, the present thesis shows that a continuous process chain that includes the manufacture, modification and processing of layered silicate to PLSN of the second generation is possible. In particular polycationic, oligomeric ATRP modifiers have been found suitable for the surface modification and subsequent polymerization. These modifiers can initially be applied onto the surface of the layered silicate, without intercalating into the intermediate layers, and allow the phase transfer to THF. These modifiers then prevent the accumulation of PMDETA copper complex during polymerization on the surface, and they prevent the enthalpy induced detachment of the polymer chains.

Further developments regarding the macroinitiator and the polymerization are necessary in order to improve the surface polymerization on K-hectorite, and further to develop an economically up-scaling of the polymerization in a later step. In further experiments, which are not the subject of the present thesis, the following factors have to be analysed:

- The ideal ratio between the cationic head groups and the starter groups should be determined for the polycationic, oligomeric modifiers. The ratio is between 1 : 1 and 1 : 5 depending on the structure of the used polycationic initiator and can be adjusted by the amount of acetic acid added to the aqueous initiator solution. The less head groups are protonated, the more polycationic starter molecules can be placed onto the surface. However, the polymer chains seem to stick to the layered silicate better with more head groups being protonated. The aim is to find a suitable middle course.
- A further object is to determine the ideal solvent / monomer ratio. Ideally, as little monomer as possible should be used since its unreacted monomer cannot be recycled and reused after the reaction. Economically, the smallest possible excess of monomer is desired in the manufacturing process. However, in order to ensure a controlled reaction and a provision of sufficiently long polymer chains in a short time, enough monomer must be used. As determined in the present thesis the ideal ratio seems to be between 1 : 1 and 1 : 10.

## 9 Anhang

### 9.1 Verzeichnisse

#### 9.1.1 Literaturverzeichnis

- [1.] Menschheitsgeschichte - Ältere Urgeschichte – Steinzeit, <http://de.wikipedia.org/wiki/Menschheitsgeschichte>, aufgerufen am 28.12.2013.
- [2.] Die Anfänge der japanischen Kultur - Die Jomon und Yayoi-Kultur, [http://www.shiatsu-austria.at/einfuehrung/kultur\\_47.htm](http://www.shiatsu-austria.at/einfuehrung/kultur_47.htm), aufgerufen am 28.12.2013.
- [3.] Katzenstreu - Karlie Percato, <http://www.fressnapf.de/shop/percato-premium-katzenstreu>, aufgerufen am 28.12.2013.
- [4.] Blähton – Hydroton, <http://www.huebsch-deko.de/blaeh-tonkugeln-braun-liter-p-688.html>, aufgerufen am 28.12.2013.
- [5.] VICHY AÉRA TEINT Mineral Puder, <http://www.derapothekenversand.de/VICHY+A-RA+TEINT+Mineral+Puder+Make-up+30+sand+1674769.htm>, aufgerufen am 28.12.2013.
- [6.] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, 1 ed. (Ed.: K. Jasmund) Steinkopff, Darmstadt **1993**.
- [7.] Catsan – Katzenstreu, [www.catsan.de](http://www.catsan.de), aufgerufen am 29.9.2010.
- [8.] Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie – Tonrohstoffe, [http://www.lung.mv-regierung.de/insite/cms/umwelt/geologie/rohstoffgeologie/rohstoffgeologie\\_tonrohstoffe.htm](http://www.lung.mv-regierung.de/insite/cms/umwelt/geologie/rohstoffgeologie/rohstoffgeologie_tonrohstoffe.htm), aufgerufen am 28.12.2013.
- [9.] U. Sohling, F. Ruf, J. Zorjanovic und T. Engelhard, Verwendung einer Zusammensetzung auf Basis von Schichtsilikat zur Herstellung von Papier, sowie Schichtsilikat-Zusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung, DE10 2008 060 302 A1, veröffentlicht am 10.6.2010.
- [10.] C. M. Lee, *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe* **2013**, 4, 161-179.
- [11.] Der Bereich der Industriematerialien, <http://www.geologie-ist-alles.at/PDFs/Industriemineralien.pdf>, aufgerufen am 28.12.2013.
- [12.] Southern Clay Products - Rockwood Additives, <http://www.optigel.com>, aufgerufen am 30.9.2010.

- [13.] Charles Goodyear,  
[http://eu.goodyear.com/de\\_de/goodyear/brandhistory/charlesgoodyear/](http://eu.goodyear.com/de_de/goodyear/brandhistory/charlesgoodyear/),  
aufgerufen am 23.11.2010.
- [14.] H. Staudinger, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A und B)*,  
**1920**, 53, 1073-1085.
- [15.] D. R. Askeland, *Materialwissenschaften*, 3 ed., Spektrum Akademischer  
Verlag, Heidelberg, **1996**.
- [16.] K.-H. Grote, J. Feldhusen, *Dubbel - Taschenbuch für den Maschinenbau*, 23  
ed., Springer Verlag, Berlin, **2012**.
- [17.] H.-J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, 7 ed., Springer Verlag, Berlin,  
**2000**.
- [18.] G. W. Ehrenstein, *Polymer-Werkstoffe*, 2 ed., Carl Hanser Verlag, München,  
**1999**.
- [19.] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, in *Handbook of Clay Science*,  
Elsevier, **2006**, 499-621.
- [20.] A. Okada, A. Usuki, *Macromol.Mater.Eng.*, **2006**, 291, 1449-1476.
- [21.] Wikipedia – Komposit, <http://de.wikipedia.org/wiki/Komposit>, aufgerufen am  
18.7.2007.
- [22.] M. W. Möller, Entwicklung von neuen Schichtsilicaten für die Verbesserung  
von Barriereigenschaften in Verpackungsmaterialien, Universität Bayreuth,  
**2006**.
- [23.] C. E. Powell, G. W. Beall, *Curr.Opin.Sol.St.Mater.Sci.*, **2006**, 10, 73-80.
- [24.] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl.Clay Sci.*, **1999**, 15, 11-29.
- [25.] A. B. Morgan, *Polymers for Advanced Technologies*, **2006**, 17, 206-217.
- [26.] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science & Engineering R-Reports*, **2000**,  
28, 1-63.
- [27.] H. Kalo, M. W. Möller, M. Ziadeh, D. Dolejs, J. Breu, *Appl.Clay Sci.*, **2010**, 48,  
39-45.
- [28.] M. Möller, U. Handge, D. Kunz, T. Lunkenbein, V. Altstädt, J. Breu, *ACS  
Nano*, **2010**, 4 717-724.
- [29.] J. Breu, J. Senker, *Praktikum Präparative Anorganische Chemie - Teil  
Festkörperchemie*, **2010**.

- [30.] Tonminerale, [http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/research/tonminerale\\_neu/index.html](http://www.ac1.uni-bayreuth.de/de/research/tonminerale_neu/index.html), aufgerufen am 4.1.2014.
- [31.] M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, in *Handbook of Clay Science*, Eds.: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Elsevier, Niederlande, **2006**, 19-86.
- [32.] Bayerisches Staatsministerium für Wirtschaft, *Lagerstätten und Rohstoffwirtschaft in Bayern*, **2002**, [http://www.stmwivt.bayern.de/fileadmin/Web-Dateien/Dokumente/energie-und-rohstoffe/Rohstoffe\\_in\\_Bayern.pdf](http://www.stmwivt.bayern.de/fileadmin/Web-Dateien/Dokumente/energie-und-rohstoffe/Rohstoffe_in_Bayern.pdf).
- [33.] J. Breu, W. Seidl, J. Senker, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2004**, 630, 80-90.
- [34.] H. Kalo, M. W. Möller, D. A. Kunz, J. Breu, *Nanoscale*, **2012**, 4, 5633-5639.
- [35.] M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir*, **2013**, 29, 1280-1285.
- [36.] O. P. Mehra, M. L. Jackson, *Clays Clay Miner.*, **1958**, 7, 317-327.
- [37.] K. A. Carrado, A. Decarreau, S. Petit, F. Bergaya, G. Lagaly, in *Handbook of Clay Science*, Eds.: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Elsevier, Amsterdam, **2006**, 115-139.
- [38.] G. Lagaly, A. Weiss, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, **1971**, 243, 48-55.
- [39.] G. Lagaly, *Clay Miner.*, **1981**, 16, 1-21.
- [40.] J. Breu, N. Raj, C. R. A. Catlow, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1999**, 835-845.
- [41.] J. Breu, N. Raj, C. R. A. Catlow, in *Natural Microporous Materials in Environmental Technology*, 362, Eds.: P. Misaelides, F. Macasek, T. Pinnavaia, C. Colella, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**, 85-99.
- [42.] J. T. Klopogge, *J.Porous Mater.*, **1998**, 5, 5-41.
- [43.] K. A. Carrado, P. Thiyagarajan, K. Song, *Clay Miner.*, **1997**, 32, 29-40.
- [44.] A. Decarreau, O. Grauby, S. Petit, *Appl.Clay Sci.*, **1992**, 7, 147-167.
- [45.] R. C. Johnson, H. R. Shell, Fluorine Mica. R.I. No.6235, 1963, Washington, D.C., U.S. Bureau of Mines.
- [46.] R. M. Barrer, D. L. Jones, *J.Chem.Soc.A*, **1970**, 1531-1537.
- [47.] K. Kitajima, F. Koyama, N. Takusagawa, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1985**, 58, 1325-1326.
- [48.] J. Breu, W. Seidl, A. J. Stoll, K. G. Lange, T. U. Probst, *Chem.Mater.*, **2001**, 13, 4213-4220.

- [49.] R. Mariychuk, A. Baumgartner, F. E. Wagner, A. Lurf, A. Dubbe, R. Moos, J. Breu, *Chem.Mater.*, **2007**, *19*, 5377-5387.
- [50.] M. Stocker, W. Seidl, L. Seyfarth, J. Senker, J. Breu, *Chem.Commun.*, **2008**, 629-631.
- [51.] J. Breu, A. Stoll, K. G. Lange, T. Probst, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **2001**, *3*, 1232-1235.
- [52.] M. W. Möller, *Massgeschneiderte Schichtsilicate für Materialwissenschaftliche Anwendungen*, Universität Bayreuth, **2010**.
- [53.] N. Malikova, A. Cadene, E. Dubois, V. Marry, S. Durand-Vidal, P. Turq, J. Breu, S. Longeville, J. M. Zanotti, *Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, *111*, 17603-17611.
- [54.] H. Kalo, W. Milius, J. Breu, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 8452-8459.
- [55.] V. Marry, N. Malikova, A. Cadene, E. Dubois, S. Durand-Vidal, P. Turq, J. Breu, S. Longeville, J. M. Zanotti, *J.Phys.-Condens.Matter*, **2008**, *20*, 104205.
- [56.] M. Möller, D. Hirsemann, F. Haarmann, J. Senker, J. Breu, *Chem.Mater.*, **2010**, *22*, 186-196.
- [57.] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3 ed. (Ed.: A. Höpfner) WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [58.] J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym Eng Sci*, **1976**, *16*, 344-352.
- [59.] Y. P. Wu, Q. X. Jia, D. S. Yu, L. Q. Zhang, *Polymer Testing*, **2004**, *23*, 903-909.
- [60.] B. Fischer, M. Ziadeh, A. Pfaff, J. Breu, V. Altstädt, *Polymer*, **2012**, *53*, 3230-3237.
- [61.] D. A. Kunz, J. Erath, D. Kluge, H. Thurn, B. Putz, A. Fery, J. Breu, *ACS Appl.Mater.Interfaces*, **2013**, *5*, 5851-5855.
- [62.] H. Sato, A. Yamagishi, K. Kawamura, *J.Phys.Chem.B*, **2001**, *105*, 7990-7997.
- [63.] D. A. Kunz, E. Max, R. Weinkamer, T. Lunkenbein, J. Breu, A. Fery, *Small*, **2009**, *5*, 1816-1820.
- [64.] P. Scherrer, *Nachr.Ges.Wiss.Göttingen*, **1918**, *2*, 96-100.
- [65.] G. Lv, Z. Li, W. T. Jiang, P. H. Chang, J. S. Jean, K. H. Lin, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, *174*, 603-611.

- [66.] M. Ziadeh, B. Chwalka, H. Kalo, M. R. Schütz, J. Breu, *Clay Miner.*, **2012**, *47*, 341-353.
- [67.] P. A. Wheeler, J. Z. Wang, L. J. Mathias, *Chem.Mater.*, **2006**, *18*, 3937-3945.
- [68.] S. Sen, M. Memesa, N. Nugay, T. Nugay, *Polymer International*, **2006**, *55*, 216-221.
- [69.] A. M. Shanmugaraj, K. Y. Rhee, S. H. Ryu, *J.Colloid Interface Sci.*, **2006**, *298*, 854-859.
- [70.] P. A. Wheeler, J. Z. Wang, J. Baker, L. J. Mathias, *Chem.Mater.*, **2005**, *17*, 3012-3018.
- [71.] A. M. Granville, S. G. Boyes, B. Akgun, M. D. Foster, W. J. Brittain, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 2790-2796.
- [72.] X. X. Kong, T. Kawai, J. Abe, T. Iyoda, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 1837-1844.
- [73.] E. Balnois, S. Durand-Vidal, P. Levitz, *Langmuir*, **2003**, *19*, 6633-6637.
- [74.] J. Breu, W. Seidl, A. Stoll, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **2003**, *629*, 503-515.
- [75.] Wacker Chemie AG, Verfahren zur Herstellung von Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen, DE 10 2008 055 039, veröffentlicht am 1.7.2010.
- [76.] M. Park, I. K. Shim, E. Y. Jung, J. H. Choy, *J.Phys.Chem.Sol.*, **2004**, *65*, 499-501.
- [77.] N. N. Herrera, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, L. David, E. Bourgeat-Lami, *Langmuir*, **2004**, *20*, 1564-1571.
- [78.] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, *J.Mater.Sci.*, **1998**, *33*, 2883-2888.
- [79.] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie, *Chem.Mater.*, **2001**, *13*, 3774-3780.
- [80.] H. Böttcher, M. L. Hallensleben, S. Nuss, H. Wurm, J. Bauer, P. Behrens, *J.Mater.Chem.*, **2002**, *12*, 1351-1354.
- [81.] M. W. Weimer, H. Chen, E. P. Giannelis, D. Y. Sogah, *J.Am.Chem.Soc.*, **1999**, *121* 1615-1616.
- [82.] Z. M. Wang, H. Nakajima, E. Manias, T. C. Chung, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 8919-8922.
- [83.] J. J. Lin, I. J. Cheng, R. C. Wang, R. J. Lee, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8832-8834.

- [84.] J. J. Lin, Y. M. Chen, *Langmuir*, **2004**, *20*, 4261-4264.
- [85.] O. Prucker, J. Ruhe, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 602-613.
- [86.] V. Mittal, *J.Colloid Interface Sci.*, **2007**, *314*, 141-151.
- [87.] R. E. Behling, B. A. Williams, B. L. Staade, L. M. Wolf, E. W. Cochran, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1867-1872.
- [88.] Y. F. Yang, D. X. Wu, C. X. Li, L. Liu, X. H. Cheng, H. Y. Zhao, *Polymer*, **2006**, *47*, 7374-7381.
- [89.] Y. F. Yang, L. Liu, J. Zhang, C. X. Li, H. Y. Zhao, *Langmuir*, **2007**, *23*, 2867-2873.
- [90.] H. Y. Zhao, B. P. Farrell, D. A. Shipp, *Polymer*, **2004**, *45*, 4473-4481.
- [91.] H. Y. Zhao, S. D. Argoti, B. P. Farrell, D. A. Shipp, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 916-924.
- [92.] Z. Yenice, M. A. Tasdelen, A. Oral, C. Guler, Y. Yagci, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2009**, *47*, 2190-2197.
- [93.] A. Oral, T. Shahwan, C. Guler, *J.Mater.Res.*, **2008**, *23*, 3316-3322.
- [94.] M. A. Tasdelen, W. Van Camp, E. Goethals, P. Dubois, F. Du Prez, Y. Yagci, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 6035-6040.
- [95.] C. Konn, F. Morel, E. Beyou, P. Chaumont, E. Bourgeat-Lami, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7464-7472.
- [96.] J. B. Di, D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 5052-5057.
- [97.] F. Djouani, F. Herbst, M. M. Chehimi, K. Benzarti, *Surf.Interface Anal.*, **2010**, *42*, 1019-1024.
- [98.] S. H. Wu, *Polymer Engineering and Science*, **1992**, *32*, 823-830.
- [99.] S. H. Wu, *Polymer Engineering and Science*, **1993**, *33*, 289-292.
- [100.] R. P. Wool, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 1564-1569.
- [101.] H. Heinz, R. A. Vaia, R. Krishnamoorti, B. L. Farmer, *Chem.Mater.*, **2006**, *19*, 59-68.
- [102.] C. Blachier, L. Michot, I. Bihannic, O. Barres, A. Jacquet, M. Mosquet, *J.Colloid Interface Sci.*, **2009**, *336*, 599-606.
- [103.] W. Xie, Z. M. Gao, W. P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chem.Mater.*, **2001**, *13*, 2979-2990.
- [104.] K. Stoeffler, P. G. Lafleur, J. Denault, *Polymer Degradation and Stability*, **2008**, *93*, 1332-1350.

- [105.] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. Delong, D. M. Fox, *Thermochim.Acta*, **2004**, *409*, 3-11.
- [106.] G. M. Chen, B. X. Han, H. K. Yan, *J.Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*, 158-163.
- [107.] S. Isci, O. I. Ece, N. Gungor, *Journal of Composite Materials*, **2006**, *40*, 1105-1115.
- [108.] H. F. Zhu, C. Tao, S. P. Zheng, S. K. Wu, J. B. Li, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, *256*, 17-20.
- [109.] C. H. Liang, T. H. Chou, *Chemistry and Physics of Lipids*, **2009**, *158*, 81-90.
- [110.] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J.Am.Chem.Soc.*, **2008**, *130*, 10702-10713.
- [111.] R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1996**.
- [112.] G. Wedler, in *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, WILEY-VCH Verlag GmbH, **1997**, Seiten 435-440.
- [113.] R. M. Pashley, *J.Colloid Interface Sci.*, **1981**, *83*, 531-546.
- [114.] R. M. Pashley, J. N. Israelachvili, *J.Colloid Interface Sci.*, **1984**, *97*, 446-455.
- [115.] S. Munirasu, A. Deshpande, D. Baskaran, *Macromolecular Rapid Communications*, **2008**, *29*, 1538-1543.
- [116.] T. J. Dunn, W. L. Neumann, M. M. Rogic, S. R. Woulfe, *J.Org.Chem.*, **1990**, *55*, 6368-6373.
- [117.] B. G. Davis, K. Khumtaveeporn, R. R. Bott, J. B. Jones, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **1999**, *7*, 2303-2311.
- [118.] R. D. Puts, D. Y. Sogah, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7050-7055.
- [119.] W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J.Org.Chem.*, **1991**, *56*, 2296-2298.
- [120.] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J.Am.Chem.Soc.*, **1991**, *113*, 7063-7064.
- [121.] M. Bothe, G. Schmidt-Naake, *Macromolecular Rapid Communications*, **2003**, *24*, 609-613.
- [122.] A. R. Silva, C. Freire, B. de Castro, *New J.Chem.*, **2004**, *28*, 253-260.
- [123.] L. J. Boucher, M. O. Farrell, *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*, **1973**, *35*, 3731-3738.
- [124.] J. Dao, D. Benoit, C. J. Hawker, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **1998**, *36*, 2161-2167.

- [125.] M. R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, C. A. Wilkie, J. Breu, *J.Mater.Chem.*, **2011**, *21*, 12110-12116.
- [126.] B. Fischer, M. Ziadeh, A. Pfaff, J. Breu, V. Altstädt, *Polymer*, **2012**, *53*, 3230-3237.
- [127.] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv.Mater.*, **1998**, *10*, 901-915.
- [128.] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chem.Rev.*, **2001**, *101*, 2921-2990.
- [129.] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6348-6360.
- [130.] T. Sarbu, T. Pintauer, B. McKenzie, K. Matyjaszewski, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2002**, *40*, 3153-3160.
- [131.] J. Xia, T. Johnson, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, J. DeSimone, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 4802-4805.
- [132.] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. H. Xia, *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, *119*, 674-680.
- [133.] K. Matyjaszewski, K. Davis, T. E. Patten, M. L. Wei, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15321-15329.
- [134.] X. S. Wang, S. P. Armes, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6640-6647.
- [135.] X. S. Wang, N. Luo, S. K. Ying, *Polymer*, **1999**, *40*, 4157-4161.
- [136.] K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C. B. Jasieczek, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1535-1541.
- [137.] S. Perrier, D. Berthier, I. Willoughby, D. Batt-Coutrot, D. M. Haddleton, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2941-2948.
- [138.] S. Monge, V. Darcos, D. M. Haddleton, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 6299-6308.
- [139.] X. S. Wang, S. F. Lascelles, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Chem.Commun.*, **1999**, 1817-1818.
- [140.] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 9768-9778.
- [141.] A. Müller, K. Matyjaszewski, *Controlled and Living Polymerizations - From Mechanisms to Applications*, (Eds.: A. Müller, K. Matyjaszewski) WILEY-VCH, **2010**.
- [142.] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, (Ed.: Birkhäuser) **2003**.

- [143.] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987-2988.
- [144.] T. Fukuda, A. Goto, K. Ohno, *Macromolecular Rapid Communications*, **2000**, *21*, 151-165.
- [145.] T. Fukuda, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, **2004**, *42*, 4743-4755.
- [146.] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, **2007**, *32*, 93-146.
- [147.] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science*, **2001**, *26*, 337-377.
- [148.] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J.Am.Chem.Soc.*, **1995**, *117*, 5614-5615.
- [149.] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7572-7573.
- [150.] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721-1723.
- [151.] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1858-1863.
- [152.] M. Kurian, A. Dasgupta, F. L. Beyer, M. E. Galvin, *J.Polym.Sci., Part B: Polym.Phys.*, **2004**, *42*, 4075-4083.
- [153.] H. L. Qin, S. M. Zhang, H. J. Liu, S. B. Xie, M. S. Yang, D. Y. Shen, *Polymer*, **2005**, *46*, 3149-3156.
- [154.] A. Riva, M. Zanetti, M. Braglia, G. Camino, L. Falqui, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, *77*, 299-304.
- [155.] W. Chen, Q. Xu, R. Z. Yuan, *Composites Science and Technology*, **2001**, *61*, 935-939.
- [156.] G. Kickelbick, *Chemie in unserer Zeit*, **2005**, *39*, 46-53.
- [157.] K. Hedicke-Höchstötter, V. Demchuck, D. Langenfelder, V. Altstädt, *Journal of Plastics Technology*, **2007**, *2007*, 1-22.
- [158.] S. Wu, *J.Polym.Sci., Part B: Polym.Phys.*, **1989**, *27*, 723-741.
- [159.] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chem.Rev.*, **2007**, *107*, 2270-2299.
- [160.] M. Husseman, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1424-1431.
- [161.] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5934-5936.
- [162.] M. Debdab, F. Mongin, J. P. Bazureau, *Synthesis*, **2006**, *23*, 4046-4052.

[163.] J. C. Legeay, J. J. Vanden Eynde, J. P. Bazureau, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 12386-12397.

### 9.1.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schichtsilicate als Rohstoffe für viele Anwendungen: Jomon-Gefäß <sup>[2]</sup> , Katzenstreu <sup>[3]</sup> , Blähton <sup>[4]</sup> und Gesichtspuder <sup>[5]</sup> .....	1 -
Abbildung 2: Schema zur Herstellung, Modifikation und Verarbeitung der Schichtsilicate zu PLSN der zweiten Generation.....	5 -
Abbildung 3: [TO <sub>4</sub> ]-Tetraeder (nach <sup>[6]</sup> ) .....	8 -
Abbildung 4: Eckenverknüpfte Tetraeder (nach <sup>[6]</sup> ) .....	8 -
Abbildung 5: [M(O,OH) <sub>6</sub> ]-Oktaeder (nach <sup>[6]</sup> ) .....	8 -
Abbildung 6: Kantenverknüpfte Oktaeder (nach <sup>[6]</sup> ) .....	8 -
Abbildung 7: a) trioktaedrische Oktaederschicht, b) Tetraederschicht, c) dioktaedrische Oktaederschicht <sup>[29]</sup> .....	8 -
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Struktur eines 2:1-Schichtsilicats <sup>[6]</sup> .....	9 -
Abbildung 9: REM-Aufnahme von synthetischem Cs-Hectorit <sup>[33]</sup> .....	11 -
Abbildung 10: Schichtabstand und Wassergehalt verschiedener Hydratationsstufen <sup>[54]</sup> .....	14 -
Abbildung 11: Beobachtete Hydratationsstufen unter Wasser von synthetischem Na <sub>0,5</sub> -Hectorit (nach <sup>[28]</sup> ) .....	14 -
Abbildung 12: Mg <sup>2+</sup> -Austausch, Exfolierung und K <sup>+</sup> -Austausch von Na-Hectorit.....	15 -
Abbildung 13: XRD-Diffraktogramme von Na <sub>0,5</sub> -Hectorit (rot) und Mg <sub>0,25</sub> -Hectorit (grün) unter Wasser .....	16 -
Abbildung 14: Einfluss des Aspektverhältnisses auf die Verstärkungswirkung im Composit .....	17 -
Abbildung 15: XRD-Diffraktogramme mit (001)-Reflex von Mg-Hectorit ohne Scherung (durchgezogen) sowie nach einem Zyklus (gestrichelt), zwei Zyklen (strichpunktiert) und drei Zyklen (punktiert) im Microfluidizer .....	18 -
Abbildung 16: SLS-Messungen (volumengewichtete Auftragung) von Na-Hectorit (rot), von ungeschertem Mg-Hectorit (grün,	

	durchgezogen), von Mg-Hectorit nach einem (grün, gestrichelt), zwei (grün, strichpunktiert) bzw. drei (grün, punktiert) MF-Zyklen und von K-Hectorit (blau) in Wasser.....	- 20 -
Abbildung 17:	FBRM-Messungen von Na-Hectorit (rot), von ungeschertem Mg-Hectorit (grün, durchgezogen), von Mg-Hectorit nach einem (grün, gestrichelt), zwei (grün, strichpunktiert) bzw. drei (grün, punktiert) MF-Zyklen und von K-Hectorit (blau) in Wasser.....	- 22 -
Abbildung 18:	XRD-Diffraktogramme von K-Hectorit unter Wasser (blau), jeweils getrocknet bei 120 °C (hellgrau) und redispergiert in Wasser (dunkelgrau).....	- 23 -
Abbildung 19:	XRD-Diffraktogramme von Na-Hectorit (rot, links) und Mg- Hectorit (grün, rechts) unter Wasser, jeweils getrocknet bei 120 °C (hellgrau) und redispergiert in Wasser (dunkelgrau) .....	- 24 -
Abbildung 20:	SLS-Messungen von K-Hectorit in Wasser (blau, durchgezogen) sowie von gefriergetrocknetem und redispergiertem K-Hectorit in Wasser (blau, gestrichelt) .....	- 26 -
Abbildung 21:	FBRM-Messungen von K-Hectorit in Wasser (blau, durchgezogen) sowie von gefriergetrocknetem und redispergiertem K-Hectorit in Wasser (blau, gestrichelt) .....	- 27 -
Abbildung 22:	Kantenmodifikation von Laponit.....	- 31 -
Abbildung 23:	REM-Aufnahme von Laponit und Na-Hectorit .....	- 31 -
Abbildung 24:	Kagomee-Netz mit gemessenem Si-Si-Abstand $l_{Si-Si}$ .....	- 32 -
Abbildung 25:	Vergleich der Anteile der Si-Atome an den Kanten im Optigel SH (Laponit) und im Na-Hectorit .....	- 33 -
Abbildung 26:	Kantenmodifikation von Laponit mit 3-[(2,2-Dimethyl-1,2- Azasilolidin-1-yl)-(Dimethyl)-Silyl]-1-Propanamin .....	- 34 -
Abbildung 27:	XRD-Diffraktogramme von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau).....	- 34 -
Abbildung 28:	IR-Spektren von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau) .....	- 35 -
Abbildung 29:	$^{29}\text{Si}$ -Spektrum von Laponit (rot) und Laponit mit Silazan an den Kanten (blau) .....	- 36 -
Abbildung 30:	Kantenmodifikation von Laponit mit Isobuttersäurebromid .....	- 36 -

Abbildung 31: Basalflächenmodifikation mittels „grafting from“- und „grafting onto“-Methode .....	- 37 -
Abbildung 32: Modifikation von Na-Montmorillonit mit ATRP-Starter und Herstellung eines exfoliierten PLSN <sup>[81]</sup> .....	- 40 -
Abbildung 33: Optimierung der Interphase .....	- 41 -
Abbildung 34: Synthese von 11'-(N,N,N-Trimethylammoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2) .....	- 43 -
Abbildung 35: 11'-(N,N,N-Trimethylammoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2) .....	- 43 -
Abbildung 36: Tetraalkylammoniumkation, 1,2-Dimethylimidazoliumkation und Pyridiniumkation .....	- 45 -
Abbildung 37: Sternmodell einer anionischen Silicatlamelle in Elektrolytlösung (nach <sup>[112]</sup> ) .....	- 46 -
Abbildung 38: Synthese von 2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (15) (ähnlich <sup>[117;118]</sup> ) .....	- 49 -
Abbildung 39: 2-[(2-Brom-2-Methylpropionyloxy)methyl]-1,1,1-Tris(aminomethyl)ethan Trihydrochlorid (15) .....	- 50 -
Abbildung 40: Mangan(III)-Salen-Komplex nach <i>Jacobson</i> <sup>[120;121]</sup> .....	- 51 -
Abbildung 41: Synthese von 1-(4'-Trimethylammoniummethylphenyl)-1-(2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy)ethyl-Chlorid (17) (nach <sup>[125]</sup> ) .....	- 51 -
Abbildung 42: Kompletter Austausch von nicht kollabiertem K-Hectorit mit molekularen Modifikatoren .....	- 53 -
Abbildung 43: Oberflächenbelegung von kollabiertem K-Hectorit mit molekularen Modifikatoren .....	- 54 -
Abbildung 44: Titration von nicht kollabiertem K-Hectorit (rot) und kollabiertem K-Hectorit (grün) mit dem monokationischem Starter 11'-(N,N,N-Trimethylammoniumbromid)undecanyl-2-Brom-2-Methylpropionat (2) .....	- 54 -
Abbildung 45: XRD-Diffraktogramm von luftgetrocknetem, nicht modifiziertem K-Hectorit (blau), mit Modifikator (2) oberflächenbelegtem K-Hectorit (grün) und vollausgetauschtem Hectorit (rot) .....	- 55 -

Abbildung 46: IR-Spektren von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau), Modifikator (2) (schwarz), mit Modifikator (2) basaloberflächenbelegtem Hectorit (grün) und vollaustauschtem Hectorit (rot) .....	- 56 -
Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ des oligomeren, polykationischen Modifikators in $\text{CDCl}_3$ .....	- 57 -
Abbildung 48: $^{13}\text{C-NMR}$ des oligomeren, polykationischen Modifikators in $\text{CDCl}_3$ .....	- 57 -
Abbildung 49: Titration von K-Hectorit mit oligomerem, polykationischem Modifikator mit 5 % (schwarz), 25 % (rot), 50 % (grün), 75 % (grau), 100 % (blau) und 200 % (lila) Essigsäure, jeweils Darstellung von zwei Messungen (durchgezogene und gestrichelte Linie) .....	- 58 -
Abbildung 50: Oberflächenbelegung von nicht kollabiertem K-Hectorit mit oligomerem, polykationischen Modifikator .....	- 59 -
Abbildung 51: XRD-Diffraktogramme von an Luft getrocknetem K-Hectorit (blau) und mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenmodifiziertem K-Hectorit (rot).....	- 59 -
Abbildung 52: IR-Spektren von luftgetrocknetem K-Hectorit (blau), mit oligomerem, polykationischem Modifikator oberflächenbelegter K-Hectorit (rot) und oligomerer, polykationischer Modifikator (schwarz) .....	- 60 -
Abbildung 53: Bulk und Lösemittelpolymerisation von Styrol in Diphenylether bei $110\text{ }^\circ\text{C}^{[133]}$ .....	- 64 -
Abbildung 54: Flockung und Redispergierung von Schichtsilicaten .....	- 65 -
Abbildung 55: Ausschütteln im organischen Lösemittel .....	- 66 -
Abbildung 56: Emulsionen von M-Hectorit in Wasser mit Anisol, Benzol, Styrol, Toluol, Cyclohexanon, tert-Butyl-Methyl-Ether und Di- n-Butyl-Ether (von links nach rechts). .....	- 66 -
Abbildung 57: Abnutschen und Redispergieren im organischen Lösemittel .....	- 67 -
Abbildung 58: M-Hectorit nach Abnutschen und Redispergieren in Toluol (links) und Anisol (rechts).....	- 67 -
Abbildung 59: SLS-Messung von K-Hectorit in Wasser (rot) und M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und THF (blau) .....	- 68 -

Abbildung 60: FBRM-Messung von K-Hectorit in Wasser (rot) und M-Hectorit in 1,4-Dioxan (grün) und THF (blau).....	- 69 -
Abbildung 61: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit unter Wasserfilm (rot) und Dioxanfilm (grün) gemessen.....	- 70 -
Abbildung 62: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit in Wasser (rot) und Dioxan (grün), getrocknet bei RT (gepunktet) und bei 120°C (durchgezogen) .....	- 71 -
Abbildung 63: XRD-Diffraktogramm von M-Hectorit, geflockt in Wasser (rot), THF p.a. (blau) und trockenem THF (schwarz) .....	- 72 -
Abbildung 64: Schema der ATRP .....	- 75 -
Abbildung 65: PLSN der ersten und zweiten Generation.....	- 77 -
Abbildung 66: Ebene Kreuzung (links), einfach verhakte Kreuzung (Mitte) und zweifach verhakte Kreuzung (rechts) bei Polymerketten (nach <sup>[159]</sup> ).....	- 77 -
Abbildung 67: Molmassenverteilungen von Polystyrol (polymerisiert mit Sacrificial-Initiator EBiB) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen $M_n$ und $M_p$ und Polydispersitätsindices (unten).....	- 83 -
Abbildung 68: Molmassenverteilung von Polystyrol (polymerisiert mit Makroinitiator) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen $M_n$ und $M_p$ und Polydispersitätsindices (unten) .....	- 85 -
Abbildung 69: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Sacrificial- Initiator EBiB, Verdünnung 1:5) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen $M_n$ und $M_p$ und Polydispersitätsindices (unten).....	- 88 -
Abbildung 70: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Sacrificial- Initiator EBiB, Verdünnung 1:10) in Abhängigkeit der Zeit (oben) sowie Molmassen $M_n$ und $M_p$ und Polydispersitätsindices (unten).....	- 89 -
Abbildung 71: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Makroinitiator, Verdünnung 1:5) in Abhängigkeit der Zeit (oben) und zeitlicher Verlauf der Molmasse $M_p$ (unten) .....	- 91 -

Abbildung 72: Molmassenverteilung von PMMA (polymerisiert mit Makroinitiator, Verdünnung 1:10) in Abhängigkeit der Zeit (oben) und zeitlicher Verlauf der Molmasse $M_p$ (unten).....	- 92 -
Abbildung 73: Titrationskurve des K-Hectorits mit 0,001 wt%-iger wässriger Lösung des oligomeren, polykationischen Modifikators .....	- 94 -
Abbildung 74: IR-Spektren des M-Hectorits (rot) und der beiden Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau) .....	- 96 -
Abbildung 75: IR-Spektren der Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau) nach Behandlung mit LiBr (jeweils gestrichelt) und mit ethanolischer KOH (jeweils durchgezogen) .....	- 97 -
Abbildung 76: TGA-Spektren der Hybridfüllstoffe (ohne Sacrificial-Initiator: schwarz, mit Sacrificial-Initiator: grau, hier deckungsgleich) und des reinen PMMA (rot) .....	- 98 -

### **9.1.3 Publikationsliste**

#### **9.1.3.1 Publikationen**

Ziadeh, M.; Chwalka, B.; Kalo, H.; Schütz, M.R.; Breu, J.; A simple approach for producing high aspect ratio fluorohectorite nanoplatelets utilizing a stirred media mill (ball mill); Clay Miner., 2012, 47, 341-353

#### **9.1.3.2 Posterbeiträge**

Möller, M.W.; Chwalka, B.; Breu, J.; A new approach towards clay based Fillers: Tailored Layered-Silicate Nanoplatelets by Switching the Intercrystalline Reactivity. BPS – Bayreuther Polymer Symposium, Bayreuth, 2009

## **(Eidesstattliche) Versicherungen und Erklärungen:**

### **§ 5 Nr. 4 PromO**

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

### **§ 8 S. 2 Nr. 5 PromO**

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

### **§ 8 S. 2 Nr. 7 PromO**

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

### **§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO**

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

### **§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO**

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. -vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Rohrbach, den 2. Mai 2015

---

Bettina C. Chwalka