
MASSGESCHNEIDERTE
SCHICHTSILICATE FÜR
MATERIALWISSENSCHAFTLICHE
ANWENDUNGEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES EINES

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.)

IM FACH CHEMIE

DER FAKULTÄT FÜR BIOLOGIE, CHEMIE UND GEOWISSENSCHAFTEN

DER UNIVERSITÄT BAYREUTH

VORGELEGT VON

MICHAEL W. MÖLLER

GEBOREN IN STRAUBING, NIEDERBAYERN

BAYREUTH, 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis Mai 2010 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I (AC I) an der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

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

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stephan Clemens

Dissertation eingereicht am: 25. Mai 2010

Wissenschaftliches Kolloquium: 21. Oktober 2010

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Erstgutachter)

Prof. Dr. Volker Altstädt (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Rainer Schobert (Vorsitz)

Prof. Dr. Georg Papastavrou

„In der **Theorie** gibt es keinen Unterschied zwischen Theorie und Praxis.

In der **Praxis** schon.“

Lawrence Peter Berra

In Memoriam Sarah

1984-2007

Inhalt

Abkürzungen.....	viii
1. Summary.....	1
2. Zusammenfassung.....	3
3. Einführung.....	5
3.1. Was macht Schichtsilicate so interessant?.....	5
3.1.1. Struktureller Aufbau.....	6
3.1.2. Chemisches Verhalten von Schichtsilicaten.....	7
3.1.3. Kolloidchemische Aspekte.....	10
3.1.4. Kategorisierung von Schichtsilicaten.....	13
3.1.5. Synthetische Schichtsilicate.....	15
3.2. Kompositmaterialien im Kontext der Werkstoffe.....	16
3.3. Grundlagen der Diffusion und Barriere.....	19
3.3.1. Transportprozesse in Polymeren und Strategien zu deren Unterbindung.....	19
3.3.2. Barriere von Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen.....	24
3.3.3. Messung der Sauerstofftransmission an Filmen.....	27
3.4. Problemstellung.....	29
4. Synopsis.....	31
4.1. Glimmerähnliche Nanoplättchen.....	32
4.2. Rectorit-Synthese.....	35
4.3. Barriere von Schichtsilicatfilmen.....	37
4.4. Barriere von UV-härtenden Polymer-Schichtsilicat Nanokompositen.....	40
5. Quellen.....	43
6. Ergebnisse.....	49
6.1. Eine einfache und skalierbare Synthese von Rectorit.....	49
6.1.1. Facile, Scalable Synthesis of Rectorites.....	51
6.1.2. Supporting Information.....	61
6.2. Massgeschneiderte steife und glimmerähnliche Nanoplättchen.....	63
6.2.1. Tailoring Stiff, Mica-like Nanoplatelets.....	65

6.2.2.	Supporting Information.....	73
6.3.	Barriereigenschaften von Schichtsilicaten mit ultrahohen Aspektverhältnissen	77
6.3.1.	Barrier Properties of a Synthetic Clay with Kilo-Aspect Ratio	78
6.3.2.	Supporting Information.....	92
6.4.	Eine UV-härtbare, flexible Nanokompositbeschichtung mit ausserordentlicher Sauerstoffbarriere	101
6.4.1.	UV-Cured, Flexible and Transparent Nanocomposite with Outstanding Oxygen Barrier	102
6.4.2.	Supporting Information.....	113
7.	Publikationsliste.....	116
7.1.	Publikationen.....	116
7.2.	Patente.....	117
7.3.	Posterbeiträge	117
7.4.	Presse	117
8.	Danksagung / Acknowledgements	118
9.	Erklärung des Verfassers.....	121

ABKÜRZUNGEN

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie (atom absorption spectroscopy)
AFM	Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy)
atm	physikalische Atmosphäre (1 atm = 1,0133 bar)
CEC	Kationenaustauschkapazität (cation exchange capacity)
E_{hyd}	Hydrationsenthalpie
EtOAc	Ethylacetat
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol Copolymer
f	Volumenanteil (vol. %)
h	Höhe (eines Taktoids)
Hec	Hectorit
J	Masse-/ Teilchenfluss
L	Länge (eines Taktoids)
l	Filmdicke
LS	Schichtsilicat
MMA	Methylmethacrylat
MMT	Montmorillonit
OS	Oktaederschicht
P	Permeabilität
PC	Polycarbonat
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLSN	Polymer-Schichtsilicat Nanokomposit (polymer layered silicate nanocomposite)
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PSD	Partikelgrößenverteilung (particle size distribution)
PVAC	Polyvinylacetat
PXRD	Puverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
SLS	Statische Lichtstreuung (static light scattering)
STP	Normaldruck (standard pressure)
T	Transmission
THF	Tetrahydrofuran
tren	Tris(2-aminoethyl)amin
trien	Triethylentetramin
TS	Tetraederschicht
WL	Hydratstufe (water layers)
x	Schichtladung (pro normierter Formeleinheit $\langle \text{Si}_4 \rangle$)
ZS	Zwischenschicht
α	Aspektverhältnis
ϕ	Volumenbruch

1. SUMMARY

This work was performed in cooperation with Bayer MaterialScience AG.

The successful preparation of flexible and transparent gas-barrier coatings with outstanding properties, based on synthetic hectorites, is described within this thesis.

Several layered silicates and different concepts of modifying filler particles were tested during the development of a polymer layered silicate nanocomposite for gas-barrier applications. The primary target was the preparation of high-aspect-ratio lamellar fillers to reduce gas-permeability of polymeric matrices. In cooperation with M. Sc. *Hussein Kalo*, who was responsible for the melt synthesis of the hectorite-type clays used in this study, a Na-hectorite ($\text{Na}_{0.5}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$) and a Li-hectorite ($\text{Li}_{0.8}[\text{Mg}_{2.2}\text{Li}_{0.8}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$) were prepared and optimized for further experiments. Both materials' distinguishing features are high degrees of purity and homogeneity among an outstanding particle size in the μm -range and advantageous chemical behavior like an adjustable intracrystalline reactivity and colloidal chemistry.

A waterborne process using the Na-hectorite was introduced allowing for both, tailored exfoliation and adjustment of the tactoids' stiffness. Cation exchange reactions using cations with a high enthalpy of hydration reduce the interlamellar attractive forces, and hence improve the exfoliation efficiency. Vice versa, another exchange step –using potassium ions with a low enthalpy of hydration– increases the rigidity and renders the platelets mica-like. The resulting nanoparticles exhibit not only superior mechanical properties compared to conventional organoclays but also an economic advantage. The compatibilization of the interphase can be performed with a fractional amount of amphiphilic cations. These mica-like particles represent a compromise in respect to their aspect ratio on the one hand, and mechanical features like stiffness on the other hand.

The ion exchange reactions performed in this process attracted special interest, since some interesting phenomena were observed. When treating Na-hectorite with KCl-solutions, regular interstratifications appeared. The mechanism of the formation of regularly alternating mixed-layer structures has been discussed controversially in literature for several years. Due to the exceptional purity and of the homogeneity of the clay used in this study, this mechanism could be elucidated –based on experimental data– for the first time. The combination of independent techniques assembled to conclusive evidence: driving force for the formation of a regular interstratification is the difference in

cation-selectivity, which promotes alternating cation densities in the interlayer space, to achieve the thermodynamic minimum of a mixed cationic system.

In the course of the optimization of the barrier-composites, another layered silicate –namely Li-hectorite– was introduced. The extremely good swelling behavior and the coarse-grained tactoids easily yield aspect ratios over 1000, thus this clay-precursor is predestined for the application in efficient barrier-composites. At first the native barrier properties of binderless Li-hectorite films were measured, later this material was transformed into a flexible and transparent polyurethane-based nanocomposite with outstanding barrier properties. For instance, the oxygen-permeability of a polypropylene foil was reduced to a level of less than 0.05% by coatings with a 7 μm thick nanocomposite film.

This work is written in the style of a cumulative thesis. All results are described in detail within the attached publications.

2. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist in Kooperation mit der Firma Bayer MaterialScience AG entstanden.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, flexible und transparente Beschichtungen mit absolut herausragenden Barriereigenschaften auf Basis synthetischer Schichtsilicate herzustellen.

Während der Entwicklung eines Polymer-Schichtsilicat Nanokomposites wurden unterschiedliche Schichtsilicate sowie mehrere Konzepte der Partikelmodifikation getestet. Primäres Ziel war es, Plättchen mit hohen Aspektverhältnissen zu erzeugen, welche in Nanokompositen die Durchlässigkeit für Gase etc. verringern sollten. In enger Zusammenarbeit mit M. Sc. Hussein Kalo, der für die Schmelzsynthese der verwendeten Schichtsilicate des Hectorit-Typs verantwortlich war, wurden ein Na-Hectorit ($\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]<\text{Si}_4>\text{O}_{10}\text{F}_2$) und ein Li-Hectorit ($\text{Li}_{0,8}[\text{Mg}_{2,2}\text{Li}_{0,8}]<\text{Si}_4>\text{O}_{10}\text{F}_2$) für die weiteren Experimente optimiert. Diese beiden Schichtsilicate weisen neben einer hohen Reinheit und Homogenität überragende Partikelgrößen im μm -Bereich und vorteilhafte chemische Eigenschaften wie beispielsweise eine genau steuerbare intrakristalline Reaktivität und Kolloidchemie auf.

Basierend auf dem genannten Na-Hectorit konnte ein nasschemischer Prozess weiterentwickelt werden, der sowohl eine maßgeschneiderte Exfolierung der Schichtsilicattaktoide als auch das gezielte Einstellen deren Steifigkeit ermöglicht. Durch Kationenaustausch mit Ionen hoher Hydrationsenthalpie lassen sich die Kohäsionskräfte innerhalb eines Taktoides stark verringern und so die Exfolierungseffizienz deutlich steigern. Im Gegenzug erhöht ein Austausch mit Kaliumionen (geringe Hydrationsenthalpie) die Steifigkeit der Taktoide und überführt sie somit in glimmerähnliche Plättchen. Neben den offensichtlichen mechanischen Verbesserungen bringt solch ein Prozess auch ökonomische Vorteile mit sich: Eine nachfolgende Grenzflächenkompatibilisierung kann mit einem Bruchteil der sonst nötigen Menge an amphiphilen Kationen durchgeführt werden. Diese glimmerähnlichen Partikel stellen einen optimalen Kompromiss hinsichtlich Aspektverhältnis und Steifigkeit dar.

Die Ionenaustauschreaktionen, die im Kern dieses Prozesses stehen, wurden im Detail untersucht. Unter speziellen Bedingungen des Kationenaustausches eines Na-Hectorites mit Kaliumionen bilden sich spontan geordnete Wechsellagerungen aus. Der jahrelang in der Literatur kontrovers diskutierte Mechanismus der Entstehung streng alternierender Abfolgen von quellfähigen und nicht-quellfähigen Schichten konnte aufgrund der hohen

Reinheit und Homogenität des verwendeten Hectorites zum ersten Mal anhand experimenteller Daten herausgearbeitet werden. Die Kombination verschiedener unabhängiger Analytikverfahren lieferte ein überzeugendes Gesamtbild: Die Triebkraft der Ausordnung in eine regelmäßige Wechsellagerung sind Selektivitätsunterschiede der verwendeten Kationen, was letztendlich zu einer alternierenden Kationendichte im Zwischenschichttraum als thermodynamisches Minimum führt.

Im Zuge der Optimierung der Kompositmaterialien für Barriereanwendungen wurde als weiteres Schichtsilicat –Li-Hectorit– verwendet. Die extrem gute Quellfähigkeit und die enormen Partikelgrößen dieses Hectorites führen mit geringem Aufwand zu Aspektverhältnissen von über 1000, wodurch dieses Material für die Verwendung in Hochbarriere-Kompositen prädestiniert ist. Zunächst wurde die natürliche Barriere von reinen Li-Hectorit Filmen gemessen. Im nächsten Schritt wurde dieser Füllstoff in eine Polymermatrix eingearbeitet, um einen transparenten und flexiblen Hochbarriere-Komposit herzustellen. So reduzierte beispielsweise eine 7 µm-dicke Nanokomposit-Beschichtung auf Polyurethanbasis die Sauerstoffdurchlässigkeit einer Polypropylenfolie auf ein Niveau von 0,05%.

Bei dieser Arbeit handelt es sich um eine kumulative Dissertation. Die Ergebnisse werden daher thematisch sortiert und detailliert in den anhängenden Publikationen beschrieben.

3. EINFÜHRUNG

3.1. WAS MACHT SCHICHTSILICATE SO INTERESSANT?

Schichtsilicate (LS) gehören zu den ältesten Werkstoffen der Menschheit. Die Plastizität feuchter und die Festigkeit trockener, tonhaltiger Erde wurde bereits in der frühen *Jomon*-Epoche (10.000 B.C.) in Japan für Töpferwaren genutzt.¹ In der Folgezeit wurde die Verarbeitung von LS optimiert und neuen Anforderungen angepasst. Im Rahmen dieser Materialevolution wurden z.B. in der Hochkultur des alten Ägyptens die ersten faserverstärkten Schichtsilicatcomposite verwendet: Feuchtes Stroh wurde hierzu in Lehm eingemischt, woraus nach Trocknung feste Ziegelmaterialien entstanden. Chemisch betrachtet liegt hier eine anorganische Matrix vor, welche durch die cellulosehaltigen Strohfasern druckstabil wird.

LS besitzen die Fähigkeit Wasser sowie diverse Ionen oder Moleküle aufzunehmen und zu speichern. Dies ist eine Eigenschaft welche über die Fruchtbarkeit von Böden, die Eignung von Deponien und Endlagern oder die Nutzung als Heilmittel entscheidet und nicht zuletzt wird auch über eine Beteiligung von LS an der Entstehung des Lebens²⁻⁴ spekuliert.⁵ Aufgrund ihres plättchenartigen Habitus und intrinsisch ionischem Charakter treten in Dispersion oftmals komplexere rheologische Phänomene wie Thixotropie auf, wodurch sich viele Anwendungsfelder ergeben.^a Adsorbentien auf LS-Basis (theoretisch sind Oberflächen von 600-800 m²/g möglich) bieten sich unter anderem als Substrate in der heterogenen Katalyse, ungiftige Bleichmittel in der Lebensmittelchemie, chemikalienresistente Verpackungsmaterialien oder als so etwas triviales wie Katzenstreu an.⁶ In **Kapitel 3.1.2** werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von LS detaillierter erklärt.

Neben dem Eigenschaftsspektrum ist der große Vorteil von natürlichen LS deren Verfügbarkeit und der günstige Preis^b. Weltweit gibt es viele Lagerstätten, in denen im Tagebau Ton mit hohem Schichtsilicatanteil gewonnen wird und nach diversen Aufreinigungsschritten (sieben, waschen, klassieren, etc.) mehr oder minder rein erhalten wird. Ein Beispiel hierfür ist der Ton „Bentonit“ der aufgrund seiner Hauptkomponente

^a Verwendung von thixotropen LS: Schlitzwandbau oder Bohrlochspülungen, rheologische Additive für Farben und Lacke, sowie Gelatoren für Kosmetika oder haushaltschemische Produkte.

^b 1600 US\$ pro Tonne. Angabe für 2001 entnommen aus Ref.¹.

–dem Schichtsilicat „Montmorillonit“ (MMT)– u.a. in der bayrischen Region um Mainburg-Moosburg-Landshut^a abgebaut wird.

Ein grundsätzliches Problem natürlicher LS ist ein immer vorhandener Gehalt an Verunreinigungen (häufig Quarz oder schwerlösliche Metalloxide und -hydroxide) sowie Inhomogenitäten der Stöchiometrie bzw. der Ladungsverteilung und ungeeignete Partikelgrößen.⁸ Durch gezielte Synthese unter kontrollierten Laborbedingungen hat man jedoch die Möglichkeit LS anwendungsbezogen zu entwickeln und zu optimieren.⁹ Moderne Präparationsmethoden wie die Schmelzsynthese von Fluorohectoriten¹⁰ erlauben außerdem die energie- und materialeffiziente Darstellung größerer Mengen mit hoher Reinheit, wodurch die Materialkosten durchaus mit aufwändig veredelten, natürlichen Schichtsilicaten konkurrieren können. Am Lehrstuhl von Prof. *Breu* können so z.B. Hectorite im kg-Maßstab produziert werden; die Kosten für die Grundchemikalien liegen hier ca. bei 18 € pro kg (zzgl. Personal- und Energiekosten). Im Vergleich hierzu kostet ein speziell vorbehandelter, hochgradig exfolierter Vermiculit der Firma *Grace W.R. & Co.* (Typ *Microlite™ 963*) zwischen 47-79 € pro kg.^b

3.1.1. STRUKTURELLER AUFBAU

Der Terminus „Ton“ (im Englischen: clay) wird je nach Fachgebiet unterschiedlich definiert. Im Allgemeinen versteht man darunter fein- bis feinstkörnige, unverfestigte Sedimentgesteine, welche eine wesentliche Menge an Tonmineralen enthalten.¹¹ Tonminerale bzw. Schichtsilicate^c sind plättchenartige Minerale, die sich durch ihren schichtartigen Aufbau auszeichnen (**Abbildung 1**). Taktoide –also die individuellen Plättchen– setzen sich aus parallel gestapelten Silicatlamellen (Höhe ca. 9,6 Å) zusammen. Diese wiederum bestehen aus einem Drei-Lagen-Aufbau einer mittigen Oktaederschicht (OS, oktaedrisch koordinierte Kationen, z.B. Mg²⁺, Al³⁺, Fe^{3+,2+}) und zwei Tetraederschichten (TS, tetraedrisch koordinierte Kationen, z.B. Si⁴⁺, Al³⁺, Fe³⁺), welche über gemeinsame Anionenebenen verknüpft sind. Durch isomorphe Substitution unterschiedlich valenter Kationen (z.B. Mg²⁺ gegen Li⁺) entsteht bei einer vorgegebenen Ladung des Anionengerüsts (22 negative Ladungen pro Formeleinheit) eine negative Überschussladung. Die Ladungsneutralität dieser polyanionischen Lamellen wird durch mobile Kationen in der Zwischenschicht (Zwischenschichtkationen) gewährleistet. Die

^a Dieses Vorkommen ist das größte und wirtschaftlich wichtigste in ganz Deutschland. Die Entstehung der Lagerstätte ist auf vulkanische Aktivitäten bzw. den Meteoriteneinschlag im Nördlinger Ries rückzuführen.

^b Der Preis ist bezogen auf den reinen Feststoff. *Microlite™ 963* wird in wässriger Dispersion mit 7,5 Gew.% angeboten. Basis ist die Preisliste vom 1. Januar 2007. Abgabemenge im kg-Maßstab.

^c Sofern es nicht explizit erwähnt wird, bezieht sich im Weiteren der Begriff Schichtsilicate nur auf 2:1-Schichtsilicate.

Verteilungsdichte und Art dieser Zwischenschichtkationen, die vor allem den Schichtabstand bestimmt, hat wesentlichen Einfluss auf die interlamellare Wechselwirkung bzw. die Kohäsion und somit die makroskopischen Eigenschaften.^{12,13} Voluminöse organische Kationen schwächen beispielsweise die Kohäsion der Lamellen, indem sie den Schichtabstand vergrößern. Rechnungen haben dies vor allem bei den materialwissenschaftlich relevanten „Organoclays“^a bestätigt.^{14,15} Bis auf wenige Ausnahmen ist bei LS die kristalline Ordnung entlang der Stapelachse so schlecht, dass man auch von 2D-kristallinen Materialien spricht. Durch Stapelfehler (Rotation und Translation der Lamellen) bleiben zwar die Schichtabstände gleich, jedoch geht die 3-dimensionale Phasenbeziehung weitgehend verloren.¹⁶

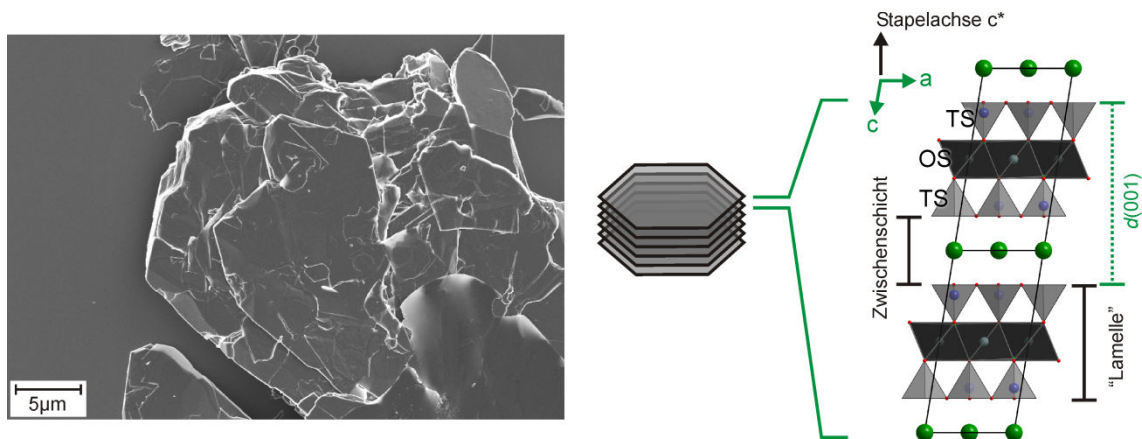


Abbildung 1. REM-Aufnahme eines typischen Na-Fluorhectorites (**links**) und die allgemeine Struktur eines Schichtsilicats (**rechts**, Kristallstruktur eines Cs-Hectorites¹⁷ mit Sicht entlang der b-Achse). Ein Taktoid besteht aus übereinander gestapelten Silicatlamellen, welche durch Kationen in der Zwischenschicht relativ zueinander fixiert werden. c^* entspricht der Stapelachse.

3.1.2. CHEMISCHES VERHALTEN VON SCHICHTSILICATEN

Die Chemie von LS kann man grob in die Chemie deren Flächen und deren Kanten unterteilen. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, lassen sich LS als polyanionische Lamellen bezeichnen. Die ionischen Bindungsverhältnisse, insbesondere der Flächen, erklären die ausgesprochene Hydrophilie der LS. Bei quellfähigen Materialien lassen sich die Zwischenschichtkationen in einer Austauschreaktion gegen andere Kationen ersetzen. Das Maß hierfür ist die Kationenaustauschkapazität (CEC, cation exchange capacity) in der Einheit mval/100g bzw. mmol/100g.

^a Organoclays sind organophilisierte Schichtsilicate, welche durch vollständige Interkalation mit Alkylammoniumionen erhalten werden. Organoclays lassen sich in verschiedenen Zusammensetzungen von unterschiedlichen Herstellern beziehen (z.B. Rockwood/Southern Clay Products, Nanocor oder Elementis Specialities)

Für die makroskopischen Eigenschaften von besonderer Relevanz ist das Aspektverhältnis α der Taktoide, welches sich aus dem Quotienten der Länge L und der Höhe h errechnet.

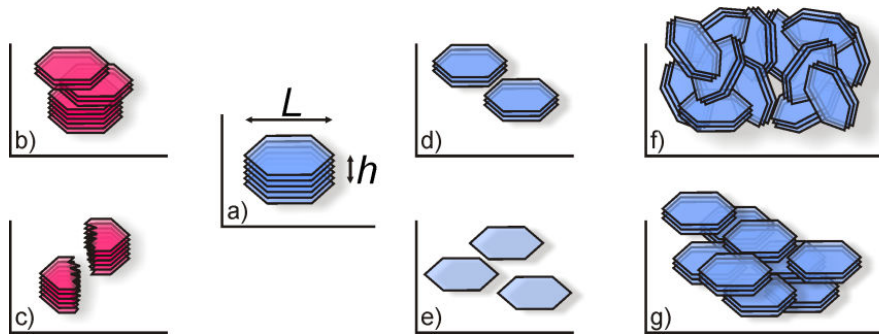


Abbildung 2 Das Aspektverhältnis eines Schichtsilicattaktoides (a) ist gegeben durch den Quotienten aus dessen Länge L und der Höhe h . Das Aspektverhältnis verschlechtert sich durch Anlagerung mehrerer Primärtaktoide zu einem Pseudotaktoid (b) oder durch den Bruch des Taktoides (c). Im Gegensatz dazu vergrößert sich das Aspektverhältnis durch Exfolierung (d), also die Spaltung eines Taktoides in dünnere Taktoide. Das maximale Aspektverhältnis wird durch Delaminierung erhalten (e), die Spaltung in die einzelnen Silicatlamellen. Dominieren Kante-Fläche Wechselwirkungen erhält man bei einer eventuellen Aggregation in Suspension poröse Kartenhausstrukturen (f), bei Fläche-Fläche Wechselwirkungen erhält man lamellare Aggregate (g; Bänderstruktur).

Durch diverse Arbeitsschritte kann α erhöht oder gesenkt werden, wie in **Abbildung 2** verdeutlicht wird. Gerade im Hinblick auf die materialwissenschaftliche Verwertung von LS spielen Exfolierung und Delaminierung^a eine übergeordnete Rolle. Diese Schritte reduzieren die Höhe h eines Schichtsilicatplättchens, indem aufgrund der stark anisotropen Bindungsverhältnisse eine selektive Spaltung senkrecht zur Stapelachse c^* erfolgt. Treibt man diese Spaltung zum Maximum, erhält man einzelne Silicatlamellen mit einer Höhe von etwa 9,6 Å. Je nach der lateralen Abmessung L der Taktoide vor der Spaltung lassen sich somit Aspektverhältnisse im Bereich von 10 bis zu mehreren tausend realisieren. Durch Exfolierung und Delaminierung werden aus inneren Oberflächen (Zwischenschichtträume) zusätzliche äußere Oberflächen, wodurch einerseits die Ladungsdichte (Ladung pro Fläche) halbiert und andererseits die Zugänglichkeit z.B. für adsorbierende Moleküle erhöht wird (**Abbildung 3**). Äußere Oberflächen sind für die kolloidchemischen Eigenschaften von LS verantwortlich, somit ist klar, dass durch Veränderung der Partikelabmessungen sich auch die Eigenschaften von LS in Suspensionen steuern lassen.

^a In der Literatur wird Exfolierung häufig missbräuchlich für Delaminierung verwendet. Exfolierung beschreibt jedoch die Spaltung von dicken Taktoiden in dünnere Taktoide. Delaminierung beschreibt die vollständige Spaltung von Taktoiden in die singulären Lamellen. Zur Begriffsklärung sei auf *Lagaly* und *Gardolinsky* verwiesen.²

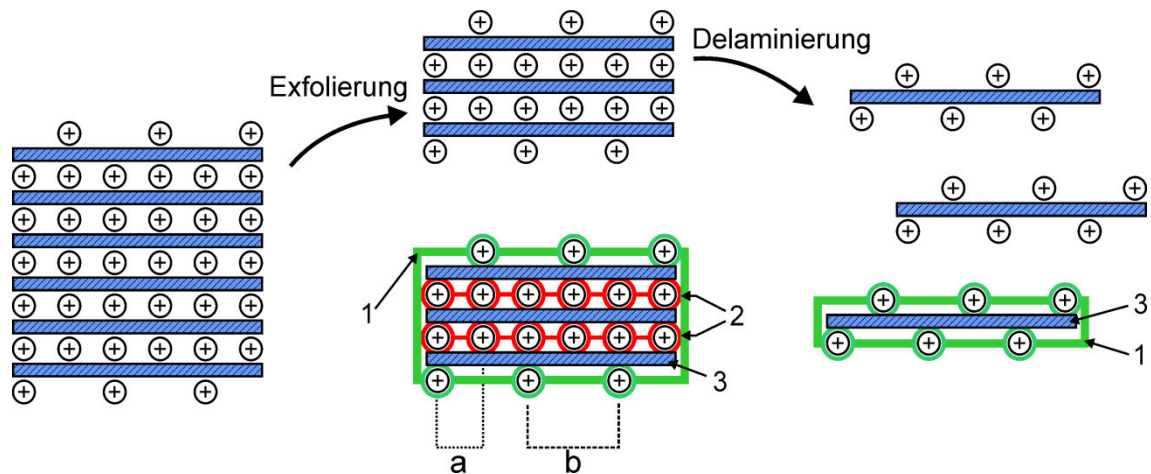


Abbildung 3. 2-Dimensionales Schema zur Spaltung eines Taktoides (links, bestehend aus einer Stapelfolge von anionischen Silicatlamellen und Kationen). Exfolierung erzeugt dünnere Taktoide, wobei die innere Oberfläche (**2, rot**) bzw. der Zwischenschichtraum abnimmt und die äußere Oberfläche (**1, grün**) zunimmt. Delaminierung setzt die einzelnen Silicatlamellen (**3**) frei, wobei keine Zwischenschichträume mehr vorhanden sind und nur noch äußere Oberflächen vorliegen. Die Ladungsdichte (=durchschnittliche Anzahl von Ladungen pro Fläche, hier als Abstand der Kationen dargestellt) im Zwischenschichtraum (**a**) ist hierbei doppelt so hoch wie die Ladungsdichte der äußeren Basalflächen (**b**).

Der Parameter L ist eine Größe die hauptsächlich durch die Synthese-/ Geneseparameter des jeweiligen LS vorgegeben ist und über weite Bereiche variieren kann (siehe auch **Kapitel 3.1.5**). *Ebina et al.* haben beispielsweise gezeigt, dass durch hydrothermale Nachbehandlung eines synthetischen Smectites bei 400°C (mehrere Heiz-Abkühlzyklen von jeweils 18h Dauer) *Ostwaldreifung* einsetzt und L um einen Faktor von bis zu 300 erhöht werden kann.¹⁹ Solche aufwändigen Prozessschritte sind allerdings für die Herstellung größerer LS-Mengen nicht praktikabel.

Die Kanten der LS lassen sich pH-abhängig auf- oder umladen, wobei die Basizität der Oktaederkationen eine wichtige Rolle spielt. Die Kanten der Tetraederschicht weisen im sauren Milieu Silanolgruppen auf, die ebenfalls für chemische Modifikation (Silanolchemie) zugänglich sind.²⁰ Aufgrund der geringen Mobilität solch partikelgebundener Silanolgruppen im Vergleich zu molekularen Silanolen ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch geringer. Die Kontrolle über den Charakter der Kanten bzw. deren Ladung ist vor allem bei LS mit kleinen lateralen Abmessungen relevant, da das Verhältnis von Kantenflächen zu Basalflächen mit steigendem L abnimmt, wie man der Abschätzung in **Abbildung 4** entnehmen kann.

Hydrothermal hergestellte Hectorite (z.B. Laponite) oder natürliche Hectorite weisen Partikelgrößen im Bereich 20 - 50 nm auf, was einem Anteil von Si-Atomen an den Plättchenkanten von bis zu 10 % entspricht. Im Gegensatz dazu besitzen schmelzsynthetische Hectorite (z.B. Fluorohectorite¹⁰) Partikelgrößen im Bereich

mehrerer μm , wodurch der Anteil an kantenständigen Si-Atomen deutlich unter 1 ‰ liegt. Hinsichtlich einer effizienten Anbindung von LS an polymere Matrizes wird aus diesen Daten klar, dass abhängig von der Partikelgröße unterschiedliche Modifikationsstrategien zum Einsatz kommen müssen. Insbesondere heißt dies für die grobkörnigen Fluorohectorite eine Fokussierung auf die Basalflächen, während man die Kanten weitgehend vernachlässigen darf.

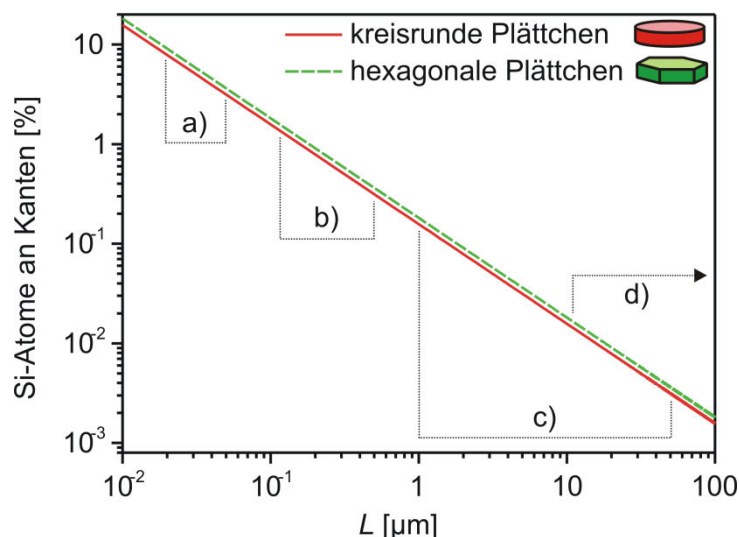


Abbildung 4. Relativer Anteil von Si-Atomen an Taktoid-Kanten zur gesamten Anzahl von Si-Atomen in kreisrunden und hexagonalen Schichtsilicatplättchen in Abhängigkeit der Plättchengröße (Länge L). Markierte Bereiche **a-d**) stellen typische Abmessungen L von unterschiedlichen LS dar: Hectorite aus hydrothermale Ursprung (**a**), natürliche Montmorillonite (**b**), Hectorite aus homogener Schmelzsynthese (**c**) und Glimmer (**d**). Annahmen für die Berechnung sind ein mittlerer Si-Si-Abstand an den Kanten von $3,0298 \text{ \AA}$ und die Basalfläche einer Elementarzelle von $5,2401 \times 9,0942 \text{ \AA}$.¹⁷

3.1.3. KOLLOIDCHEMISCHE ASPEKTE

Die Summe der möglichen permanenten und variablen ionischen Wechselwirkungen^a der äußeren Oberflächen trägt zu einer interessanten Kolloidchemie wässriger LS-Suspensionen bei. Über pH Werte und Elektrolytkonzentrationen lassen sich unterschiedliche Aggregationszustände (Bänderstruktur, Kartenhausstruktur, **Abbildung 2**), sowie die Dispersionsstabilität einfach einstellen.

Kolloidchemisch gesehen gelten LS vereinfacht als anionische Lamellen an denen Gegenionen adsorbiert sind.²¹ Gemäß dem Sternschen Modell sinkt die Gegenionenkonzentration mit der Entfernung zur Lamelle, wie in **Abbildung 5** verdeutlicht ist. Innerhalb der Helmholtzschen Doppelschicht fällt das Potential linear ab, da hierbei eine fest adsorbierte Ionenschicht vorliegt. In der darauf folgenden diffusen

^a Permanent anionische Ladung der Basalflächen und pH abhängige Kantenladungen.

Schicht (nach *Gouy-Chapman*) fällt das Potential exponentiell gegen null ab. Bewegt sich nun die Silicatlamelle (z.B. durch Diffusion), so wird ein Teil der äußeren Ionenwolke abgeschert, wodurch ein Potential, das sogenannte Zetapotential (ζ -Potential) entsteht.²²

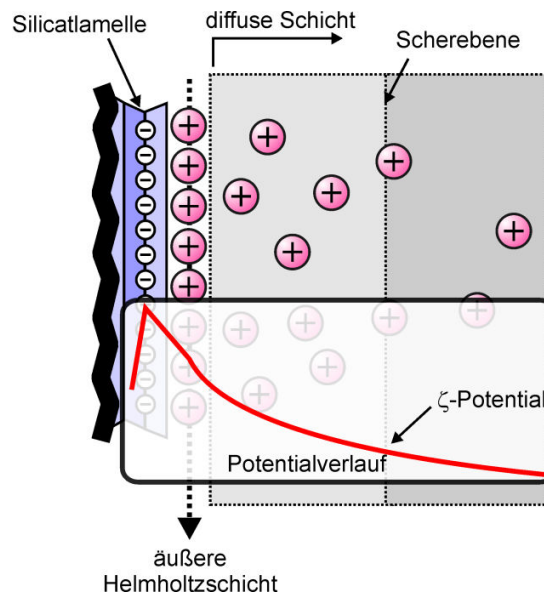


Abbildung 5. Schichtenmodell einer anionischen Silicatlamelle und ihrer Elektrolytschicht. Das sogenannte *Sternsche-Modell* kombiniert die Modelle der *Helmholtzschichten-* (starre Doppelschicht) und der *Gouy-Chapmanschen* (diffusen Doppelschicht) Doppelschichten. Der Potentialverlauf verläuft innerhalb der *Helmholtzschicht* linear, danach fällt er in der diffusen Doppelschicht exponentiell ab. In diesem Beispiel wird angenommen, dass die Lamelle diffundiert, wodurch an der Scherebene die diffuse Schicht teilweise abreißt. Das entstehende Potential wird als ζ -Potential bezeichnet.²²

Überträgt man dieses Modell auf zwei oder mehrere Partikel, so lassen sich Interpartikel-Wechselwirkungen aufstellen. Für die Beschreibung LS-basierter kolloidaler Suspensionen gibt es eine Vielzahl von Arbeiten, die auf der DLVO-Theorie^a beruhen.²³⁻²⁵ In **Abbildung 6a** wird schematisch die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Partikeln abstandsabhängig in attraktive (van der Waals-Anziehung) und repulsive Beiträge (elektrostatische Abstoßung) aufgeschlüsselt. Gerade die elektrostatische Komponente hängt stark von Elektrolytkonzentration und -spezies (Valenz) ab, wodurch sich die Gesamtwechselwirkung steuern lässt (**Abbildung 6b**).

^a DLVO: benannt nach *Derjaguin* und *Landau* (beide russische Physiker), sowie *Verwey* und *Overbeek* (beide niederländische Kolloidchemiker).

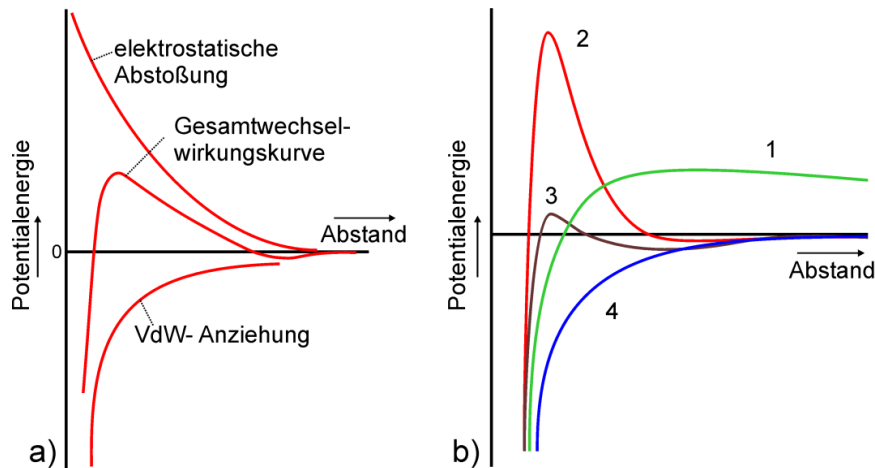


Abbildung 6. Interpartikuläre kolloidale Wechselwirkung nach der DLVO-Theorie.¹¹ Zusammensetzung der Gesamtwechselwirkung aus attraktiven und repulsiven Beiträgen (a) in Abhängigkeit des Interpartikelabstandes. Schematischer Verlauf von Gesamtwechselwirkungskurven in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration (b). Die Elektrolytkonzentration steigt hierbei von 1 (sehr niedrig) zu 4 (hoch) an.

Als mesoskopische, geladene Körper wechselwirken LS in wässrigen Dispersionen gut mit Elektrolyten und bilden unter geeigneten Bedingungen kolloidale Lösungen aus. Sie zeigen demzufolge auch typisches Verhalten kolloidaler Systeme, z.B. Flockung/Koagulation bei Variation des Elektrolythintergrundes. Wie schon bereits zuvor angemerkt, wird das Zetapotential von Schichtsilicatsuspensionen durch den Beitrag der Flächen dominiert (der wiederum abhängig vom Exfolierungsgrad ist) und ist daher im Regelfall stark negativ. Monovalente Zwischenschichtkationen^a (z.B. Na⁺, Li⁺) erleichtern die Ausbildung von stabilen kolloidalen Suspensionen, während mehrwertige Kationen im Regelfall zur Koagulation führen wie *Kjellander et al.* u.a. am Beispiel von Ca-Smectiten gezeigt hat.²⁶ Für eine detailliertere Übersicht über die Kolloidchemie von LS sei auf *Lagaly* verwiesen.^{11,27}

Die Ladungsdichte liegt bei LS relativ hoch, d.h. je nach Schichtladung liegt sie im Bereich von etwa 1-4 Ladungen pro nm² (ca. 1 Ladung pro nm² für x = 0,5 für außenliegende Basalflächen und bei dem Doppelten im Zwischenschichttraum). Diese hohen Ladungsdichten lassen sich im Gegenzug nur durch Gegenionen mit ebenfalls hoher Ladungsdichte absättigen. Komplexierte Metallionen oder sterisch anspruchsvolle organische Kationen stoßen hierbei schnell an das Besetzungslimit. Der für die photometrische CEC-Bestimmung verwendete Komplex [Cu(trien)]²⁺ besitzt beispielsweise einen Flächenbedarf von 0,83 nm² und wird aus diesem Grund nur für maximale Schichtladungen von ca. 0,6 empfohlen.²⁸

^a Der Begriff Zwischenschichtkation kann an dieser Stelle irritieren, da im Falle von Kolloiden eine externe Oberfläche vorliegt. Die Zwischenschichtkationen liegen somit nicht mehr zwischen zwei zueinander gehörigen Silicatlamellen sondern an der Oberfläche und bilden somit eine elektrische Doppelschicht aus.

Die Kationendichte und -spezies steuern direkt die Quellfähigkeit der LS, wobei sich ein kompetitives Gleichgewicht von attraktiven und repulsiven Kräften ausbildet. Coulombanziehung (zwischen Lamellen und Zwischenschichtkationen) sowie Van-der-Waals Wechselwirkungen wirken dabei der Quellung entgegen, wohingegen eine hohe Hydrationsenthalpie die Quellung unterstützt (**Abbildung 7**).

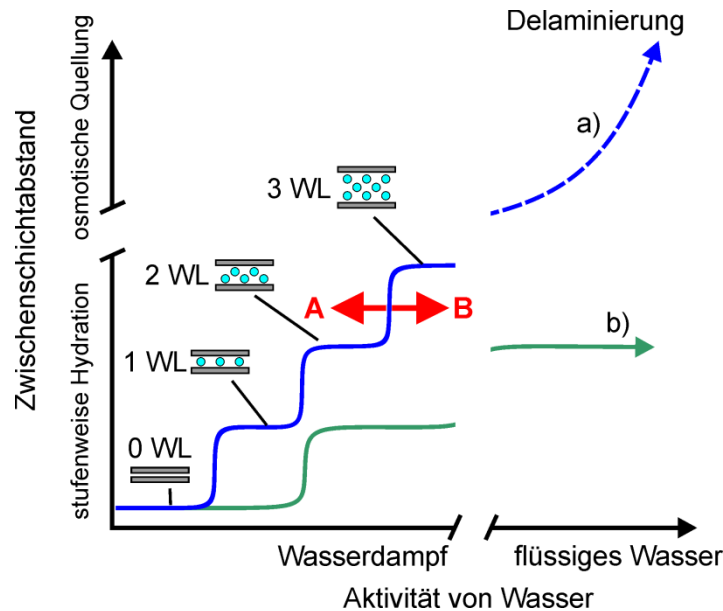


Abbildung 7. Schema zur Hydratation von LS. Die Lage, bzw. Verschiebung der Kurven (A/B) wird u.a. beeinträchtigt von der Schichtladung, Temperatur, Hydrationsenthalpie des Zwischenschichtkations (hier z.B. $|E_{\text{hyd}(a)}| > |E_{\text{hyd}(b)}|$). Delaminierung wird nur durch osmotische Quellung erreicht (a).²⁹ Reicht die Aktivität von Wasser für die osmotische Quellung nicht aus, stellt sich eine definierte Quellungsstufe ein (b). Delaminierung und Exfolierung finden in diesem Stadium nur durch Einbringung externer Kräfte statt. Die Abkürzung WL steht für „water layers“, also die Stufe der Hydratation.

Durch die geeignete Wahl von Schichtladung und Zwischenschichtkation lässt sich so z.B. der Quellungsgrad in Wasser beliebig einstellen, um entweder vollständige Delaminierung, hydratisierte Taktoide oder dehydratisierte Taktoide zu erhalten. Die Kontrolle über definierte Hydrationszustände erlaubt ein Schalten der Scherfestigkeit von Taktoiden. Im dehydratisierten (glimmerähnlichen Zustand) sind die Taktoide schubsteif und weisen hohe Biegemodule auf, in hydratisierten Zuständen sind die Taktoide schubweich und weisen geringere Biegemoduln auf (mehr dazu in **Kapitel 6.2**).

3.1.4. KATEGORISIERUNG VON SCHICHTSILICATEN

Um LS zu kategorisieren bieten sich unterschiedliche Kriterien an. Das einfachste davon wäre der Aufbau bzw. die Zusammensetzung und Art der Oktaederschicht (OS) und die Schichtladung (x). Die chemische Struktur enthält jedoch keine Information über

Partikelgröße oder Homogenität. Beides sind jedoch Parameter, welche die Eigenschaften von LS deutlich beeinflussen.

Tabelle 1. Konventionelle Kategorisierung der 2:1-Schichtsilicate anhand ihrer Schichtladung.¹¹

Schichtladung (x pro Si ₄ O ₁₀)	Gruppe	Oktaederschicht	Schichtsilicat (Auswahl)
x ~ 0	Talk-Pyrophyllit	trioktaedrisch	Talk
		dioktaedrisch	Pyrophyllit
0,2 < x < 0,6 ^{a)}	Smectite	trioktaedrisch	Hectorit, Saponit
		dioktaedrisch	Montmorillonit, Beidellit
0,6 < x < 0,9 ^{a)}	Vermiculite	trioktaedrisch	triokt. Vermiculit
		dioktaedrisch	diokt. Vermiculit
0,6 < x < 1,0 ^{b)}	flexible Glimmer	trioktaedrisch	Biotit, Phlogopit
		dioktaedrisch	Muskovit, Illit
1,8 < x < 2,0 ^{c)}	Sprödglimmer	trioktaedrisch	Clintonit
		dioktaedrisch	Margarit

a) Hydratisier- und austauschbare Zwischenschichtkationen.

b) Nicht hydratisierbare monovalente Kationen.

c) Nicht hydratisierbare divalente Kationen.

In **Tabelle 1** wird eine grobe Einteilung der 2:1-Schichtsilicate anhand ihrer Schichtladung getroffen. Smectite (quellfähige LS) sind dabei die wichtigste Obergruppe mit deren bereits erwähnten wichtigen Vertretern Montmorillonit und Hectorit. Bei diesen LS wird die anionische Schichtladung hauptsächlich durch isomorphe Substitution^a innerhalb der Oktaederschicht erzeugt, während im Gegensatz dazu bei Vermiculiten die Ladung hauptsächlich durch Substitution innerhalb der beiden Tetraederschichten generiert wird.

Das Anionengerüst O₁₀X₂ (wobei X: OH⁻ oder F⁻) gibt 22 negative Ladungen vor, die jedoch nur teilweise durch Kationen in der OS und der TS neutralisiert werden. Der Differenzbetrag der Ladung pro Formeleinheit wird als Schichtladung x bezeichnet und durch Einlagerung von Zwischenschichtkation ausgeglichen. Die Besetzung der Oktaederschicht ist ebenfalls ein Kriterium zur Klassifizierung von LS. In trioktaedrischen LS ist die OS überwiegend mit zweiwertigen Zentralkationen belegt, wodurch insgesamt jeder Oktaeder besetzt ist. In diesem Fall spricht man auch von einer brucitischen OS, die

^a Substitution von höhervalenten durch niedriger valente Kationen, z.B. M_x²⁺ → M_y⁺.

sich vom schichtartigen Mineral Brucit ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ableitet. Dioktaedrische OS entstehen bei einer unvollständigen Besetzung der Oktaeder (2/3 Belegung) ähnlich dem Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) durch überwiegend dreiwertige Zentralkationen.

Die Einteilung gemäß der Schichtladung und Quellfähigkeit ist hauptsächlich für natürliche LS gültig. Synthetische LS, wie die in dieser Arbeit verwendeten, können diese Grenzen deutlich verschieben. So konnte *Hussein Kalo* am *AK Breu* hoch-quellfähige Smectite synthetisieren, die mit einer Schichtladung von bis zu 1,0 im Bereich von Glimmern liegen.

3.1.5. SYNTHETISCHE SCHICHTSILICATE

Natürliche LS weisen aufgrund ihrer Entstehung unter unkontrollierten Bedingungen immer ein gewisses Maß an Verunreinigungen und Inhomogenitäten auf.³⁰ Oft treten neben dem gewünschten LS weitere mineralische Akzessorien wie z.B. Quarz oder eisenhaltige oxidische Verbindungen auf. Für die Verwendung in Kompositwerkstoffen sind solche Verunreinigungen im besten Falle unästhetisch (z.B. gelblich-braune Verfärbung bereits durch Spuren von Eisen), können aber auch reale Nachteile (z.B. Katalyse frühzeitiger thermischer Abbaureaktionen) mit sich bringen. Daneben ist man auf die natürliche Partikelgrößenverteilung des LS festgelegt, was gerade High-End Anwendungen stark limitiert.

Ein Ausweg der bereits früh bestritten wurde, ist die kontrollierte Synthese von LS im Labor.⁹ *Barrer* und *Jones* haben beispielsweise bereits 1970 eine Synthese von Fluorohectorit im geschlossenen Platintiegel publiziert.³¹ Durch die geschickte Wahl der Zusammensetzung und der Prozessparameter lassen sich im Labor LS mit unterschiedlichen Eigenschaften in hoher Reinheit eigens für die jeweilige Anwendung maßschneidern. Hydrothermale Synthesen nanoskaliger Hectorite als rheologische Additive und Adsorbentien werden schon seit mehreren Jahrzehnten^a im Großmaßstab durchgeführt. Die erhaltenen Hectorite weisen –wie die entsprechenden natürlich vorkommenden Hectorite– kleinste Partikel (L : 20-50 nm) auf, wodurch die Aspektverhältnisse dieser LS stark limitiert sind.³² Verbesserungen in der Partikelgröße wurden erst durch Hochtemperatursynthesen möglich. *Tateyama* et al.³³ hat ein quellfähiges Schichtsilicat durch die Umsetzung von Talk mit Natriumfluorosilicat

^a *Laporte Industries Ltd.* stellt beispielsweise seit 1985 Hectorite via hydrothermalen Synthesen in Widnes/UK her (Handelsname: *Laponite*).

(Na_2SiF_6) bei Temperaturen von 700-900°C erhalten^a. Dieser Reaktionsweg verläuft nicht über die homogene Schmelze, sondern über eine Festphasenreaktion. Aufgrund der damit verbundenen geringen Diffusionsraten und hohen Konzentrationsgradienten fällt ein nicht zu vernachlässigender Anteil von unreaktierten Edukten und Nebenphasen an. In der Patentoffenlegung JP11199222AA von *Masato* und *Kenichiro* wird die Schmelzsynthese eines quellfähigen Fluorotänioliths^b unter anderem aus binären Fluoriden und Talk beschrieben, der von der Firma *Topy Co. Ltd.* vertrieben wird. Die Partikelgrößen liegen hierbei nach Herstellerangaben in Größenordnungen von 10-50 μm .

Ob man sich für synthetische oder natürliche Schichtsilicate entscheidet, hängt letztendlich auch vom Preis ab. Im Falle synthetischer LS wird ein Gewinn an Partikelgröße oder Reinheit oft teuer erkaufte, da Kosten für Basischemikalien, Energiekosten der Synthese, sowie Material und Personalaufwand in die Gesamtkalkulation einfließen. Durch intelligente Syntheseplanung lassen sich aber deutliche Einsparungen erzielen, wie das Beispiel Na-Hectorit am Arbeitskreis *Breu* zeigt. Die Schmelzsynthese im geschlossenen Molybdäntiegel³⁴ lieferte noch ein Produkt zu etwa 10 € pro g. Im Zuge der Weiterentwicklung wurde die Synthese an ein offenes Tiegelsystem¹⁰ adaptiert und konnte so durch Verwendung kostengünstiger Edukte und einer energieeffizienten Prozessführung auf einen kg-Preis von etwa 18 € gesenkt werden (jeweils Angabe der reinen Materialkosten).

3.2. KOMPOSITMATERIALIEN IM KONTEXT DER WERKSTOFFE

Die Verwendung von Kompositmaterialien zieht sich wie ein roter Faden durch die Geschichte (**Abbildung 8**, Ref.³⁵). Die Kombination von Komponenten mit unterschiedlichen Eigenschaften zu einem festen Verbund hat zu bemerkenswerten Materialien geführt: Papier, Beton, Porzellan, glas- und carbonfaserverstärkte Kunststoffe, um nur einige Beispiele zu nennen. Durch die Compoundierung hat man Zugang zu neuen, besseren Materialeigenschaften (z.B. Härte, Bruchfestigkeit, Flexibilität, Barriere, Transparenz),³⁶ wodurch auch ökonomische Interessen (Gewichts- und Kostenreduktion etc.) bedient werden. Fortschritte in der Polymertechnologie haben sich insbesondere auch in Kompositwerkstoffen bemerkbar gemacht, da Polymere an sich optimale Matrixmaterialien darstellen. Die Verwendung von LS als Füllstoff wird schon seit Mitte des letzten Jahrhunderts erforscht³⁷ und hat durch die Nanotechnologie einen neuen Aufschwung erfahren.

^a Dieses Material wird unter dem Handelsnamen *Somasif (ME 100)* von *CO-OP Chemicals Ltd.*, Japan vertrieben.

^b Tánioithe sind hoch geladene trioktaedrische Schichtsilicate (Schichtladung von $x \sim 1$).

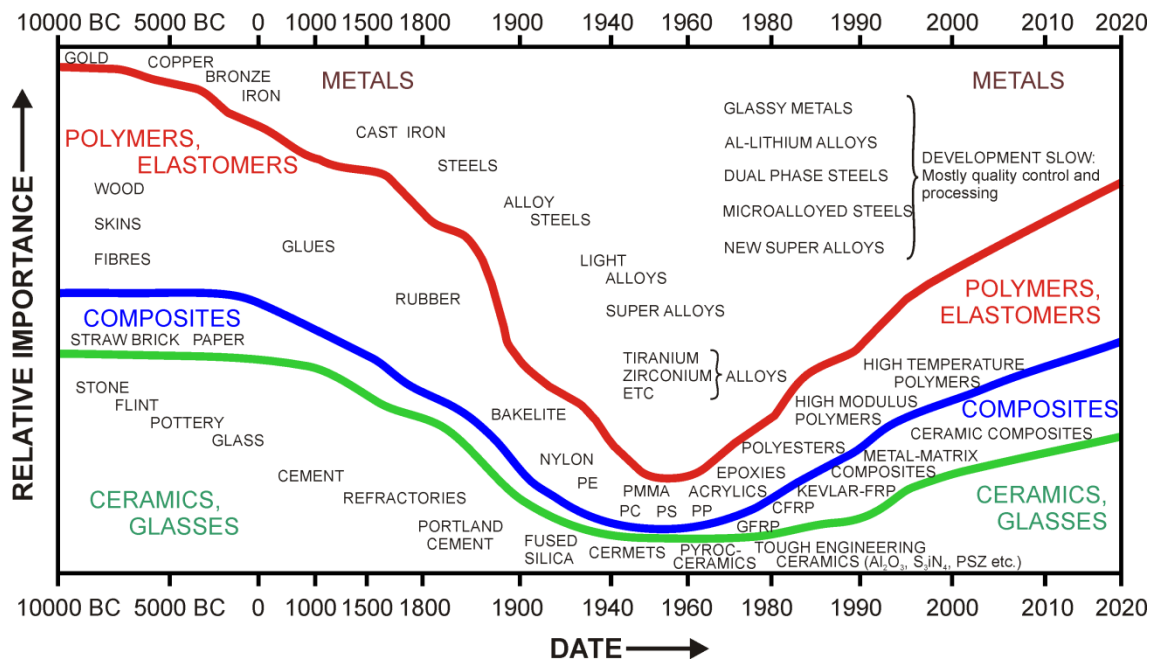


Abbildung 8. Schema der Evolution von Werkstoffen (nach Ashby³⁵, übernommen aus *Physica Status Solidi A* 1992, © John Wiley & Sons Inc.).

Eine japanische Arbeitsgruppe um die Firma *Toyota* hat 1985 mit der *in-situ* Polymerisation von ϵ -Caprolactam durch organophilierten Montmorillonit die Klasse der Polymer-Schichtsilicat Nanokomposite erfunden.³⁸ Die Besonderheit dieser innovativen Schichtsilicat-Nylon Komposite ist die drastische Verbesserung der Zug- und Biegemoduln (+70% bzw. +130%) bereits bei einer LS-Zugabe von 1-3 vol.% durch eine weitgehend vollständige Exfolierung der Schichtsilicattaktoide.^{39,40} Die thermische Stabilität steigt um bis zu 70°C und die Durchlässigkeit für Sauerstoff sinkt bei diesen Nylonkompositen um 50%.

Daneben gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher polymerer Matrizen, in die LS eingearbeitet wurden (Polyamide, Polyolefine, Polyurethane, Polyacrylate/-methacrylate, Polystyrol etc.). *Sinha Ray* und *Okamoto* haben beispielsweise die Herstellung, Verarbeitung, sowie Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen in einem hervorragenden Übersichtsartikel aufbereitet.⁴¹ Eine Auswahl kommerziell relevanter Komposite ist in **Tabelle 2** aufgelistet. Hierbei fällt auf, dass viele Hersteller ihre Produkte in Lizenz der Fa. *Nanocor Inc.* herstellen, welche durch eine rigide Patentpolitik weitreichende Schutzrechte besitzt.^a

Bei aller Euphorie über die hypothetischen Verbesserungen durch die vielgepriesenen Nano-Effekte sollte man immer kritisch sein. Oftmals wird zwar LS zu einem Polymer gegeben und durch aufwändige Prozessschritte eingearbeitet, jedoch bedeutet das nicht

^a Ca. 40 Patente seit 1996.

automatisch, dass ein Nanokomposit vorliegt. Durch ineffizientes Grenzflächenmanagement und suboptimale Einarbeitung entstehen zumeist makroskopisch phasensegregierte Komposite (**Abbildung 9a**) mit unbefriedigenden Eigenschaften.⁴² Die Verteilung der Partikel ist nicht homogen, da aufgrund starker interpartikulärer Wechselwirkungen Aggregate vorliegen, welche unter den herrschenden Bedingungen nicht desaggregieren. Eine Verbesserung stellen desaggregierte Komposite (**Abbildung 9b**) dar. Hierbei liegt eine gute Wechselwirkung zwischen Polymer (oder dem Monomer) und dem LS vor, wodurch einerseits die Taktoide gut im Polymer „gelöst“ bzw. dispergiert werden. Exfolierung und Delaminierung sind in **Abbildung 9c & d** dargestellt. Diese Zustände lassen sich erreichen, wenn z.B. durch eine Zwischenschichtaufweitung die Anziehungskräfte zwischen den Lamellen herabgesetzt wird, wodurch die anisometrische Aufspaltung der Taktoide erleichtert wird.⁴³ *Borse* und *Kamal* haben in diesem Kontext die notwendigen Energien zum Exfolieren von organisch interkalierten und unbehandelten LS in Abhängigkeit der Zwischenschichtaufweitung berechnet.⁴⁴

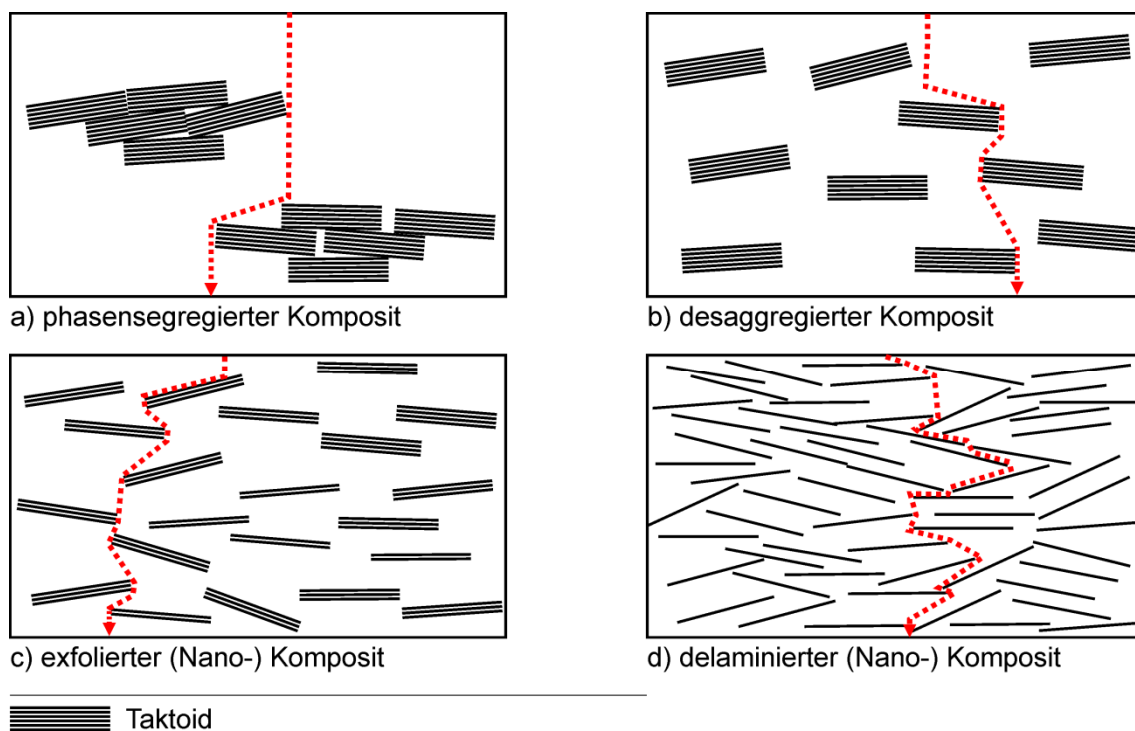


Abbildung 9. Mögliche Zustände von LS in Polymermatrizen. Alle Abbildungen weisen den gleichen Gehalt an LS auf. Bei phasensegregierten Kompositen (**a**) liegen feste Aggregate von Taktoiden vor. Desaggregierte Komposite (**b**) entstehen z.B. durch gute Wechsellagerung von Polymeren mit dem LS. Exfolierte (**c**) und delaminierte (**d**) Komposite weisen so dünne Taktoide ($h < 100\text{nm}$), bzw. einzelne Silicatlamellen auf, dass man hier von Nanokompositen spricht. In den Abbildungen sind mögliche Diffusionspfade (unterbrochene rote Linie) eingezeichnet um den „tortous path“ zu illustrieren.

Tabelle 2. Kommerziell relevante Polymer-Schichtsilicat Nanokomposite.

Matrix	Hersteller	Kommentar
diverse Polymere (PP,PE, PEMA, etc.)	<i>Nanocor Inc.</i>	Lizenzgeber für PLSN, Hersteller von Masterbatches
Polyamid (PA)	<i>Lanxess AG*</i>	Barriere (z.B. Durethan KU 2-2601)
Polyamid (PA)	<i>Honeywell*</i>	Mechanische Verbesserung und Barriere (z.B. Aegis Aegis® CSDE)
unbekannt	<i>InMat</i> (LS von <i>Grace W.R. & Co.</i>)	Coatings für Barriereanwendungen
Polyethylenterephthalat (PET)	<i>Eastman Chemical*</i>	Barriereanwendung
Polyamid (PA)	<i>Mitsubishi G. C. Comp.*</i>	Barriere (z.B. Nano N-MXD6 M9™)
Polyethylen-Vinylacetat (EVAc)	<i>Kabelwerk Eupen</i>	Flamm- und Brandschutz

* unter Lizenz bzw. in Kooperation mit *Nanocor Inc.*

3.3.GRUNDLAGEN DER DIFFUSION UND BARRIERE

3.3.1. TRANSPORTPROZESSE IN POLYMEREN UND STRATEGIEN ZU DEREN UNTERBINDUNG

Diffusionsprozesse sind allgegenwärtig, oftmals sind sie erwünscht aber in einigen Fällen verursachen sie Probleme von marktwirtschaftlicher Relevanz. Ein Beispiel ist die Lebensdauer von CDs und DVDs, deren Lebensdauer auf wenige Jahrzehnte beschränkt ist. Grund ist die Durchlässigkeit der Polycarbonatunterseite für Sauerstoff und Wasser, wodurch die metallische Reflektionsschicht (Aluminium) kontinuierlich oxidiert und sich dadurch trübt. Ein weiteres Problem tritt in der Verpackungsindustrie auf. Konsumenten fordern transparente Verpackungen um das Produkt sehen zu können, die Hersteller möchten möglichst lange Frische und eine hohe Qualität ihrer Produkte garantieren^a. Da

^a Handlungsbedarf besteht beispielsweise bei CO₂-haltigen Getränken, wobei CO₂ aus den Flaschen und O₂ hinein diffundiert und die Getränke schal werden. Auch aufgrund dieser Probleme konnten

die Permeabilität von Standard-Verpackungspolymeren (siehe **Tabelle 4**) relativ hoch liegt,^a muss man entweder Einbußen in der Haltbarkeit in Kauf nehmen oder zu Barriertechnologien ausweichen.

Je nach Anwendungsprofil haben sich unterschiedliche Einzellösungen herauskristallisiert (siehe **Tabelle 3 & 5**), da es bisher keine allumfassend zufriedenstellende Barriertechnologie gibt. Von besonderer Relevanz für industrielle Prozesse sind einfach durchzuführende Beschichtungsverfahren (Polymer- oder Kompositbeschichtungen, Metallisierung), bei denen ein preisgünstiges Substrat mit einer Barrierebeschichtung veredelt wird. Hierbei gilt in erster Näherung ein additiver Einfluss der reziproken Permeabilitäten P_B und P_S der Beschichtung und des Substrates zur Gesamtpermeabilität P , wobei l , l_B und l_S die Dicken des beschichteten Filmes, bzw. der Beschichtung und des Substrates darstellen:

$$\frac{l}{P} = \frac{l_B}{P_B} + \frac{l_S}{P_S} \quad \text{Gl. 1}$$

$$P = \frac{J_\infty \cdot l}{\Delta p}, \text{ wobei } J_\infty = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot A} \quad \text{Gl. 2}$$

Die Permeabilität P wird immer im Bezug auf eine Filmdicke l angegeben und ist eine Materialkonstante des Massenflusses im Gleichgewicht (J_∞), wobei als Triebkraft die Druckdifferenz des Permeants wirkt.⁴⁵ Typischerweise verwendet man für O_2 folgende Einheiten: $\text{cm}^3 \mu\text{m m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{STP}^{-1}$ (oft wird auch eine Normierung auf $100 \mu\text{m}$ Filmdicke vorgenommen). Die Angabe STP bezieht sich auf den Normaldruck (standard pressure), häufig findet man auch direkt die Angabe in bar oder atm (= 1,0133 bar).

Neben der Permeabilität P wird oft der Absolutwert des Massenstroms, die Transmission T angeführt (**Gl. 3**). Üblich ist die Angabe $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{STP}^{-1}$ bzw. $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{bar}^{-1}$ für O_2 und $\text{g m}^{-2} \text{d}^{-1}$ für H_2O .

$$T = \frac{P}{l} \quad \text{Gl. 3}$$

Im Allgemeinen korreliert die Massentransmission linear mit der Membrandicke, wobei der Stofftransport durch eine Membran ein komplexer Vorgang ist. Neben dem ersten Fickschen Gesetz der Diffusion (**Gl. 4**), welches als Triebkraft der Diffusion (Teilchenfluss J) einen Konzentrationsgradienten $\partial c/\partial x$ voraussetzt (D : Diffusionskoeffizient), treten

Plastikflaschen Glasflaschen noch nicht vollständig verdrängen. Des Weiteren wird z.B. Knabbergebäck (Kartoffelchips etc.) in metallisierten Folientüten verkauft, um das Eindringen von Wasser zu hemmen, wodurch die Produkte ihre Knusprigkeit verlieren würden.

^a Für Lebensmittelverpackungen wird generell eine Durchlässigkeit unter $1 \text{ cm}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1} \text{STP}^{-1}$ angestrebt.

weitere Prozesse auf, welche den Stofftransport beschleunigen oder verlangsamen können.⁴⁶

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$$

Gl. 4

Die Diffusionsraten steigen beispielsweise in Abhängigkeit der Segmentmobilität von Polymerketten (oberhalb der Glas temperatur), wodurch innerhalb des Filmes intermediär freies Volumen entsteht. Gleiches gilt für freies Volumen oder Poren, welche sich bereits von Anfang an statisch im Material befinden. Tritt das Permeant (das diffundierende Molekül) in Wechselwirkung mit der Matrix, so können ebenfalls verschiedene Prozesse stattfinden. Bei guter Wechselwirkung kann das Permeant die Matrix zum „Quellen“ bringen, bzw. wird gut in ihr gelöst, wodurch sich die Diffusionsraten ändern. Ein Beispiel hierbei ist die Co-Diffusion von Wasser neben Sauerstoff in Polyamiden.⁴⁵ Bei Diffusionsprozessen an Membranen müssen insbesondere noch Desorptions- und Adsorptionsprozesse des Permeants an den beiden Membranseiten betrachtet werden.

Ein Spezialfall hinsichtlich der Korrelation Barriere-Filmdicke stellen sogenannte SiO_x-Beschichtungen dar.⁴⁷ Hierbei wird eine glasartige, wenige nm-dünne (10-100 nm) Siliziumoxidschicht durch Gasphasenabscheidung (CVD/PECVD etc.) abgeschieden. Bereits dünnste Schichten weisen eine effiziente Barriere auf, die über weite Bereiche auf etwa dem gleichen Niveau liegt. Ab Schichtdicken von 100-150 nm wird jedoch eine generelle Abnahme der Barriere beobachtet. Aufgrund der Sprödigkeit derartiger Beschichtungen bilden sich immer Defekte wie z.B. Risse und Brüche aus. Der Transportmechanismus durch die Barrierschicht wird dann nach *Tropsha* und *Harvey*⁴⁸ durch Diffusion des Permeants im Polymer zum nächsten Defekt in der Beschichtung dominiert. Aufgrund dessen sind oxidische Schichten nur bedingt für die Verwendung in flexiblen Filmen geeignet, da durch die mechanische Beanspruchung Mikrorisse entstehen. Ähnliches gilt auch für Ormocer®-Beschichtungen^a, die bereits ab 5% Deformation deutliche Einbußen in der Sperrwirkung aufweisen.⁴⁹ Der Transportmechanismus von *Tropsha* und *Harvey* lässt sich mit Abwandlungen auch auf andere Hochbarrierschichten übertragen, welche durch lokale Defekte (Pinholes, Risse, Einschlüsse etc.) keine durchgängige Barriere aufweisen.

^a Ormocer®: Organically modified ceramics, anorganische-organische Hybridpolymere. Eingetragene Marke der Fraunhofer Gesellschaft.

Tabelle 3. Vergleich gängiger Barrieretechnologien (kein Anspruch auf Vollständigkeit).

Barrieretechnologie	Barriere	Flexibilität	Transparenz	Anwendbarkeit	Kosten
1) Neuartige Matrixpolymere mit hoher Barriere ⁵⁰					
a. Flüssigkristalline Polymere	○/+	+	+	○	–
b. Copolymere oder Blends (z.B. mit lamellarer Morphologie)					
2) Metallisierung (z.B. mit Aluminium)	+	+	–	○	○/+
3) Oxidische Beschichtungen (bzw. keramische/organo-keramische Beschichtungen) ⁴⁷					
a. SiO _x / ZnO / SiN _x	+	–	+	○	–/○
b. Ormocer®					
4) Sonstige Beschichtungen aus CVD Prozessen (z.B. Kohlenwasserstoff-Filme) ⁵¹	–	+	+	○	–
5) Polymerbeschichtungen ⁵²					
a. Blends (z.B. EVOH-haltige Blends)					
b. Barrierepolymere	○	+	+	+	○
c. glasartige Polymere (Epoxyde, Melaminharze etc.)					
6) Scavenger-Technologien*	+	+	○	○	○
7) Nanokomposit-Beschichtungen	○/+	+	○/+	○/+	○/+

*Keine Barriere im eigentlichen Sinn. Einbringen von reaktiven Scavenger-Chemikalien oder Adsorbentien, welche mit dem unerwünschten Permeant (O₂, H₂O etc.) eine chemische bzw. physikalische Reaktion eingehen und ihn so binden. Durch permanente Exposition mit dem Permeant kann der Scavenger gesättigt werden und das Permeant überwindet die Barriere ungehindert. Scavenger werden gegenwärtig z.B. kommerziell für Verpackungsmaterialien eingesetzt (z.B. die Polyamide Aegis® OXCE und Aegis® HFX von Honeywell Int. Specialty Films).

Tabelle 4. Permeabilitäten einiger ausgewählter Polymere (nach *Leterrier*⁴⁷⁾)

Polymer	Permeabilität normiert auf 100 μm $\text{cm}^3 \text{ 100 } \mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$
Polyethylen (LDPE)	~2500
Polyethylen (HDPE)	500
Polypropylen (PP)	530-1700 ^{a)}
Polystyrol (PS)	2000
Polycarbonat (PC)	1050
Polyvinylacetat (PVAC)	367
Polyethylenterephthalat (PET)	10-30 ^{a)}
Polyvinylchlorid (PVC)	5,9
Polyamid 6 (PA6)	5-25 ^{a,b)}
Polyvinylidenchlorid (PVDC)	0,38-4
Polyethylenvinylalkohol (EVOH)	0,05-6,65 ^{c)}
Thermotrope flüssigkristalline Polymere	<0,1-0,4

a) Abhängig vom Grad der Kristallinität, Verreckung/Orientierung.

b) Abhängig von Wassergehalt/Luftfeuchte.

c) Abhängig vom Ethylengehalt.

Zukünftig werden insbesondere transparente Hochbarrierematerialien nachgefragt, welche daneben noch Flexibilität aufweisen sollen, um beispielsweise biegsame Displays zu realisieren (**Abbildung 10**). Insbesondere die OLED-Technologie ist auf wirksame Diffusionsbarrieren angewiesen, um ausreichende Langzeitstabilität der verwendeten oxidationsempfindlichen Emittermoleküle zu gewährleisten.

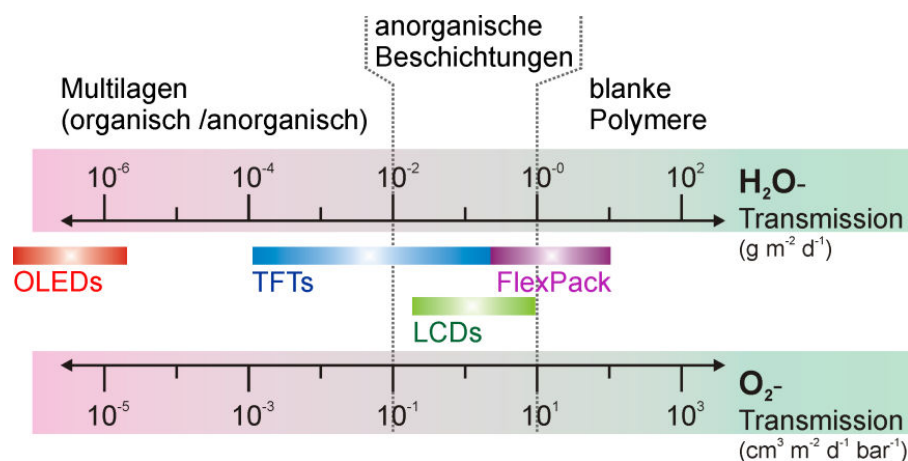


Abbildung 10. Generelle Anforderung an die Transmission von Barrierematerialien für die Verkapselung von organischen Leuchtdioden (OLEDs), Dünnschichttransistor- (TFTs) und Flüssigkristalldisplays (LCDs) bzw. für flexible Verpackungsmaterialien (FlexPack) (nach Ref.⁵³⁻⁵⁵). Angaben der Sauerstofftransmission in $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ und der Wassertransmission in $\text{g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Tabelle 5. Stand der Technik verschiedener Barrierebeschichtungen für Polypropylen (entnommen aus *Lange und Wyser*⁵⁵). Die Filmdicke des PP Films beträgt jeweils 20 µm.

Film	O ₂ -Transmission (cm ³ m ⁻² d ⁻¹ STP ⁻¹)	relative O ₂ -Transmission
unbehandeltes PP	1500 – 1800	100 %
PP / Plasma-KW	50	2,8 %
PP / Melamin	30	1,7 %
PP / Ormocer	13-16	0,72-0,89 %
PP / flüssigkristallines Polymer	3-8	0,17-0,44 %
PP /SiO _x	1-20	0,06-1,1 %
PP / SiO _x & Ormocer	0,05	0,003 %

3.3.2. BARRIERE VON POLYMER-SCHICHTSILICAT-NANOKOMPOSITEN

Das Grundkonzept des sogenannten „tortous path“-Modells wurde von *Nielsen* im Jahr 1967 publiziert.⁵⁶ Es beruht auf der einfachen Annahme, dass parallel und gegeneinander versetzt angeordnete Plättchen den Diffusionsweg von Molekülen mathematisch verlängern.

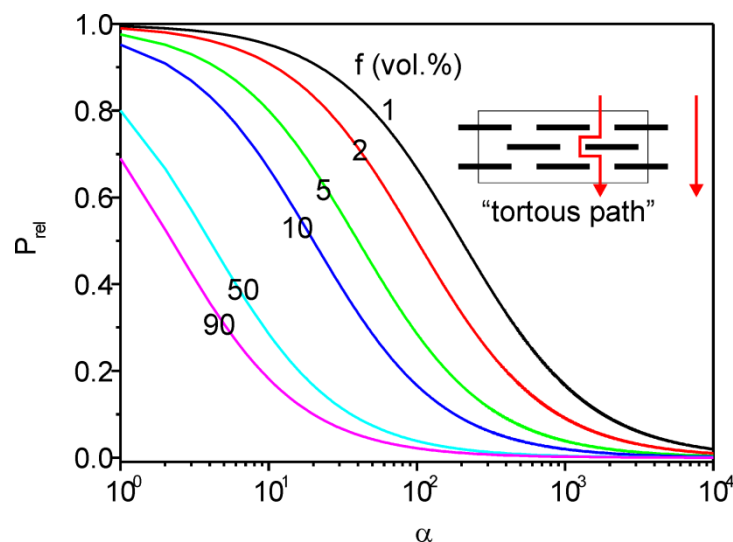


Abbildung 11. Berechnung der relativen Permeabilität nach *Nielsen*.⁵⁶ Kurven für unterschiedliche Volumenanteile f werden jeweils gegen das Aspektverhältnis aufgetragen. Das Inset verdeutlicht schematisch die Annahme des Modells von unendlich langen, perfekt überlappenden und homogen verteilten Bändern (Blick auf den Querschnitt der Bänder).

Nielsen stellte seine Berechnungen der Senkung der relativen Permeabilität P_{rel} auf den vereinfachten Annahmen eines 2-dimensionalen Modells von ideal zueinander versetzten, unendlich langen Bändern der Breite L und der Höhe h auf:

$$P_{rel} = \frac{1-\phi}{1+(L/2h)\phi} = \frac{1-\phi}{1+(\alpha/2)\phi} \quad \text{Gl. 5}$$

In der Folgezeit wurde dieses Konzept von mehreren Wissenschaftlern⁵⁷⁻⁵⁹ überarbeitet und teilweise auch durch Finite-Elemente Berechnungen^{60,61} an reale Systeme angepasst. Gusev und Lusti haben aufgrund solcher Methoden folgende Formel vorgeschlagen um die relative Permeabilität aus dem Produkt des Aspektverhältnisses und dem Volumenanteil f (in vol. %) bzw. dem Volumenbruch ϕ zu errechnen:

$$P_{rel} = \exp \left[- \left(\frac{\alpha \cdot f}{3,47} \right)^{0,71} \right] = \exp \left[- \left(\frac{\alpha \cdot \phi}{3,47} \right)^{0,71} \right] \quad \text{Gl. 6}$$

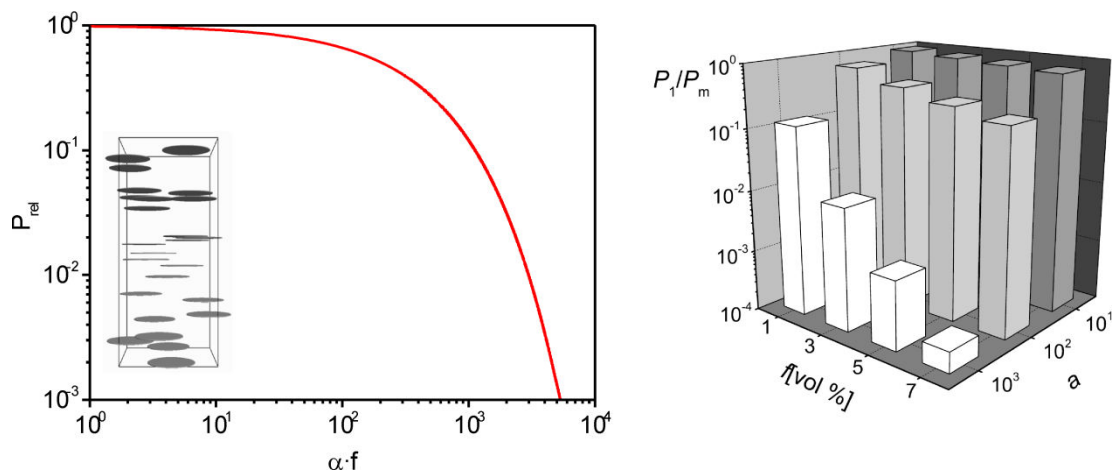


Abbildung 12. Barrieremodell nach Gusev und Lusti⁶¹ (übernommen aus *Advanced Materials* **2001**, © John Wiley & Sons Inc.). Empirische Abschätzung der relativen Permeabilitäten aus Finite-Elemente Berechnungen und Anpassung der mathematischen Funktion an diese Werte (**links**). Grundlage sind nematische Anordnungen runder Platten (Inset im linken Graph). Beispielrechnungen für unterschiedliche Aspektverhältnisse und Füllstoffgrade (**rechts**).

Für Vergleiche dieser Modelle sei auf die Übersichtsartikel von Goodyer und Bunge⁶², Choudalakis und Gotsis⁶³ sowie insbesondere Paul und Robeson⁶⁴ verwiesen. Hierbei wurden die Feststellungen von Nielsen bestätigt, dass die Barriere mit steigendem Feststoffgehalt und Aspektverhältnis ebenfalls steigt. Lusti hat mit Berechnungen ebenfalls den Anteil von Textureffekten berechnen können. Im Vergleich von zufällig im Raum verteilten Scheiben, deren Normalvektoren alle parallel ausgerichtet sind, mit den gleichen Scheiben aber zufälliger Orientierung der Normalvektoren wurde festgestellt, dass die Barriere im letzteren Fall auf 1/3 sinkt.⁶⁵ Demnach ist es für die Herstellung effizienter Barrieremembranen unabdingbar, dass sowohl Gehalt des lamellaren Füllstoffes als auch dessen Aspektverhältnis so groß wie möglich sein muss. Die parallele

Anordnung der Plättchen ergibt sich im Regelfall von selbst, da sich die Plättchen schon bei geringen Feststoffkonzentrationen gegenseitig in ihrer freien Rotation einschränken und überlappen. Es entstehen Domänen, innerhalb derer eine weitgehende nematische^a Ordnung vorliegt.⁶⁶⁻⁶⁸ *Utracki* hat die hierfür notwendige Partikelkonzentration (als Volumenbruch ϕ) mittels folgender Formel in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses α beschrieben:⁷

$$\phi = \frac{1}{1,55+0,0598 \cdot \alpha} \quad \text{Gl. 7}$$

Neben der rein mathematischen Verlängerung des Diffusionspfades können LS direkten Einfluss auf die Permeabilität des Matrixpolymers nehmen. Die hochenergetischen Oberflächen zwingen Polymerketten zur Anlagerung und Ausordnung, wodurch der Grad der Kristallinität beeinflusst und mit der Segmentmobilität der Ketten auch die Permeabilität gesenkt wird (siehe **Kapitel 3.3.1**). Da dies ein reines Grenzflächenphänomen ist, korreliert dieser Effekt direkt mit der eingebrachten Grenzfläche und daher auch mit dem Exfolierungsgrad der LS.⁶⁹

Je stärker man die Taktoide ausdünnst, desto flexibler werden sie auch. *Sato*⁷⁰ hat durch Simulationen gezeigt, dass einzelne Silicatlamellen hoch flexibel sind, wodurch sie sich gut an Konturen anschmiegen und auch bei größeren Deformationen nicht brechen. Eigene Versuche am Lehrstuhl haben dies durch rasterkraftmikroskopische Aufnahmen bestätigt. In Kompositen wirkt die Polymermatrix zusätzlich bruchhemmend, wie man es bereits von künstlichen Perlmutterstrukturen kennt.^{71,72} Man erhält so flexible Filme, die selbst nach größerer mechanischer Deformation effiziente Barrieren aufweisen.

Kommerzielle Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposite setzen diese Theorien unterschiedlich um. Die Firma *InMat Inc.* vertreibt unter dem Namen Nanolok[™] beispielsweise eine Nanokompositbeschichtung, bestehend aus einer nicht genauer spezifizierten Polymerdispersion und einer wässrigen Dispersion eines Vermiculites mit hohen Aspektverhältnissen. Hierzu wird ein aufwändig vorbehandelter Vermiculit verwendet, der laut Patentschrift des Herstellers (Fa. *Grace W.R. & Co.*) mit Lithiumsalzen – vornehmlich Lithiumcitrat – interkaliert und anschließend physikalisch exfoliert wird.⁷³ Der als *Microlite*[™] bezeichnete Vermiculit ist von dunkelbrauner Farbe und weist im trockenen Zustand eine gold-bronze glänzende Oberfläche auf (siehe auch **Kapitel 6.3**). Auf ein Substrat aufgebracht, entsteht nach Trocknung ein dichter Film mit herausragenden Barriereigenschaften^a. Da die empfohlenen Beschichtungsdicken jedoch

^a Diese nematische Ausordnung ist auch der Grund für das Auftreten von doppelbrechenden Schlieren bei wässrigen Schichtsilicat-Suspensionen, vor allem bei Schichtsilicaten mit hohen Aspektverhältnissen.

deutlich unter 1 µm liegen, ist anzunehmen, dass bei größeren Filmdicken die Transparenz aufgrund der starken Eigenfarbe des verwendeten Vermiculites leidet.

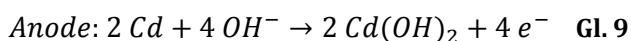
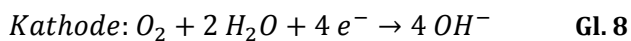
Für die Herstellung von Nanokompositen gibt es unterschiedliche präparative Vorgehensweisen, z.B. Schmelz- oder Lösungscompoundierung, die hier jedoch nicht im Detail beschrieben werden sollen. Eine umfassende Auflistung, inklusive Beispielen, findet sich u.a. in den Werken von *Utracki*^{75,76} und *Pinnavaia*.⁷⁷

3.3.3. MESSUNG DER SAUERSTOFFTRANSMISSION AN FILMEN

Diffusionsprozesse in festen Materialien sind im Allgemeinen sehr langsame Prozesse, daher ist auch deren Messung zeitaufwändig (im Bereich von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen). Um die Messzeit trotzdem auf ein erträgliches Maß zu reduzieren, kann man mehrere Maßnahmen ergreifen:

- Erhöhen der Probenfläche
- Erhöhen des Druckes, bzw. des Partialdruckes des Permeants
- Erhöhen der Dektektionsempfindlichkeit
- Reduktion der Membrandicke

Der im Rahmen der vorliegenden Studien verwendete Barrieremesstand der Firma *Mocon* bestimmt die Sauerstofftransmission nach einem standardisiertem Verfahren gemäß DIN 53380-3 bzw. ASTM D 3985-81 von üblicherweise 50 cm² großen Filmen^{b,78}. Eine Skizze der Messgeometrie findet sich in **Abbildung 13**. Der Partialdruckgradient des Permeants beträgt im Normalfall 1 atm, da auf Permeantseite reiner Sauerstoff und auf Trägerseite Inertgas (jeweils unter Normaldruck) angelegt wird. ^c Die Detektionsempfindlichkeit ist durch den verwendeten Coulox-Sensor ^d vorgegeben, welcher vorhandenen Sauerstoff quantitativ gemäß folgender Reaktionsgleichung umsetzt:



^a Eine 0,55 µm dicke Beschichtung Nanolok™ PT ADV-7 reduziert z.B. die O₂-Transmission einer PET-Folie (Dicke ~ 53 µm) von 120 cm³ m⁻² d⁻¹ STP⁻¹ auf 0,4 cm³ m⁻² d⁻¹ STP^{-1,3}

^b Bei hoch-permeablen Membranen wird eine Verwendung von metallischen Kaschierfolien empfohlen wobei die Messfläche von 50 cm² auf 5 cm² reduziert wird.

^c Bei hoch-permeablen Proben können anstatt reinem Sauerstoff z.B. auch Stickstoff/Sauerstoff Gemische verwendet werden, wobei die Sauerstoffkonzentration mit der Detektionsempfindlichkeit korreliert.

^d Der Coulox-Sensor ist eine coulometrische Zelle mit einer porösen Cadmiumanode und einer Graphitkathode, welche mit Kalilauge getränkt ist.

Pro Sauerstoffmolekül werden demnach 4 Elektronen freigesetzt und als Messstrom detektiert.^a Bei zu großem Sauerstoffstrom (Transmissionsraten $> 10^3 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) tritt rasch eine Übersättigung des Detektors ein. Um in solch einem Fall eine dauerhafte Schädigung zu vermeiden, wird die Messung automatisch abgebrochen. Ist die Anode verzehrt, lässt sie sich durch Anlegen einer Gegenspannung wieder regenerieren. Während der Messung muss die Apparatur frei von CO_2 gehalten werden, da dies zur Abscheidung von Carbonaten (z.B. K_2CO_3) im Detektor führt. Die untere Grenze der Detektionsempfindlichkeit der Sauerstofftransmission beträgt in diesem Setup $0,05 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

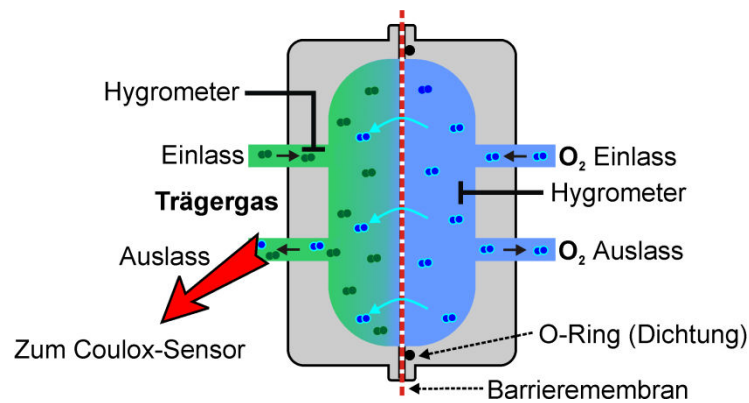


Abbildung 13. Versuchsaufbau zur Barriere-messung. Zwei Halbschalen (grau) sind durch die zu testende Barriere-membran (rot-weiß gestreift) getrennt. Das Messgas (O_2 , blau) diffundiert durch die Membran und wird vom Trägergas (N_2 , grün) zum Detektor (Coulou-Sensor) transportiert. Die Luftfeuchtigkeit des Träger- und Messgases wird kontinuierlich überwacht und konstant gehalten (üblicherweise 50% relative Luftfeuchte).

^a Gemäß dem Faradayschen Gesetz $Q = N_A \cdot e$ erzeugt ein kontinuierlicher Volumenstrom von 1 cm^3 O_2 innerhalb 24 h einen konstanten Gleichstrom von $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ A}$.

3.4. PROBLEMSTELLUNG

Wie in den vorangegangenen Kapiteln geschildert wurde, sind die bisherigen Barrieretechnologien noch nicht ausgereift. Siliziumoxid-Beschichtungen weisen zwar gute Sperrwirkung auf, sind aber aufgrund ihres komplexen Herstellungsprozesses zu aufwändig und teuer. Daneben schränkt ihre glasartige Sprödigkeit die Anwendungsbereiche stark ein.

Metallisierung, z.B. das Aufdampfen von Aluminium reduziert ebenfalls effizient die Gaspermeabilität, jedoch sind diese Beschichtungen undurchsichtig und teilweise anfällig gegenüber Luftfeuchtigkeit.

Barrierepolymere, also Polymere welche aufgrund besonderer struktureller Merkmale (z.B. kristalliner Segmente) eine niedrige Permeabilität aufweisen, erlauben nur eine relative geringe Verbesserung der Barriere, was im Gegenzug große Schichtdicken erfordert.

Beschichtungen auf Basis von Schichtsilicat-Nanokompositen weisen teils effiziente Diffusionsbarrieren auf, die aber stark vom Füllstoffgehalt, Textur, Aspektverhältnis des Füllstoffes, der Art des Matrixpolymers sowie den Verarbeitungsparametern abhängt. Mit geeigneten Systemen sollte es demnach in der Praxis möglich sein, hocheffiziente Barrieren zu realisieren, welche durch die Theorie vorhergesagt werden.

Ziel dieser Arbeit ist es nun vorrangig, synthetische Hectorite für die Verwendung in Polymer-Schichtsilicat-Nanokompositen zu optimieren. Hierbei werden klare Anforderungen wie z.B. hohe Transparenz, Flexibilität und Sperrwirkung an die Polymer-Schichtsilicat Nanokomposite gestellt. Daneben müssen die Skalier- und Anwendbarkeit sowie die Gesamtkosten der Barrieretechnologie für eine eventuelle spätere kommerzielle Verwertung stets im Blick bleiben.

Im Zuge der Entwicklung müssen grob folgende Punkte abgehandelt werden:

1. Identifikation eines geeigneten Fluorohectorites
 - Intrakristalline Reaktivität, Quellfähigkeit
 - Partikelgröße
 - Synthetischer Zugang
 - Reinheit
2. Vorbereitung dieser Fluorohectorite zur Verwendung als High-End Füllstoff

- Aufreinigen (Waschen)
 - Klassieren
3. Maximierung der Aspektverhältnisse
 - Interkalationsreaktionen
 - Anisotrope Dispergierung
 4. Entwicklung einer Strategie zur effizienten Grenzflächenmodifizierung bzw. Kompatibilisierung mit der Matrix
 - Steuerung der Reaktivität des Zwischenschichttraumes
 - Entwicklung und Screening geeigneter Modifikatoren
 - Stabilisierung der dispergierten Plättchen/ Vermeiden von Aggregation
 - Elektrosterische Stabilisierung der LS-Kolloide
 5. Herstellung von Barrierekompositen
 - Organophilierung der Fluorohectorite
 - Homogenisierung in der Polymermatrix
 - Auftragung /Aushärtung
 - Optimierung von Transparenz, Flexibilität und Barriere
 6. Analytik aller Prozessschritte

4. SYNOPSIS

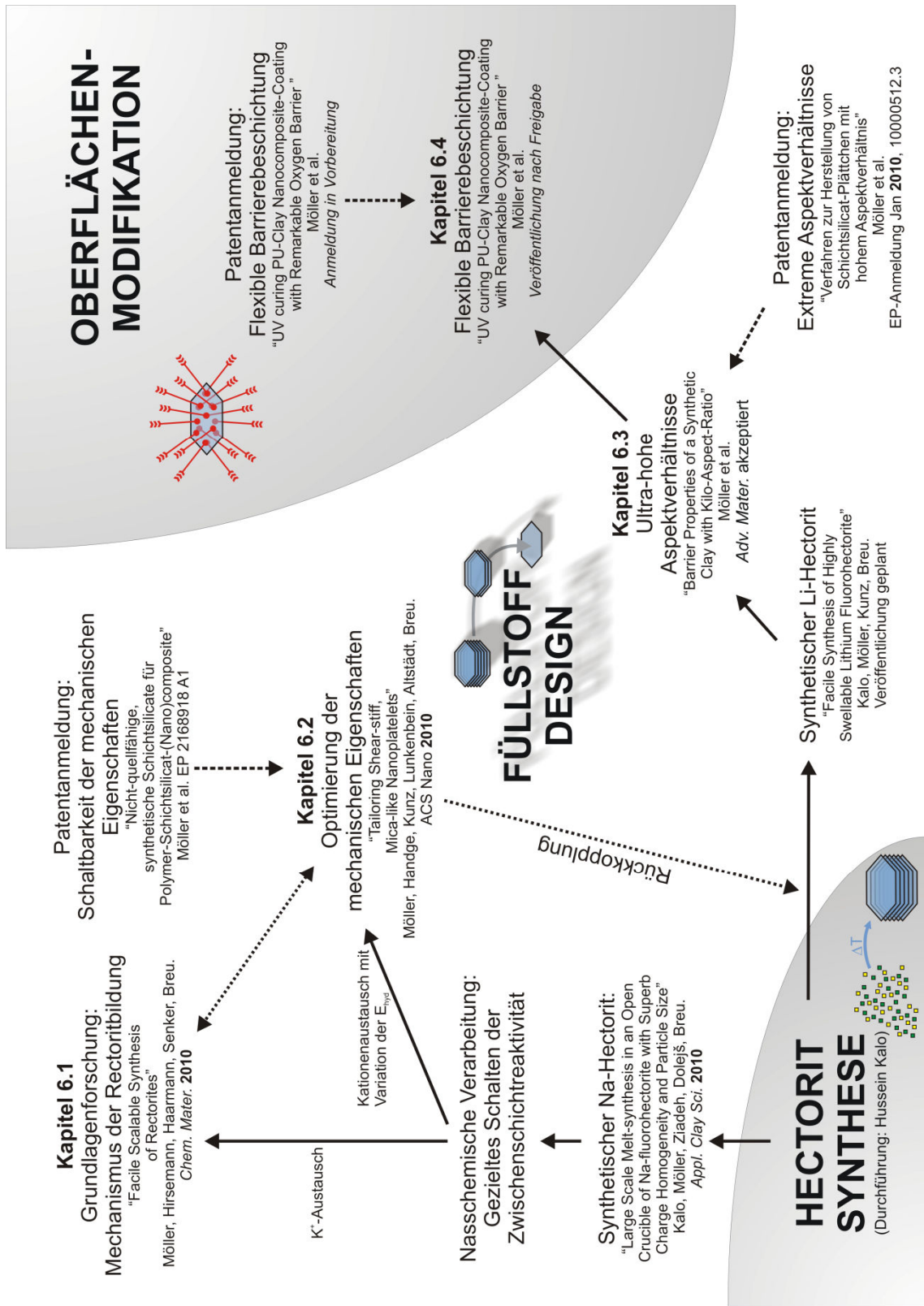


Abbildung 14. Schematische Übersicht der Ergebnisse dieser Dissertation und die Zusammenhänge der Publikationen.

Diese Dissertation enthält vier Publikationen. Die Veröffentlichungen lassen sich in zwei thematische Blöcke (Füllstoffdesign und Oberflächenmodifikation/Compoundierung) einteilen, wie in **Abbildung 14** illustriert ist. Es handelt sich hierbei um den logischen sukzessiven Ablauf in der Entwicklung von Barrierekompositen, beginnend mit der Optimierung der synthetischen LS.

Zu Beginn wurden die Versuche zur Präparation von Polymer-Schichtsilicaten mit synthetischen Hectoriten aus geschlossenen Tiegelsystemen durchgeführt, was hohe Kosten und geringe Produktmengen erzeugte. Eine typische Ansatzgröße betrug hierbei 40g bei mehreren hundert € an Materialkosten, daher war es notwendig, die Batchmengen zu erhöhen und gleichzeitig den Preis zu senken. Basierend auf den vorhergehenden Erfahrungen der Arbeitsgruppe konnte durch M. Sc. *Hussein Kalo* eine neue Syntheseroute für Na-Hectorit (siehe **Abbildung 15**) entwickelt werden, was für die Wirtschaftlichkeit und das Hochskalieren der nachfolgenden Experimente essentiell war.

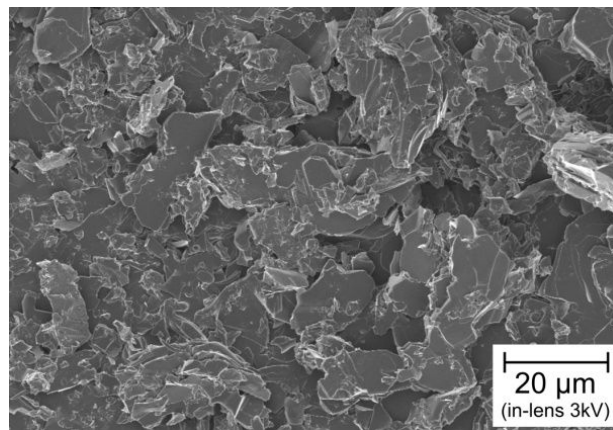


Abbildung 15. Repräsentative REM Aufnahme von $\text{Na}_{0,6}$ -Hectorit.¹⁰

4.1. GLIMMERÄHNLICHE NANOPLÄTTCHEN

Auf Basis der im **Kapitel 3.1.3** genannten schaltbaren Hydrationszustände von Na-Hectorit wurde ein Konzept zur Partikelmodifikation erarbeitet, welches einen effizienteren Umgang mit organischen Modifikatoren ermöglicht und somit reale ökonomische Vorteile mit sich bringt.

In einem frühen Stadium wurde versucht LS-Taktoide von $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ über nasschemische Ionenaustauschreaktionen zu etwa 90% mit K^+ zu interkalieren, wobei eine Zielstöchiometrie $\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,05}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ anvisiert wurde. Durch die Selektivitätsunterschiede (Selektivität $\text{K}^+ \gg \text{Na}^+$) ist es hochwahrscheinlich, dass innerhalb einer Zwischenschicht die Ionen segregieren, d.h. weitgehend eine homogene Spezies pro Schicht vorliegt. Dies hätte zur Folge, dass statistisch nur jede zehnte

Zwischenschicht aufgrund des enthaltenen Na^+ quellfähig und die restlichen glimmerartigen Stapel weitgehend inert wären. Durch Eintrag von Scherenergie sollte die Exfolierung an der quellfähigen Sollbruchstelle erfolgen. Es hat sich aber gezeigt, dass die Exfolierung an diesem $\text{K}_{0,45}\text{Na}_{0,05}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ nicht effizient durchgeführt werden kann und der Bruch der Partikel die Aspektverhältnisse stark reduziert.

Um die Exfolierung effizienter zu gestalten, -d.h. die Verringerung der Bruch- oder Risswahrscheinlichkeit der Taktoide- muss man die anisotropen Bindungsverhältnisse kontrastieren, wie in der Publikation „Tailoring Shear-stiff, Mica-like Nanoplatelets“⁴³ (**Kapitel 6.2**) beschrieben wird. Über den Zwischenschichtabstand lässt sich die interlamellare Kohäsion einfach reduzieren, da die Coulombanziehung ($F \sim 1/r^2$) mit steigendem Lamellenabstand abnimmt. Im einfachsten Fall erhöht man dazu den Quellungsgrad des LS durch Interkalation von Ionen mit hoher Hydrationsenthalpie. In **Abbildung 16** wird dies für einen Na-Hectorit ($x = 0,5$) für unterschiedliche Ionen systematisch gezeigt. Die klar definierten Quellungsstufen^a (Water layers „WL“: 0 WL ~ 10 Å; 1 WL ~ 12 Å; 2 WL ~ 15 Å; 3 WL ~ 18 Å) stellen sich in Abhängigkeit der Hydrationsenthalpie (normiert auf die Wertigkeit der Kationen) ein. Ein Austausch von Na^+ gegen Mg^{2+} hätte demnach unter Wasser die Vergrößerung des Schichtabstandes von ~ 15 auf ~ 18 Å zur Folge.

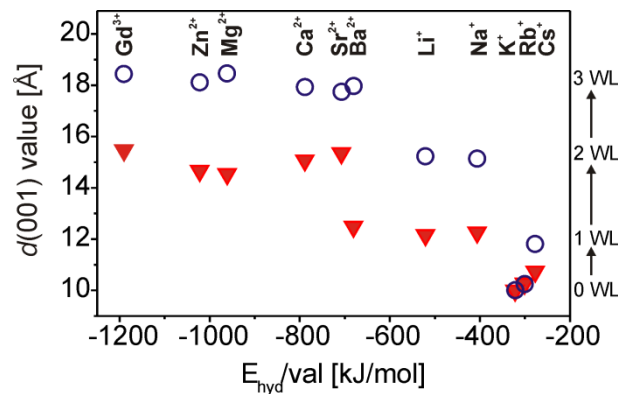


Abbildung 16. Vergleich der Quellung von Hectorit mit einer Schichtladung $x = 0,5$ in Abhängigkeit des Zwischenschichtkations bei 40% relativer Luftfeuchte (▼) und unter Wasser (○). (Eigene Messdaten, aus Ref.⁴³)

Um das Konzept der Steigerung der Exfolierungseffizienz zu überprüfen, wurden ein $\text{Na}_{0,5}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ und ein $\text{Mg}_{0,25}[\text{Mg}_{2,5}\text{Li}_{0,5}]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ jeweils unter gleichen Bedingungen mechanisch exfoliert^b. Als Gütekriterium extrahiert man aus den

^a Water layers „WL“: 0 WL ~ 10 Å; 1 WL ~ 12 Å; 2 WL ~ 15 Å; 3 WL ~ 18 Å

^b Der Eintrag mechanischer (Scher-) Energie geschieht durch einen Microfluidizer Hochdruck-Prozessor (Typ M 110-Y). Hierbei wird die Dispersion mit einem Druck über 1000 bar durch spezielle Düsen (Durchmesser 100-200 μm , Keramik- oder Diamantbeschichtung um Abrieb zu minimieren) gepresst, wodurch extreme Scherkräfte auf die Partikel einwirken.

Pulverdiffraktogrammen der enthaltenen Hectorite die Halbwertsbreiten der *001*-Serie, welche reziprok mit den Taktoidhöhen korrelieren. Die annähernd lineare Korrelation dieser Halbwertsbreiten mit den Durchflusszyklen in einem Microfluidizer-Hochdruckprozessor (**Abbildung 17**) zeigt einerseits, die Möglichkeit gezielt (durchschnittliche) Taktoidhöhen einzustellen, zum anderen beweist eine unterschiedliche Steigung der Geraden (Faktor 2,7) die besagte Effizienzsteigerung.

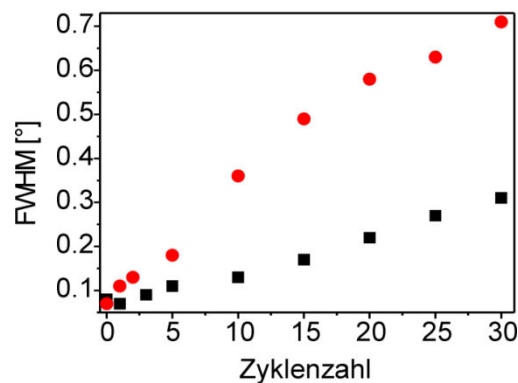


Abbildung 17. Entwicklung der Halbwertsbreiten (FWHM) von Mg_{0,25}-Hectorit (●) und Na_{0,5}-Hectorit (■) in Abhängigkeit der Anzahl der Dispergierzyklen im Microfluidizer. (Eigene Messdaten, aus Ref.⁴³)

Durch diese zielgerichtete Exfolierung lassen sich mit „milden“ Bedingungen relativ einfach die gewünschten Taktoidhöhen einstellen, man erhält jedoch hoch hydratisierte und demzufolge weiche Taktoide. Diese speziellen Eigenschaften der Ionenkonstellation bezüglich ihres Quellverhaltens $Mg^{2+} > Na^{+} > K^{+}$ lassen sich auch auf andere Ionen übertragen, die Wahl wurde lediglich anhand wirtschaftlicher Gründe getroffen, da Magnesium- und Kaliumsalze günstig verfügbar sind. Eine Veredlung erfolgt aufgrund dessen durch die Interkalation von K^{+} wodurch nach Trocknung nicht quellfähige Taktoide erzeugt werden. Die Kinetik von Einlagerungsreaktionen inklusive Hydratation ist in diesem Zustand –ähnlich einem Glimmer– sehr langsam.

Man kann somit den Zwischenschichtraum für potentiell nachfolgende Kationenaustauschreaktionen sperren, während äußere Taktoidoberflächen immer noch zugänglich sind. Austauschreaktionen mit dem Komplex $[Cu(\text{trien})]^{2+}$ als Modellsubstanz haben dies bestätigt. Daneben konnte durch Rechnungen gezeigt werden, dass diese dehydratisierten Taktoide ein gesteigertes Maß an Steifigkeit aufweisen.

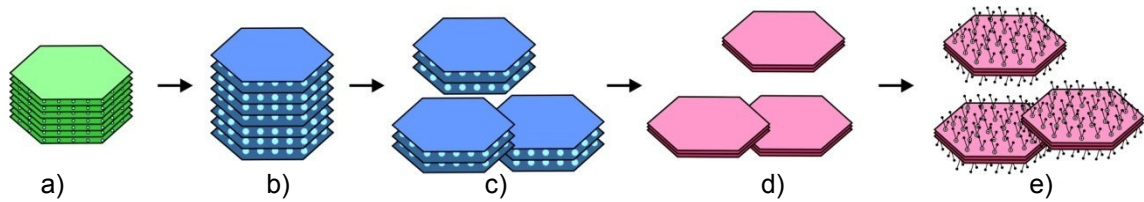


Abbildung 18. Schematischer Ablauf des neuartigen Modifikationsverfahrens. $\text{Na}_{0,5}$ -Hectorit (a) wird durch Kationenaustausch in einen hoch-quellfähigen $\text{Mg}_{0,25}$ -Hectorit (b) überführt und mechanisch exfoliert (c). Nach einem weiteren Austausch mit K^+ -Ionen (d) erhält man glimmerähnliche Plättchen, welche nicht mehr für Einlagerungsreaktionen zugänglich sind. Die Zugabe von organischen Kationen führt zur selektiven Modifikation der äußeren Basalflächen der Plättchen (e). (nach Ref.⁴³)

Zusammenfassend erlaubt dieses Konzept

- a) die Einsparung von organischen Kationen in der Größenordnung von 50 bis 95%,
- b) die maßgeschneiderte Exfolierung von Taktoiden auf eine gewünschte Dicke und
- c) die Produktion hochsteifer glimmerähnlicher Nanoplättchen.

Aufgrund dieser genannten Vorteile wurde diese Erfindung 2008 zum Patent angemeldet.⁷⁹

Für die mechanischen Verbesserungen, beispielsweise in künstlichem Perlmutter sind diese Plättchen theoretisch perfekt geeignet. Jedoch verliert man einiges an Aspektverhältnissen und somit an Attraktivität für Barriereanwendungen, da man bewusst nicht delaminiert. Die Aspektverhältnisse ähneln daher zwar denen von natürlichem Montmorillonit, durch die größeren Taktoiden des synthetischen Hectorites (L im μm -Bereich), deren Steifigkeit und das Fehlen von Übergangsmetallen in der Struktur liegen aber deutliche Alleinstellungsmerkmale vor. Um an die für Barriereanwendungen relevanten maximal möglichen Aspektverhältnisse zu kommen, wurde daher eine neue Strategie verfolgt (siehe **Kapitel 6.3**).

4.2. RECTORIT-SYNTHESE

Die durchgeführten Kationenaustauschreaktionen haben in Vorversuchen interessante Ergebnisse hervorgebracht. Insbesondere bei partiellen Interkalationsreaktionen mit den Ionenpaaren Na^+ und K^+ traten unter besonderen Bedingungen in den Pulverdiffraktogrammen Überstrukturreflexe einer streng alternierenden A:B-Wechselagerung auf. Durch die sequentielle Stapelung hydratisierter Zwischenschichten und nicht hydratisierter Zwischenschichten bildet sich ein regelmäßiges Muster mit der Reichweite

= 1 aus.⁸⁰ In der Literatur sind solche wechsellagererten LS schon länger unter der Kategorie Rectorite bekannt.⁸¹ Über deren Bildungsmechanismus wurde in der Vergangenheit viel spekuliert, jedoch wurden keine eindeutigen experimentellen Beweise geliefert.⁸²⁻⁸⁴ Hauptgrund dafür ist die geringe Kristallinität natürlicher Rectorite, sowie kleine Partikelgrößen, Inhomogenitäten und Verunreinigungen, welche die nötigen Analyseverfahren stören und daher eine fundierte Analytik unmöglich machen.

Dies wurde zum Anlass genommen, den Bildungsmechanismus der geordneten Wechsellagerung am Beispiel eines synthetischen Na-Hectorites (Schichtladung $x = 0,5$) in der Publikation „Facile Scalable Synthesis of Rectorites“ (**Kapitel 6.1**) genauer zu untersuchen und experimentell zu belegen.

Durch die Zugabe kleiner Mengen an K^+ zu einer Na-Hectoritdispersion wurde zuerst gezeigt, dass die hochselektive Einlagerung von K^+ nicht statistisch in alle verfügbaren Zwischenschichtträume, sondern innerhalb von Domänen erfolgt. Neben der anfänglichen Majoritätsphase –Na-Hectorit– wächst parallel eine hochgeordnete Domäne der K-Na-Wechsellagerung an, die bei einer K^+ -Zugabe von etwa 50% der Kationenaustauschkapazität dann selbst als Hauptkomponente vorliegt. Der weitere Austausch von K^+ gegen Na^+ erfolgt von da ab statistisch, wie in **Abbildung 19** schematisch dargestellt ist.

Die Wechsellagerung selbst besteht nicht wie zuerst angenommen aus vollständig segregierten Zwischenschichten. Vielmehr enthalten die dehydratisierten Zwischenschichten neben Kaliumionen noch eine geringe Menge an Na^+ , welches im Zwischenschichttraum gefangen ist. Die resultierende Überbelegung der Zwischenschicht wird durch eine Unterbesetzung der beiden angrenzenden quellfähigen Zwischenschichtträume kompensiert. Experimentell wurde diese Variation der Schichtladung durch Quantifizierung der jeweiligen Zwischenschichtkationen (nach Kationenaustausch, bzw. nach saurem Aufschluss) sowie durch Hydrosorptionsmessungen bestätigt. Der Nachweis der unterschiedlichen Na-Spezies, insbesondere der Na-Ionen in der glimmerähnlichen Umgebung der dehydratisierten Schichten gelang mit Festkörper-NMR Messungen.

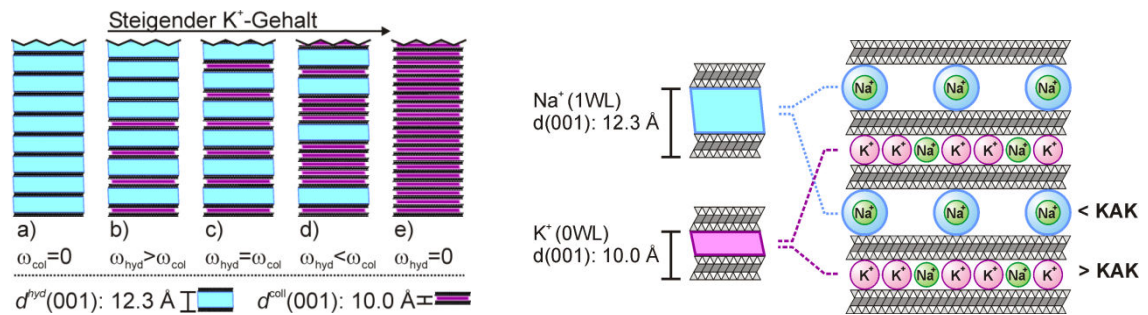


Abbildung 19. Schema zur fortschreitenden Ausbildung der Wechsellagerung (**links**). Homokationischer Na-Hectorit (**a**), Wachstum einer wechsellagerten Domäne (**b**), vollständige Wechsellagerung (**c**), statistische Kaliumeinlagerung (**d**), vollständiger K⁺-Austausch(**e**). Aufbau der Wechsellagerung im Detail (**rechts**).

Durch diese formelle Wechselfolge von glimmer- und smectitähnlichen Schichten sind wechsellagerte Schichtsilicate auch materialwissenschaftlich relevant. Delaminierter Rectorit würde eine Plättchenhöhe von ca. 2 nm besitzen und deutlich steifer sein als delaminierte Silicatlamellen (**siehe Kapitel 6.2**). In der Literatur sind bereits einige Beispiele für Komposite auf Basis natürlicher Rectorite beschrieben.⁸⁵⁻⁸⁷ Die in **Kapitel 6.1** beschriebene Synthese ermöglicht nun auch größere Mengen dieses interessanten Materials einfach herzustellen.

Des Weiteren kann die Kenntnis über die Triebkraft der Wechsellagerung eventuell zukünftig genutzt werden, um wechsellagerte LS mit anderen Zusammensetzungen des Zwischenschichttraumes zu synthetisieren. In Anlehnung an natürliche Photokatalysatoren wäre es möglich, zwei räumlich separierte aber energetisch korrespondierende Katalysatorkomplexe einzulagern, wodurch mehrstufige Prozesse, wie z.B. die photokatalytische Zersetzung von Wasser denkbar sind.^{88,89}

4.3. BARRIERE VON SCHICHTSILICATFILMEN

Die bisher diskutierte Modifikationsstrategie basiert auf Na-Hectorit, der erst durch anschließende Austauschreaktionen in hochquellfähige Hectorite –z.B. den homologen Mg-Hectorit– überführt wurde, wobei eine Beibehaltung von Taktoiden erwünscht war. Um einen einfacheren Zugang zu höchsten Aspektverhältnissen zu erlangen, wurde von *Husein Kalo* die direkte Synthese eines LS mit größtmöglicher Quellung entwickelt. Lithium-Fluorhectorite vom Typ $\text{Li}_x[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]\langle\text{Si}_4\rangle\text{O}_{10}\text{F}_2$ mit höherer Schichtladung ($0,8 < x < 1,0$) weisen unter Wasser hohe d-Werte von mindestens 18 Å bis deutlich über 70 Å auf.²⁹

Die osmotische Quellung führt bereits ohne Zutun (Einbringen mechanischer Energie, z.B. Ultraschall etc.) zu einem großen Maß an spontaner Exfolierung, teilweise sogar Delaminierung, sobald man diese Li-Hectorite in Wasser einbringt. Aufgrund dieser äußerst milden Reduktion der Taktoidhöhen bleiben die synthesebedingten riesigen lateralen Abmessungen in der Größenordnung von 10^0 bis 10^1 μm , wodurch typischerweise Aspektverhältnisse in der Größenordnung von 10^3 teilweise sogar bis 10^4 vorliegen. Solch hohe Aspektverhältnisse wurden bisher bei LS nicht beobachtet, wodurch solche Li-Hectorite gerade für Barriereanwendungen hoch interessant sind. Da grundsätzlich keine Übergangsmetalle enthalten sind, besitzen die Li-Hectorite auch keine Eigenfarbe oder ungewollte katalytischen Eigenschaften.^a Lässt man wässrige Suspensionen solcher Li-Hectorite eintrocknen, bilden sich farblose, freistehende Filme aus.

Um nun die Überlegenheit der synthetischen Hectorite gegenüber anderen LS zu zeigen, wurden in der Publikation „Barrier Properties of a Synthetic Clay with Kilo-Aspect Ratio“ (**Kapitel 6.3**) von kommerziell erhältlichen Schichtsilicaten ebenfalls freistehende Filme präpariert und mit Li-Hectorit verglichen. Als Referenzsubstanzen wurden *Optigel SH^b*, *Cloisite-Na⁺*, *Microlite 963* und *Somasif ME 100* verwendet. Diese LS decken einen weiten Bereich hinsichtlich ihrer Partikelgrößen, Zusammensetzung und Herkunft ab und stellen allesamt etablierte LS dar, welche in Forschungslaboren weltweit verwendet werden. Um eine maximale Vergleichbarkeit und unverfälschte Ergebnisse zu erhalten, wird bei der Präparation der LS-Filme vollständig auf polymere Bindemittel verzichtet. Dies erlaubt im Rahmen der Versuchsreihe die Kategorisierung der LS nach Aspektverhältnissen und optischer Transparenz.

Damit die freistehenden Filme für die Barriermessungen handhabbar werden und um Beschädigungen zu vermeiden, werden die freistehenden LS-Filme auf einer Polypropylenfolie (PP-Folie) abgeschieden. Da die Durchlässigkeit von PP für Sauerstoff äußerst hoch ist (**Tabelle 4**), werden die Messergebnisse kaum beeinflusst, bzw. lassen sich gemäß **Gleichung 1** einfach berechnen. Neben den erhaltenen Messwerten der Sauerstofftransmission werden von diesen Filmen die Komponenten der optischen Transparenz (optische Transmission, Trübung und Klarheit) bestimmt und verglichen. Man erhält so aussagekräftige Kenndaten, welche bei einer Verwendung der LS in Kompositen auf deren Eigenschaften übertragen werden können. Li-Hectorit sticht aus der Gruppe der untersuchten LS aufgrund deutlicher Überlegenheit bei der Barriere

^a Gelfer et al.⁴ beschreibt z.B. den negativen Einfluß von Übergangsmetallhaltigen (z.B. Eisen) LS auf die thermische Stabilität von PLSN.

^b *Optigel SH* (früher Süd Chemie AG, jetzt *Laponite RD* von Rockwood Clay Additives).

hervor. Die Sauerstofftransmission der Li-Hectorit Filme liegt demnach sogar bei einem Drittel der Transmission des besten kommerziellen LS (*Microlite™ 963*). Bei den Transparenzmessungen fällt der Unterschied noch extremer aus, denn im Vergleich zu Li-Hectorit weist *Microlite™ 963* eine starke bräunliche Eigenfärbung auf, wodurch die Transparenz sinkt.

In der Publikation wird außerdem eine Abschätzung der durchschnittlichen Aspektverhältnisse über die BET Oberflächen vorgenommen, die auf einem bereits früher beschriebenen Modell beruht (siehe **Kapitel 6.2**). Betrachtet man die Oberfläche hexagonaler Plättchen in Abhängigkeit der Plättchenhöhe, erkennt man den drastischen Einfluß von Exfolierung/Delaminierung. Nach Abschätzung der lateralen Abmessungen via statischer Lichtstreuung (SLS) erhält man durchschnittliche Aspektverhältnisse (**Abbildung 20**), die jedoch systematisch zu klein ausfallen, wie Vergleiche mit AFM-Aufnahmen zeigen. Die BET-Oberflächen fester Proben werden aufgrund lamellarer Aggregate immer kleiner ausfallen als die realen Oberflächen in perfekter Dispersion. Diese Aggregationseffekte lassen sich zwar durch geschickte Probenpräparation minimieren (z.B. Gefriertrocknung aus verdünnten Dispersionen) aber nicht komplett ausschließen. Anhand der BET-Oberfläche konnten die unterschiedlichen LS jedoch qualitativ nach ihren durchschnittlichen Aspektverhältnissen geordnet werden.

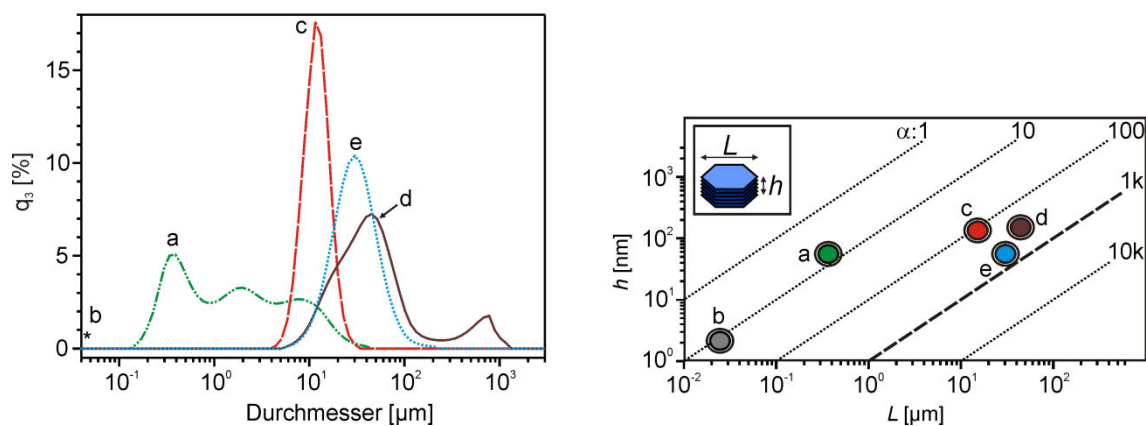


Abbildung 20. Partikelgrößenverteilung (**links**; nach SLS) und Abschätzung der mittleren Aspektverhältnisse (**rechts**) verschiedener LS. Cloisite- Na^+ (**a**), Optigel SH (**b**), Somasif ME 100 (**c**), Microlite 963 (**d**), Li-Hec (**e**).

Durch die Verwendung dieser relativ schnellen Methode lassen sich einigermaßen vernünftige Aussagen über eine materialwissenschaftlich relevante Kenngröße anisometrischer Partikel erhalten, die sonst nur über aufwändigste Messungen (z.B. statistische Auswertung von AFM-Aufnahmen) zugänglich ist.³²

Dieser Li-Hectorit wurde aufgrund seiner hervorragenden Aspektverhältnisse und als potentieller funktioneller Füllstoff (z.B. Diffusionsbarriere) im Januar 2010 zum Patent angemeldet.

4.4. BARRIERE VON UV-HÄRTENDEN POLYMER-SCHICHTSILICAT NANOKOMPOSITEN

Nachdem prinzipiell der Vorteil von Li-Hectorit als funktionaler Füllstoff bewiesen wurde, versucht man im nächsten Schritt, diesen Vorteil für Komposite nutzbar zu machen. Hierfür wurden mehrere unterschiedliche Polyurethane als Matrixpolymere getestet. Es handelte sich hierbei einerseits um einen kommerziell erhältlichen Zweikomponentenkaschierklebstoff (Desmodur VP KA 8697^a und Desmophen 670^b, Bayer AG), sowie diverse nicht-kommerzielle PU-Systeme mit unterschiedlicher, nicht exakt spezifizierter Zusammensetzung aus den Forschungslaboren der Fa. *Bayer MaterialScience AG*. Letztere Polyurethane sind aufgrund Aminofunktionalisierung (nach Protonierung) wasserlöslich und weisen daneben noch ethylenisch ungesättigte Gruppen auf, welche ein nachträgliches Vernetzen erlauben.

Es hat sich gezeigt, dass wegen Einschränkungen in der Verarbeitbarkeit das erstgenannte Zweikomponentensystem deutliche Nachteile in sich birgt:

- Der Aushärtungsprozess erfolgt sofort nach Kombination beider Komponenten, wodurch eine Topfzeit^c im Bereich von ca. 30 min vorgegeben ist.
- Spuren von Wasser (Luftfeuchtigkeit, feuchte Edukte etc.) reagieren mit der Isocyanatkomponente zur instabilen Carbaminsäure, welche in CO₂ und das korrespondierende Amin zerfällt.
- Die Viskosität der Prepolymere ist gerade bei größeren Mengen an Füllstoffen mit hohen Aspektverhältnissen zu hoch, um innerhalb der Topfzeit homogene Mischungen der beiden Reaktivkomponenten zu erzeugen (hierbei wird der Füllstoff idealerweise in einer der beiden Reaktivkomponenten vordispersiert).

Da sich diese Probleme kaum umgehen lassen, hat sich im Rahmen der eigenen Untersuchungen die radikalische Vernetzung von kationischen Polyurethanen durchgesetzt.

^a Linear aufgebautes Prepolymer auf Basis von Toluol-2,4-diisocyanat.

^b Schwach verzweigtes Polyesterpolyol.

^c Zeitfenster innerhalb dem reaktive Materialien verarbeitet werden können.

Die Verwendung eines kationischen Polyurethans mit nachhärtbaren Gruppen beseitigt hierbei gleichzeitig alle Probleme weitgehend. Die zeitliche Entkopplung von chemischem Aushärten und Präparation der Komposit-Vorstufen erlaubt unter anderem auch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln zur Senkung der Viskosität. Dadurch lassen sich homogenere Filme erstellen oder Spuren von Wasser über die Verdunstung von Azeotropen entfernen. Das Matrixpolymer dient gleichzeitig als kationischer Modifikator, wodurch die Interaktion mit der LS-Grenzfläche maximiert wird. Auf die Verwendung niedermolekularer Amphiphile (z.B. *Genamine*[®], *Jeffamine*[®]) kann somit verzichtet werden. Polymere Oberflächenmodifikatoren wie das verwendete kationische Polyurethan –im Folgenden als *SOME 1588* gekennzeichnet– sind aufgrund ihrer guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln (z.B. THF) gut als „Tenside“ geeignet um die Polarität der hydrophilen LS umzukehren. Daneben kommt eine ausgeprägte sterische Komponente zu tragen, da gequollene Polymerketten die dispergierten Taktotide auf Distanz halten.

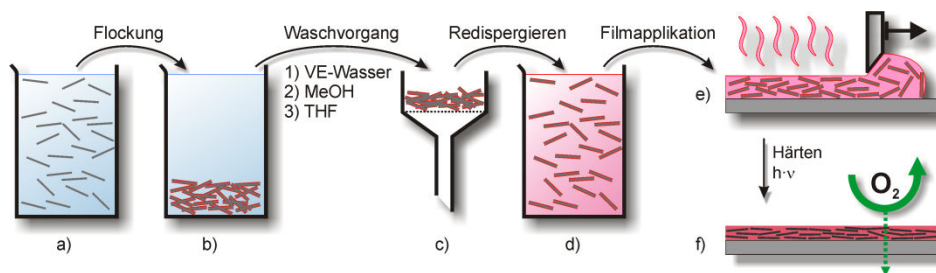


Abbildung 21. Schematischer Ablauf der Herstellung einer UV-härtenden Kompositbeschichtung. Wässrig dispergierter Li-Hec (**a**) wird durch Zugabe einer Polyurethandispersion geflockt (**b**). Nach Waschen (**c**) mit diversen Lösungsmitteln lässt sich der organisch modifizierte Hec wieder in einem Lösungsmittel dispergieren (**d**). Das Aufrakeln auf ein PP-Substrat (**e**) erzeugt nach Trocknung und UV-Härtung eine dünne Barrieremembran.

In der Publikation „UV-Cured, Flexible and Transparent Nanocomposite with Outstanding Oxygen Barrier“ (**Kapitel 6.4**) wird die Herstellung eines Barrierekomposites unter Verwendung eines UV-härtbaren Polyurethanes beschrieben (**Abbildung 21**). Li-Hectorit der mit einer milchsauren *SOME 1588*-Dispersion in Wasser geflockt wird, kann ohne Weiteres in THF redispergiert werden. Die Partikelgrößenverteilungen der Li-Hectorit-suspension in Wasser und der Suspension von organisch modifiziertem Hecorit unterscheiden sich kaum und weisen keine nennenswerten Spuren von Aggregaten auf. Das Eintrocknen dieser Suspension aus THF ergibt homogene Filme, dabei liegt die Trocknungsdauer im Bereich weniger Sekunden bis Minuten, im Gegensatz zu wässrigen Li-Hectoritsuspensionen die erst nach mehreren Tagen trocknen. Gibt man zu der

Suspension in THF Photoinitiatoren^a, so lassen sich UV-härtbare Barrierebeschichtungen erzeugen. Solange das Matrixpolymer noch nicht ausgehärtet ist, liegt genügend Mobilität (auch aufgrund der geringen Viskosität des Polymers) vor, welche das Ausgasen von verbliebenem THF erleichtert und Bildung von freiem Volumen verringert. Dieser Prozess konnte sogar noch unterstützt werden, indem man bis zu 25 Gew.% Ethylmethacrylat (EMA) als polymerisierbares Lösungsmittel mit geringem Dampfdruck zugibt. Nach der UV-Härtung (welche nur wenige Sekunden dauert) erhält man Polymer-Schichtsilicat Nanokomposite, welche neben großer Flexibilität auch hervorragende Barriere-eigenschaften sowie optische Eigenschaften aufweisen. Der Feststoffgehalt wird durch die Ladungsdichten des Polyurethans und des Li-Hectorites bestimmt und liegt in diesem Falle bei etwa 24 Gew. % (~11 vol %). Die Messung der Sauerstoffpermeation ergab eine Reduktion von $40,9 \text{ cm}^3 \text{ 100 } \mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ auf ein Level von $0,085 \text{ cm}^3 \text{ 100 } \mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$, was relativ etwa 0,2 % entspricht. Die Transparenz einer ersten Kompositschicht ist aufgrund von Oberflächenrauhigkeit sehr gering, jedoch kann durch Auftragen einer Deckschicht aus unbefülltem Polymer eine annähernd vollständige optische Transparenz erreicht werden.

Der gesamte Prozess ist schnell und effizient und erlaubt die Herstellung transparenter und flexibler Barrierebeschichtungen. Die Patentierung ist für Mitte/Ende 2010 geplant.

^a z.B. *Irgacure™ 500* von *Ciba Speciality Chemicals Inc.* (1:1 Mischung aus 1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ke-ton und Benzophenon)

5. QUELLEN

1. Heilbrunn Timeline of Art and History: Japan, 8000–2000 B.C. <http://www.metmuseum.org>; The Metropolitan Museum of Art. (März 2010)
2. Hartman, H. Photosynthesis and the Origin of Life. *Origins Life Evol. B.* **1998**, *28*, 515-521.
3. Cairns-Smith, A. G. Chemistry and the Missing Era of Evolution. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3830-3839.
4. Greenwell, H. C.; Coveney, P. V. Layered Double Hydroxide Minerals as Possible Prebiotic Information Storage and Transfer Compounds. *Origins Life Evol. B.* **2006**, *36*, 13-37.
5. *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. Eds.; Developments in Clay Science; Elsevier: Amsterdam, 2006.
6. Konta, J. Clay and Man: Clay Raw Materials in the Service of Man. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 275-335.
7. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Utracki, L. A. Eds. Rapra Technology Ltd.: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2004.
8. Utracki, L. A.; Sepehr, M.; Boccaleri, E. Synthetic, Layered Nanoparticles for Polymeric Nanocomposites WNCO. *Polym. Advan. Technol.* **2007**, *18*, 1-37.
9. Klopogge, J. T.; Komarneni, S.; Amonette, J. E. Synthesis of Smectite Clay Minerals: A Critical Review. *Clay. Clay Miner.* **1999**, *47*, 529-554.
10. Kalo, H.; Möller, M. W.; Ziadeh, M.; Dolejš, D.; Breu, J. Large Scale Melt-Synthesis in an Open Crucible of Na-fluorohectorite with Superb Charge Homogeneity and Particle Size. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 39-45.
11. *Tonminerale und Tone*; Lagaly, G.; Jasmund, K. Eds. Steinkopf Verlag: Heidelberg, 1993.
12. Laird, D. A. Influence of Layer Charge on Swelling of Smectites. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34*, 74-87.
13. Ferrage, E.; Lanson, B.; Sakharov, B. A.; Geoffroy, N.; Jacquot, E.; Drits, V. A. Investigation of Dioctahedral Smectite Hydration Properties by Modeling of X-ray Diffraction Profiles: Influence of Layer Charge and Charge Location. *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 1731-1743.
14. Fu, Y. T.; Heinz, H. Cleavage Energy of Alkylammonium-Modified Montmorillonite and Relation to Exfoliation in Nanocomposites: Influence of Cation Density, Head Group Structure, and Chain Length. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1595-1605.
15. Heinz, H.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L. Interaction Energy and Surface Reconstruction Between Sheets of Layered Silicates. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.

16. Breu, J.; Seidl, W.; Senker, J. Synthese von dreidimensional geordneten Einlagerungsverbindungen des Hectorits. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 80-90.
17. Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. Disorder in Smectites in Dependence of the Interlayer Cation. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 503-515.
18. Lagaly, G.; Gardolinsky, J. E. F. C. Grafted Organic Derivatives of Kaolinite: II. Intercalation of Primary n-Alkylamines and Delamination. *Clay Miner.* **2005**, 40, 547-556.
19. Nam, H. J.; Ishii, R.; Ebina, T.; Mizukami, F. Flexible Transparent Self-standing Binderless Clay Film Prepared by Hydrothermally-treated Synthetic Clay. *Materials Letters.* **2009**, 63, 54-57.
20. Ruitz-Hitzky, E.; van Meerbeek, A. Clay Mineral- and Organoclay-Polymer Nanocomposite. *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2006; pp 583-621.
21. Wedler, G. Die elektrischen Doppelschichten. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*; Wedler, G., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1997; pp 435-440.
22. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*; Müller, R. H. Eds. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart, 1996.
23. Pashley, R. M. DLVO and Hydration Forces Between Mica Surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ Electrolyte-Solutions - A Correlation of Double-Layer and Hydration Forces with Surface Cation-Exchange Properties. *J. Colloid Interf. Sci.* **1981**, 83, 531-546.
24. Pashley, R. M.; Israelachvili, J. N. Dlvo and Hydration Forces Between Mica Surfaces in Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, and Ba²⁺ Chloride Solutions. *J. Colloid Interf. Sci.* **1984**, 97, 446-455.
25. Pashley, R. M.; Israelachvili, J. N. Molecular Layering of Water in Thin-Films Between Mica Surfaces and its Relation to Hydration Forces. *J. Colloid Interf. Sci.* **1984**, 101, 511-523.
26. Kjellander, R.; Marcelja, S.; Quirk, J. P. Attractive Double-Layer Interactions Between Calcium Clay Particles. *J. Colloid Interf. Sci.* **1988**, 126, 194-211.
27. *Dispersionen und Emulsionen*; Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. Eds. Steinkopff Verlag Darmstadt: 1997.
28. Lagaly, G.; Bergaya, F.; Ammann, L. Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays with Copper Complexes Revisited. *Clay Miner.* **2005**, 40, 441-453.
29. Kalo, H.; Möller, M. W.; Kunz, D.; Audédat, A.; Breu, J. Facile Synthesis of Highly Swellable Lithium Fluorhectorite. *to be submitted.* **2010**.
30. Gelfer, M. Y.; Burger, C.; Nawani, P.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Si, M.; Rafailovich, M.; Panek, G.; Jeschke, G.; Fadeev, A. Y.; Gilman, J. W. Lamellar Nanostructure in Somasif-based Organoclays. *Clay. Clay Miner.* **2007**, 55, 140-150.
31. Barrer, R. M.; Jones, D. L. Chemistry of Soil Minerals .8. Synthesis and Properties of Fluorhectorites. *J. Chem. Soc. A.* **1970**, 1531pp.

32. Balnois, E.; Durand-Vidal, S.; Levitz, P. Probing the Morphology of Laponite Clay Colloids by Atomic Force Microscopy. *Langmuir*. **2003**, *19*, 6633-6637.
33. Tateyama, H.; Nishimura, S.; Tsunematsu, K.; Jinnai, K.; Adachi, Y.; Kimura, M. Synthesis of Expandable Fluorine Mica from Talc. *Clay. Clay Miner.* **1992**, *40*, 180-185.
34. Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. Charge Homogeneity in Synthetic Fluorohectorite. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213-4220.
35. Ashby, M. F. Materials and the Environment. *Phys. Status Solidi A*. **1992**, *131*, 625-638.
36. Chen, B. Q.; Evans, J. R. G. Impact Strength of Polymer-clay Nanocomposites. *Soft Matter*. **2009**, *5*, 3572-3584.
37. Kunowski, H.; Hofmann, U. Vergleichende Untersuchung von Kautschukfüllstoffen. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 289-300.
38. Okada, A.; Usuki, A. Twenty Years of Polymer-clay Nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 1449-1476.
39. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of Nylon-6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with Epsilon-Caprolactam. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1993**, *31*, 983-986.
40. Halpin, J. C.; Kardos, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16*, 344-352.
41. Sinha Ray, S.; Okamoto, M. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539-1641.
42. Chen, B.; Evans, J. R. G.; Greenwell, H. G.; Boulet, P.; Coveney, P. V.; Bowden, A. A.; Whiting, A. A Critical Appraisal of Polymer-clay Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 568-594.
43. Möller, M. W.; Handge, U. A.; Kunz, D. A.; Lunkenbein, T.; Altstädt, V.; Breu, J. Tailoring Shear-stiff, Mica-like Nanoplatelets. *ACS Nano*. **2010**, *4*, 717-724.
44. Borse, N. K.; Kamal, M. R. Estimation of Stresses Required for Exfoliation of Clay Particles in Polymer Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2009**, *49*, 641-650.
45. Gavara, R.; Hernandez, R. J. The Effect of Water on the Transport of Oxygen Through Nylon-6 Films. *J. Polym. Sci. B*. **1994**, *32*, 2375-2382.
46. *Diffusion in Polymers*; Neogi, P. Eds. Marcel Dekker Inc.: New York, 1996.
47. Leterrier, Y. Durability of Nanosized Oxygen-barrier Coatings on Polymers - Internal Stresses. *Progress in Materials Science*. **2003**, *48*, 1-55.
48. Tropsha, Y. G.; Harvey, N. G. Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport Through Silicon Oxide Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures. *J. Phys. Chem. B*. **1997**, *101*, 2259-2266.
49. Haas, K. H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Schottner, G. Functionalized Coatings Based on Inorganic-organic Polymers (ORMOCER®s) and Their Combination with

- Vapor Deposited Inorganic Thin Films. *Surface & Coatings Technology*. **1999**, *111*, 72-79.
50. Hu, Y. S.; Schiraldi, D. A.; Hiltner, A.; Baer, E. Structural Model for Oxygen Permeability of a Liquid Crystalline Polymer. *Macromolecules*. **2003**, *36*, 3606-3615.
 51. Moser, E. M.; Urech, R.; Hack, E.; Kunzli, H.; Müller, E. Hydrocarbon Films Inhibit Oxygen Permeation Through Plastic Packaging Material. *Thin Solid Films*. **1998**, *317*, 388-392.
 52. Leterrier, Y.; Singh, B.; Bouchet, J.; Manson, J. A. E.; Rochat, G.; Fayet, P. Supertough UV-curable Silane/silica Gas Barrier Coatings on Polymers. *Surface & Coatings Technology*. **2009**, *203*, 3398-3404.
 53. Lewis, J. Material Challenge for Flexible Organic Devices. *Materials Today*. **2006**, *9*, 38-45.
 54. Choi, M. C.; Kim, Y.; Ha, C. S. Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. *Prog. Polym. Sci*. **2008**, *33*, 581-630.
 55. Lange, J.; Wyser, Y. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - A Review. *Pack. Technol. Sci*. **2003**, *16*, 149-158.
 56. Nielsen, L. E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. *J. Macromol. Sci., A*. **1967**, *1*, 929-942.
 57. Brydges, W. T.; Gulati, S. T.; Baum, G. Permeability of Glass Ribbon-reinforced Composites. *J. Mater. Sci*. **1975**, *10*, 2044-2049.
 58. Cussler, E. L.; Hughes, S. E.; Ward, W. J.; Aris, R. Barrier Membranes. *J. Membrane Sci*. **1988**, *38*, 161-174.
 59. Fredrickson, G. H.; Bicerano, J. Barrier Properties of Oriented Disk Composites. *J. Chem. Phys*. **1999**, *110*, 2181-2188.
 60. Lusti, H. R.; Osman, M. A.; Mittal, V. The Aspect Ratio and Gas Permeation in Polymer Layered Silicate Nanocomposites. *Macromol. Rapid Commun*. **2004**, *25*, 1145-1149.
 61. Gusev, A. A.; Lusti, H. R. Rational Design of Nanocomposites for Barrier Applications. *Adv. Mater*. **2001**, *13*, 1641-1643.
 62. Goodyer, C. E.; Bunge, A. L. Comparison of Numerical Simulations of Barrier Membranes with Impermeable Flakes. *J. Membrane Sci*. **2009**, *329*, 209-218.
 63. Choudalakis, G.; Gotsis, A. D. Permeability of Polymer/clay Nanocomposites: A Review. *Eur. Polym. J*. **2009**, *45*, 967-984.
 64. Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. **2008**, *49*, 3187-3204.
 65. Lusti, H. R. Dissertation. ETH Zürich, 2003.
 66. Hemmen, H.; Ringdal, N. I.; De Azevedo, E. N.; Engelsberg, M.; Hansen, E. L.; Meheust, Y.; Fossum, J. O.; Knudsen, K. D. The Isotropic-Nematic Interface in

- Suspensions of Na-Fluorohectorite Synthetic Clay. *Langmuir*. **2009**, *25*, 12507-12515.
67. Bakk, A.; Fossum, J. O.; da Silva, G. J.; Adland, H. M.; Mikkelsen, A.; Elgsaeter, A. Viscosity and Transient Electric Birefringence Study of Clay Colloidal Aggregation. *Phys. Rev. E*. **2002**, *65*.
 68. Langmuir, I. The Role of Attractive and Repulsive Forces in the Formation of Tactoids, Thixotropic Gels, Protein Crystals and Coacervates. *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 873-896.
 69. Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E. Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle. *Polymer*. **2004**, *45*, 487-506.
 70. Sato, H.; Yamagishi, A.; Kawamura, K. Molecular Simulation for Flexibility of a Single Clay Layer. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, *105*, 7990-7997.
 71. Launey, M. E.; Ritchie, R. O. On the Fracture Toughness of Advanced Materials. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2103-2110.
 72. Bonderer, L. J.; Studart, A. R.; Woltersdorf, J.; Pippel, E.; Gauckler, L. J. Strong and Ductile Platelet-reinforced Polymer Films Inspired by Nature: Microstructure and Mechanical Properties. *J. Mater. Res.* **2009**, *24*, 2741-2754.
 73. Ou, C. C.; Yang, J. C. EP 0212930, **1986**.
 74. <http://www.inmat.com/> (Februar 2010)
 75. Utracki, L. A. Intercalation of Clay. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Utracki, L. A., Ed.; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2004; pp 97-200.
 76. Utracki, L. A. Exfoliation of Clay. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*; Utracki, L. A., Ed.; Rapra Technology Ltd.: Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 2004; pp 201-256.
 77. Kato, M.; Usuki, A.; Yasue, K.; Katahira, S.; Yoshikawa, M.; Fujimoto, K.; Wang, Z.; Massam, J.; Pinnavaia, T. J.; Oya, A.; Tsai, T. Y. Nanocomposite Synthesis and Properties. *Polymer-Clay Nanocomposites*; Pinnavaia, T. J.; Beall, G. W., Eds.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester UK, 2000; pp 97-189.
 78. DIN 53380-3 Bestimmung der Gasdurchlässigkeit. 1998.
 79. Möller, M. W.; Kalo, H.; Breu, J.; Nennemann, A.; Bahnmüller, S.; Maleika, R. EP2168918A1, **2008**.
 80. Jagodzinski, H. Eindimensionale Fehlordnung in Kristallen und ihr Einfluss auf die Röntgeninterferenzen. 1. Berechnung des Fehlordnungsgrades aus den Röntgeninterferenzen. *Acta Crystallogr.* **1949**, *2*, 201-207.
 81. Jakobsen, H. J.; Nielsen, N. C.; Lindgreen, H. Sequences of Charged Sheets in Rectorite. *Am. Mineral.* **1995**, *80*, 247-252.
 82. Stixrude, L.; Peacor, D. R. First-principles Study of Illite-smectite and Implications for Clay Mineral Systems. *Nature*. **2002**, *420*, 165-168.

83. Sawhney, B. L.; Reynolds, R. C. Interstratified Clays as Fundamental Particles - A Discussion. *Clay. Clay Miner.* **1985**, *33*, 559.
84. Meier, L. P.; Nüesch, R. The Lower Cation Exchange Capacity Limit of Montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *217*, 77-85.
85. Wang, X. Y.; Du, Y. M.; Luo, J. W.; Yang, J. H.; Wang, W. P.; Kennedy, J. F. A Novel Biopolymer/rectorite Nanocomposite with Antimicrobial Activity. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 449-456.
86. Fang, P. F.; Chen, Z.; Zhang, S. P.; Wang, S. J.; Wang, L. Y.; Feng, J. W. Microstructure and Thermal Properties of Ethylene-(vinyl acetate) Copolymer/rectorite Nanocomposites. *Polymer International.* **2006**, *55*, 312-318.
87. Liu, J. H.; Wang, A. Q. Study on Superabsorbent Composites. XXI. Synthesis, Characterization and Swelling Behaviors of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/organo-rectorite Nanocomposite Superabsorbents. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 678-686.
88. Brown, G. M.; Brunschwig, B. S.; Creutz, C.; Endicott, J. F.; Sutin, N. Homogeneous Catalysis of the Photoreduction of Water by Visible Light. Mediation by a Tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)-cobalt(II) Macrocycle System. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1298-1300.
89. Odobel, F.; Massiot, D.; Harrison, B. S.; Schanze, K. S. Photoinduced Energy Transfer Between Ruthenium and Osmium Tris-bipyridine Complexes Covalently Pillared into Gamma-ZrP. *Langmuir.* **2003**, *19*, 30-39.

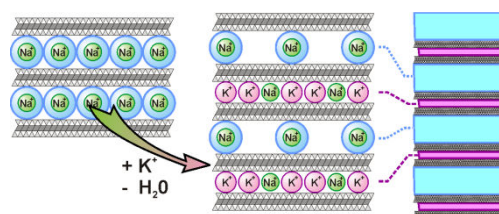
6. ERGEBNISSE

6.1. EINE EINFACHE UND SKALIERBARE SYNTHESE VON RECTORIT

Michael W. Möller[†], Dunja Hirsemann[†], Frank Haarmann[‡], Jürgen Senker[†] and Josef Breu^{†}*

Facile Scalable Synthesis of Rectorites

Erschienen in: *Chemistry of Materials*. **2010**, 22, 186-196



[†]Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95440 Bayreuth, [‡]Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen, 52074 Aachen.

* josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde zusammen mit Prof. *Josef Breu* erarbeitet. Mein Anteil dieser Veröffentlichung bestand aus der Planung und Durchführung der praktischen Versuche in **Kapitel 3.1** bis **3.3**. Die Hydrosorptionsmessungen in **Kapitel 3.4** wurden extern von der Fa. *Quantachrome* in meinem Auftrag durchgeführt und ebenfalls von mir ausgewertet. Die Festkörper-NMR-Messungen in **Kapitel 3.5** wurden von *Dunja Hirsemann* in Zusammenarbeit mit Prof. *Jürgen Senker* durchgeführt, für die Auswertung dieser Spektren hat Prof. *Frank Haarmann* relevante Daten beigesteuert.

Verfasst wurde diese Publikation hauptsächlich von Prof. *Josef Breu* und mir. *Dunja Hirsemann* und Prof. *Jürgen Senker* haben zum **Kapitel 3.5** (Festkörper-NMR) beigetragen.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 66 %.

6.1.1. FACILE, SCALABLE SYNTHESIS OF RECTORITES

Facile Scalable Synthesis of Rectorites

Michael W. Möller,[†] Dunja Hirsemann,[†] Frank Haarmann,[‡]
Jürgen Senker,[†] and Josef Breu^{*†}[†]Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany and
[‡]Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen, D-52074 Aachen, Germany

Received September 8, 2009. Revised Manuscript Received November 16, 2009

Using a synthetic Na-fluorohectorite ($[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$), mixed-cation heterostructures with an alternating interstratification pattern are formed under appropriate conditions via simple cation-exchange reactions. The most important requirement for the spontaneous formation of these ordered mixed-layer structures is a high degree of charge homogeneity of the smectite. The partial exchange of cations with largely different hydration enthalpies (Na^+ by K^+) results in the regular interstratification of hydrated ($d = 12.4 \text{ \AA}$) and nonhydrated ($d = 10.0 \text{ \AA}$) interlayers at 40% relative humidity (RH). By combining analytical methods that are sensitive to either hydrated or collapsed interlayers (selective cation exchange, hydrosorption isotherms, and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy), we proposed a novel mechanism that is centered at the interlayers and does not require polar lamellae, as suggested in the literature for rectorite formation. Upon formation of the regular interstratification, the charge density of the interlayers changes from homogeneous to alternating between interlayers in the stacking direction. This simple redistribution of exchangeable interlayer cations is facile and rapid. The cation exchange capacity (CEC) of the collapsed interlayers is higher than the average CEC, while the CEC of the hydrated interlayers will be correspondingly lower. The local CEC of these interlayers deviates by $\sim 18\%$ – 28% from the average CEC, as calculated independently from ion-exchange experiments and hydrosorption measurements. Moreover, this alternating differentiation of the interlayer cation concentration seems to be driven by thermodynamics. Even a mixture of homocationic Na-hectorite and K-hectorite slowly converts to a regularly interstratified material when immersed in water. After the interlayers are differentiated, they may be selectively manipulated, creating dual functional materials, where distinct nanoreactors are separated by a 1-nm-thick insulating lamellae and are arranged in a regular manner.

1. Introduction

The chemical and physical properties of many layered materials can easily be tuned by intercalation. Consequently, a plethora of applications in various fields of current materials chemistry (e.g., for sensor or electrode materials, adsorbents, catalysts, fillers, and additives) has been examined.^{1–10} Smectites are often singled out among layered materials, because the solvation or complexation

of their interlayer cations increases their intracrystalline reactivity.^{11,12} Moreover, the silicate lamellae that build 2:1 layered silicates like smectites represent two-dimensional polyanions. Consequently, the Coulombic interaction with the interlayer cations tends to minimize the average basal spacings. Therefore, mixed interlayer cations of different sizes will be segregated into different interlayers. The different interlayers of such interstratified materials may be stacked in an ordered (regular) or random fashion.

The most trivial intracrystalline reaction, the hydration of interlayer cations, which is also referred to as swelling, has been extensively investigated over decades^{13–17} and

*Author to whom correspondence should be addressed. Tel.: (+49) 921-552530. Fax: (+49) 921-552788. E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de.

- (1) Fukuda, K.; Akatsuka, K.; Ebina, Y.; Ma, R.; Takada, K.; Nakai, I.; Sasaki, T. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1689–1695.
- (2) Behrens, M.; Wontcheu, J.; Kiebach, R.; Bensch, W. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 5021–5029.
- (3) Behrens, M.; Riemenschneider, O.; Bensch, W.; Indris, S.; Wilkening, M.; Heitjans, P. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1569–1576.
- (4) Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2065–2074.
- (5) Tsapatsis, M.; Maheshwari, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4262–4263.
- (6) Stöcker, M.; Seidl, W.; Seyfarth, L.; Senker, J.; Breu, J. *Chem. Commun.* **2008**, 629–631.
- (7) Morel, J. P.; Marry, V.; Turq, P.; Morel-Desrosiers, N. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2812–2817.
- (8) Mariychuk, R.; Baumgartner, A.; Wagner, F. E.; Lerf, A.; Dubbe, A.; Moos, R.; Breu, J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5377–5387.
- (9) Baumgartner, A.; Sattler, K.; Thun, J.; Breu, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1640–1644.
- (10) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.

- (11) Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G. *Handbook of Clay Science*; Elsevier: Amsterdam, 2006.
- (12) Konta, J. *Appl. Clay Sci.* **1995**, *10*, 275–335.
- (13) Marry, V.; Malikova, N.; Cadene, A.; Dubois, E.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J. M. *J. Phys. Condens. Mat.* **2008**, *20*, 4205.
- (14) Malikova, N.; Cadene, A.; Dubois, E.; Marry, V.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17603–17611.
- (15) Tenorio, R. P.; Alme, L. R.; Engelsberg, M.; Fossum, J. O.; Hallwass, F. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 575–580.
- (16) da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 094114.
- (17) da Silva, G. J.; Fossum, J. O.; DiMasi, E.; Maloy, K. J.; Lutnaes, S. B. *Phys. Rev. E* **2002**, *66*, 011303.

Article

Chem. Mater., Vol. 22, No. 1, 2010 187

has been recently reviewed by Ferrage et al.¹⁸ Numerous models have been proposed to explain this phenomenon, and different coordinating water molecule structures within the interlayer have been suggested. Since they are generated under relatively mild conditions, the intracrystalline reactivity of natural clay minerals is nonuniform and often masked by the immanent charge heterogeneities. Since electrostatics plays an important role in the cation exchange processes of clay minerals, these local charge fluctuations alter the exchange properties over various length scales. Most analytical methods such as powder X-ray diffraction (PXRD) only allow for the observation of average values, and localized swelling data are difficult to obtain. Contrary to natural smectites, hectorites synthesized from the melt exhibit a highly homogeneous charge density, which helps to overcome these difficulties. Moreover, charge homogeneity fosters the formation of regular interstratification when performing a partial exchange of two interlayer cations, which differ in size or hydration at a given relative humidity (RH).^{9,19} However, the charge heterogeneity of natural smectites always triggers random interstratifications.

Using these regular interstratified materials, two distinct nanoreactors separated by a 1-nm-thick insulating lamellae are arranged in a regular manner, which provides several advantages, such as the possibility for an electronic or energetic communication between the two adjacent reaction spaces. Pinnavaia described the formation of a mixed inorganic–organic layered material using cationic amphiphiles^{20–22} and explored numerous potential applications of these materials. A rare representative of a natural regular interstratified material—rectorite—was recently proven to be advantageous over simple smectites when used as an inorganic reinforcing filler in polymer–layered silicate nanocomposites.^{23–25}

In addition to material science aspects, there is a great deal of interest in these mixed-layer minerals, because they have been attributed to playing a role in the formation of life as simple inorganic prebiotic RNA.^{26–28} Additionally, and largely unnoticed by the material science community, interstratified materials are of interest to the geochemistry community and oil industry, because illite–smectite interstratified clay minerals are ubiquitous in sedimentary basins and are related to

the maturation, migration, and trapping of hydrocarbons.²⁹

Despite this broad interdisciplinary interest in regular interstratified materials, their hypothesized structures are controversial. Two competing models have been proposed, each with profoundly different consequences for describing the diagenetic processes. Attempts to experimentally clarify the mechanism of formation or specify the structure in natural regularly interstratified clays have been prone to failure due to small crystal sizes, complex composition, and turbostratic stacking (translational and/or rotational disorder between adjacent lamellae in the stack). To elucidate the formation mechanism of regular interstratified materials, synthetic model substances must be used. Once the mechanism is established, robust and versatile large-scale synthesis may be established, which is needed for material science applications.

Applying a synthetic fluorohectorite allows us to conduct a detailed analysis of the composition, structure, and local environment of interlayer cations and enables us to propose a novel mechanism for the formation of ordered mixed-layer materials that, thus far, has been overlooked. Furthermore, we succeeded in an inexpensive and simple production of an ordered mixed-layer material that allows for further modification by intercalation while preserving the desirable alternating structural pattern.

2. Experimental Methods

The clay used in this study was a synthetic Na-fluorohectorite (Na-Hec) that was prepared in a closed molybdenum crucible via melt synthesis according to a published procedure.¹⁹ The chemical composition of the synthesized Na-Hec was initially $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (formula unit), but when washed with water, ~14% of the total Na^+ is released due to hydrolysis of the Na-silanolate groups located at the edges of the lamellae. As a result, the effective layer charge (x) is slightly less than 0.5. For both the initial and washed Na-Hec, the cation exchange capacity (CEC), as determined by the $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ method described by Lagaly³⁰, was 113 and 97 mequiv/100 g, respectively. $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ was prepared from CuSO_4 (99.99%) and triethylene tetramine (>97%, trien) was purchased from Sigma Aldrich. Samples were filtered using Whatman Anotop 0.1- μm syringe filters prior to the photometric measurements.

Partial exchange of $[\text{K}]^{\text{inter}}$ for $[\text{Na}]^{\text{inter}}$ was performed in glass vessels with screw caps. Typically, 500 mg of unwashed, dry Na-Hec was first immersed in water to preswell the fluorohectorite. The amount of water added was adjusted so that, upon addition of the various volumes of aqueous KCl (p.a. quality, from Grüssing GmbH) (2 g/L) needed to achieve the desired degree of exchange, a constant final concentration of 0.02 M in KCl was achieved for all suspensions. For example, 501.04 mg of Na-Hec was immersed in 4.07 mL of water and then 12.156 mL of the KCl solution was added for the 50% exchange. The amount of K^+ added is normalized to the theoretical stoichiometry, assuming a molar mass of 386.07 g/mol for the unwashed Na-Hec, and the Na^+ content was 0.5 mol/mol_{Na-Hec}. The solutions were thoroughly mixed in

- (18) Ferrage, E.; Lanson, B.; Malikova, N.; Plancon, A.; Sakharov, B. A.; Drits, V. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3499–3512.
 (19) Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213–4220.
 (20) Pinnavaia, T. J.; Ijdo, W. L.; Lee, T. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 79–83.
 (21) Pinnavaia, T. J.; Ijdo, W. L. *J. Solid State Chem.* **1998**, *139*, 281–289.
 (22) Ijdo, W. L.; Pinnavaia, T. J. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3227–3231.
 (23) Wang, X. Y.; Du, Y. M.; Luo, J. W.; Yang, J. H.; Wang, W. P.; Kennedy, J. F. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *77*, 449–456.
 (24) Liu, J. H.; Wang, A. Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 678–686.
 (25) Yu, J. H.; Cui, G. J.; Wei, M.; Huang, J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3367–3377.
 (26) Cairns-Smith, A. G. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 3830–3839.
 (27) Greenwell, H. C.; Coveney, P. V. *Origins Life Evol. B* **2006**, *36*, 13–37.
 (28) Hartman, H. *Origins Life Evol. B* **1998**, *28*, 515–521.

- (29) Stixrude, L.; Peacor, D. R. *Nature* **2002**, *420*, 165–168.
 (30) Lagaly, G.; Bergaya, F.; Ammann, L. *Clay Miner.* **2005**, *40*, 441–453.

an overhead shaker at room temperature (RT). The resulting heterocationic fluorohectorites were repeatedly washed with deionized water until the test for Cl^- using AgNO_3 was negative. All supernatants were collected, filtered, and analyzed for Na^+ and K^+ using a Varian SpectrAA-100 atomic absorption spectrometer. The heterocationic hectorites were separated from the suspensions by centrifugation and then freeze-dried. For the AAS analyses of the solid samples, 20-mg samples were weighed into a clean 150-ml Teflon flask. After adding 1.5 mL of 30 wt % HCl (Merck), 0.5 mL of 85 wt % H_3PO_4 , 0.5 mL of 65 wt % HNO_3 (Merck), and 1 mL of 48 wt % HBF_4 (Merck), the samples were digested in a MLS 1200 Mega microwave digestion apparatus for 6.5 min and heated at 600 W (MLS GmbH, Mikrowellen-Labor-Systeme, Leutkirch, Germany). The closed sample containers were cooled to RT, and the clear solution was diluted to 100 mL in a volumetric flask prior to analysis.

The $[\text{Na}]^{\text{inter}} \rightarrow [\text{Cu}(\text{trien})]^{\text{inter}}$ exchange of the ordered Na:K-Hec was conducted at RT. A freeze-dried portion of Na:K-Hec (250 mg) was suspended in ~ 10 mL of deionized water. Then, 4 mL of a freshly prepared 50 mM solution of $\text{Cu}(\text{trien})\text{Cl}_2$ and more deionized water was added to bring the total volume to 25 mL. After shaking for 10 min, the hectorite was centrifuged and washed until the supernatant was colorless.

Textured PXRD samples were prepared by quickly drying a few drops of the aqueous fluorohectorite suspensions on a microscope slide (Menzel Gläser) at 120 °C in a furnace. The samples were equilibrated at ambient conditions (RT, 40%–55% RH) prior to measurement on a Panalytical XPERT-PRO diffractometer with a X'Celerator Scientific detector using nickel-filtered $\text{Cu K}\alpha$ radiation (40 kV, 40 mA). The use of a highly (001)-textured sample in Bragg–Brentano-geometry (reflection mode) simplifies the analysis since basal reflections are amplified while hk -bands fade or even vanish.

Hydrosorption measurements were performed with a Quantachrome Hydrosorb-1000 at 25 °C and relative water vapor pressures ranging from 0.05 to 0.95. Samples were dehydrated at 300 °C for 1 h in vacuo prior to measurement.

The solid-state ^{23}Na NMR spectra were obtained under magic angle spinning (MAS) conditions with a Bruker Avance II 300 spectrometer operating at a resonance frequency ν_0 of 79.4049 MHz. All measurements were performed using a standard double-resonance 4-mm MAS probe (Bruker) at RT. The freeze-dried samples were held in zirconia rotors and spun at 12.5 kHz. The pulse length was set to 1.7 μs , optimized with respect to the maximal intensity of Na-Hec at 45% RH, giving a recycling delay of 3.5 s. The peak positions are referenced with respect to 1 M NaCl solution. The samples were measured at 0% RH and 45% RH. The samples at 0% RH were heated at 180 °C in a fine vacuum at least for 3 days and kept under dry argon. The samples at 45% RH were equilibrated for at least 3 days at constant RH. The completely exchanged K-Hec* was prepared from the regularly interstratified Na:K-Hec by the addition of 1 M KCl solution in excess. After vigorous manual shaking for 1 min, the vessel was placed into an overhead shaker for 2 days at RT. Since some aggregates were present, the dispersion was sonicated in an ultrasonic bath for 5 min and the reaction was continued for another 3 days. The KCl solution was renewed once during this time. The fluorohectorite was finally washed with deionized water until the test for Cl^- using AgNO_3 was negative.

The calculations of the quadrupole coupling tensor of Na^+ (electric-field gradient) were performed with CASTEP (MS Modeling 4.0 package by Accelrys). Single-point calculations were performed with the unit cell and atomic coordinates taken

from taeniolite, $^{31}[\text{K}_{1,0}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2,0}\text{Li}_{1,0}]^{\text{oc}}[\text{Si}_4]^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$. The symmetry was reduced to P1; however, the stacking mode was fixed to 1 M with hexagonal cavities encompassing the interlayer cations arranged exactly opposite. Thus, no rotational or translational planar defects were allowed for the DFT calculations. To circumvent a mixed occupancy of the octahedral sites by Li and Mg, all octahedral positions were filled with Mg, which carries a reduced formal charge of $5/3$ instead of 2, to generate a layer charge of 1 per formula unit (pfu). The two symmetrically independent interlayer cation positions in P1 were filled with 1 K^+ and 1 Na^+ , respectively. The calculation of the exchange correlation energies was implemented using the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) functional. The “on the fly” pseudopotentials were used with a kinetic energy cutoff for the planewave basis set of 610 eV. The sampling was accomplished over 15 k -points.

3. Results and Discussion

3.1. Incremental Cation Exchange. For natural and some synthetic materials produced at low temperatures, it has been established that the charge density is rather heterogeneous; hence, the intracrystalline reactivity is expected to be nonuniform.^{32–34} With clays such as these, the partial cation exchange with interlayer cations of different sizes produces heterocationic clays where the different cations usually segregate into different interlamellar spaces. However, due to the heterogeneity, the different basal spacings are randomly stacked and statistically interstratified materials are obtained. Monte Carlo simulations of the order–disorder behavior of octahedral phyllosilicate sheets confirm that, for most compositions, the cations are short-range-ordered; that is, the layers inherently exhibit charge heterogeneities at low temperatures.³⁵ Although this short-range order has been found to be heavily dependent on the nature of the cation, temperatures exceeding 1000 K are often necessary to achieve a disordered solid solution with a homogeneous charge density. The synthetic Na-Hec used in this study was synthesized from melt and indeed shows a uniform intracrystalline reactivity, as determined by various intercalation reactions.^{13,14,19,36}

Given a layer charge of 0.5 pfu, the Na-Hec forms a monolayer hydrate with a d -value of 12.3 Å under ambient conditions (RT, 40%–55% RH), whereas the correspondent K-Hec collapses to 10.0 Å (see Figure S1 in the Supporting Information). This is mainly attributed to the difference in hydration enthalpy, which is -406 kJ/mol for Na^+ and only -322 kJ/mol for K^+ . Thus, upon partial cation exchange with K^+ , a situation will be encountered

- (31) Toraya, H.; Iwai, S.; Marumo, F.; Hirao, M. Z. *Kristallogr.* **1977**, *146*, 73–83.
- (32) Decarreau, A.; Grauby, O.; Petit, S. *Appl. Clay Sci.* **1992**, *7*, 147–167.
- (33) Müller, F.; Besson, G.; Manceau, A.; Drits, V. A. *Phys. Chem. Miner.* **1997**, *24*, 159–166.
- (34) Lagaly, G. *Clays Controlling the Environment*; Churchman, G. J., Fitzpatrick, R. W., Eggleton, R. A., Eds.; CSIRO Publishing: Melbourne, Australia, 1995; pp 137–144.
- (35) Palin, E. J.; Dove, M. T.; Hernandez-Laguna, A.; Sainz-Diaz, C. I. *Am. Mineral.* **2004**, *89*, 164–175.
- (36) Breu, J.; Stoll, A.; Lange, K. G.; Probst, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1232–1235.

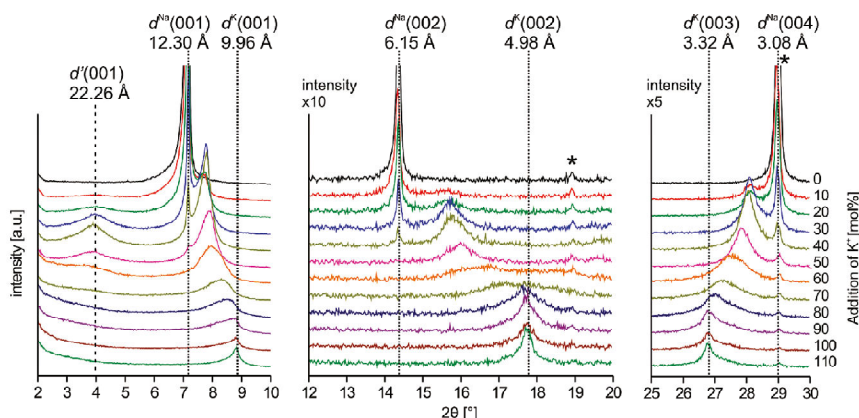


Figure 1. Details of the PXRD patterns with respect to the added amount of K^+ . Reflections of a trace impurity of protoamphibole are marked with an asterisk.

in which two differently sized interlayer cations, hydrated Na^+ and nonhydrated K^+ , segregate into different interlayer spaces.

It is also noteworthy that, since we are dealing with a hectorite-type clay, the permanent negative charge of the silicate lamella is derived exclusively from isomorphous substitution within the octahedral sheet, and thus, the charge distribution perpendicular to the lamellae is symmetrical by definition. Nevertheless, upon partial cation exchange, we observe a strong tendency for the formation of regular interstratifications with this type of clay. Upon incremental addition of K^+ , immediately ordered mixed-layer domains (Reichweite I, denoted as R1) consisting of swelling smectitic (IWL; basal spacing of 12.3 Å) and nonswelling illite-like (OWL; basal spacing of 10.0 Å) interlayers are regularly stacked and have been observed by powder X-ray diffraction (PXRD; see Figure 1). Obviously, at low degrees of exchange, the number of collapsed/dehydrated, illite-like interlayers is less than that of the hydrated smectite-type interlayers. The relative amounts of hydrated and collapsed interlayers are expressed by ω_{hyd} and ω_{col} , respectively.

Even at minor degrees of exchange ($\omega_{hyd} > \omega_{col}$), the basal reflections of the Na-Hec end-member were not shifted toward the position of the K-Hec end-member, as might be expected from Méring's law.^{37,38} Instead, a new set of basal reflections of the ordered mixed-layer Na:K-Hec is immediately observed, even at partial exchanges as low as 10% K^+ . This indicates that, even at the initial stages of exchange, ordered domains seem to be preferentially built, increasing the tendency of forming such regularly interstratified materials. Upon further K^+ -exchange, the intensities of the 00/ series of the Na-Hec end-member gradually vanish, while, correspondingly, the intensities of the 00/ series of the ordered mixed-layer Na:K-Hec steadily increase. The volume of the ordered mixed-layer domains

increases as the exchange progresses, while the homoionic Na-Hec domains vanish to the same extent. The intensity of the $d'(001)$ -superstructure reflex at 22.3 Å is maximized at an addition of 40%–50% K^+ , which indicates that $\omega_{hyd} = \omega_{col}$ is approached. Upon further exchange, $d'(001)$ diminishes quickly and is completely gone when 60% K^+ is reached.

The immediate formation of a second domain of regularly interstratified stacks suggests that K^+ -exchange does not proceed randomly within a tactoid. It seems that, after a particular interlayer collapses, it acts as a nucleus for the propagation of the ordered domain, which advances in a cooperative manner along the stacking direction. We will return to this point when we discuss the formation mechanism of the ordered domains. Interestingly, the further addition of K^+ beyond $\omega_{hyd} = \omega_{col}$ does not yield a second, pure K-Hec phase in addition to the regularly interstratified domain, but, instead, a surplus of collapsed interlayers ($\omega_{hyd} < \omega_{col}$) is randomly interspersed between the ordered Na:K-Hec domains (see Figure 2d), as indicated by the gradual shift of $d'(002)$ according to Méring's law, until it finally merges into the $d(001)$ of the K-Hec end-member.

The ordered mixed-layer material (R1, $\omega_{hyd} = \omega_{col}$) closely resembles the natural mineral rectorite, which also shows a regularly interstratified sequence of illite- and smectite-like layers. Although experimental evidence is scarce, because of the reasons listed in the Introduction, it is generally accepted that the regular alteration of hydrated and nonhydrated interlayers coincides with alternating pronouncedly different densities of interlayer cations.³⁹ These regular charge density variations of smectite-type and mica-type interlayer cation densities are, in turn, thought to be the consequence of an ordered stacking of polar lamellae. Each lamella in the stack is identical and contains an aluminum-rich and an aluminum-poor tetrahedral sheet. The up-down alternating of these polar lamellae results in two distinct interlamellar spaces (see Figure 3). The smectite-like interlamellar

(37) Méring, J. *Acta Crystallogr.* **1948**, *2*, 371–377.

(38) Moore, D. M.; Reynolds, R. C.; Duane, M. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1997.

(39) Brown, G. *Phil. Trans. R. Soc. London A* **1984**, *311*, 221–240.

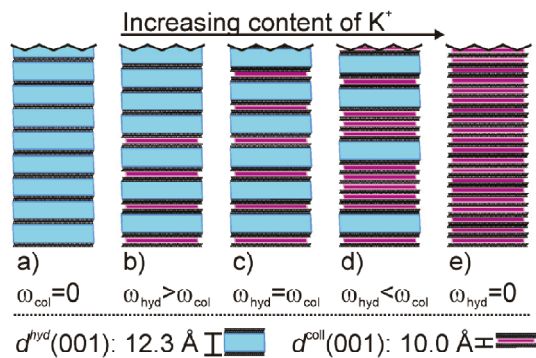


Figure 2. Scheme of the evolution of ordered ($R = 1$) mixed-layer domains with increasing degrees of cation exchange: (a) homocationic, hydrated Na-Hec ($\omega_{col} = 0$); (b) increasing mixed-layer domain added to a still-homocationic Na-Hec domain ($\omega_{hyd} > \omega_{col}$); (c) perfect mixed-layer structure ($\omega_{hyd} = \omega_{col}$); (d) statistical interstratification of residual swelling interlayers ($\omega_{hyd} < \omega_{col}$) within collapsed domains; and (e) completion of the exchange ($\omega_{hyd} = 0$).

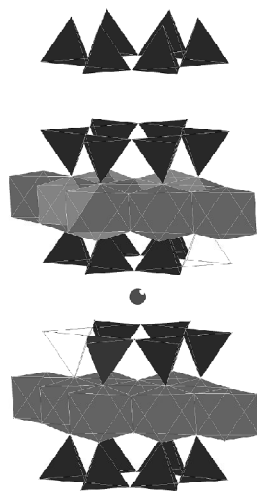


Figure 3. Thermodynamically preferred structural model for the regular interstratification of illite and smectite (rectorite), as proposed by Stixrude and Peacor,²⁹ based on DFT calculations. Dark tetrahedra represent Si, light tetrahedra represent Al, and dark spheres represent interlayer cations.

space is adjacent to low-charge tetrahedral sheets, and the illite-like one is adjacent to high-charge tetrahedral sheets. Stixrude and Peacor recently proved, with DFT calculations, that this model is energetically favored over alternative models discussed in the literature.²⁹ According to this model, complete dissolution and neocrystallization of both lamellae and stacked tactoids are the most likely building mechanisms for interstratified materials, because the differences in Al–Si ordering between rectorite and the two end-members of illite and smectite cannot be achieved by low-temperature solid-state diffusion of Al and Si. However, even when one does accept dissolution and neocrystallization as the building mechanism, the driving force for the formation of polar lamellae is unclear, and this situation is even more vague for the oriented alternating stacking.

In the present experiments, we are clearly dealing with symmetric, nonpolar lamellae, as highlighted previously. Solubilities are too low, reaction times are too short, and temperatures are too low to allow any structural changes of the silicate lamellae. Consequently, another simpler and more rapid mechanism must be in action to break symmetry along the stacking direction and to differentiate between two distinct interlamellar spaces in an ordered fashion.

The few incidences in which ordered interstratified materials have been reported in the literature provide a first hint toward this mechanism. Tateyama synthesized $[\text{Na}_{0.66}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.70}]^{\text{oc}}[\text{Si}_{3.95}\text{Al}_{0.02}\text{Mg}_{0.03}]^{\text{tet}}\text{O}_{10.06}\text{F}_{1.88}$ using a high-temperature solid-state reaction (2 h, 800 °C) by reacting talcum with Na_2SiF_6 .⁴⁰ Upon a 50% cation exchange by Mg^{2+} and partial drying by heating the sample to 73 °C, superstructure reflections were observed at 22.1 and 11.6 Å, which were explained by the ordered interstratification of hydrated Mg interlayers and collapsed Na interlayers. As already mentioned, Pinnavaia et al.^{20–22} described the formation of mixed inorganic organic ordered interstratifications using a commercial, high-charge lithium hectorite (Corning, Inc.), which was manufactured by a melt synthesis. Finally, regular interstratification is frequently encountered in natural vermiculites.⁴¹ Sawhney suggested that the formation of ordered mixed-layer materials resulted from the density reduction of interlayer cations in the two interlayers adjacent to the collapsed K-interlayers.⁴² This would suggest that the alteration of interlayer cation density is achieved solely by reshuffling the interlayer cations while the structure and composition of the silicate lamellae are left unchanged. Moreover, since heterogeneities in charge density are minimized in materials made at high temperatures, and since it is well-known that charge density fluctuations are much less pronounced in vermiculites as compared to smectites,⁴³ one might hypothesize that it is, indeed, the homogeneity of the layer charge density that is at the core of the formation of ordered mixed-layer materials.

3.2. Proposed New Mechanism for the Formation of Ordered Mixed-layer Materials. A plausible mechanism must answer two questions:

1. Starting from completely hydrated homogeneous Na-Hec, how and what initiates the differentiation into still hydrated and collapsed interlayers?

2. How is the cooperativity along the stacking direction assured? Why is every collapsed layer adjacent to two hydrated layers?

Generally, the regular interstratification could be the product of thermodynamic or kinetic control. Lagaly discussed a mechanism based on a kinetic effect. Starting with a completely collapsed material, he suggested negative cooperativeness, meaning that swelling-induced

(40) Tateyama, H.; Noma, H.; Nishimura, S.; Adachi, Y.; Ooi, M.; Urabe, K. *Clays Clay Miner.* **1998**, *46*, 245–255.

(41) Sawhney, B. L. *Clays Clay Miner.* **1972**, *20*, 93–100.

(42) Sawhney, B. L. *Clays Clay Miner.* **1967**, *15*, 75–84.

(43) Lagaly, G. *Clays Clay Miner.* **1982**, *30*, 215–222.

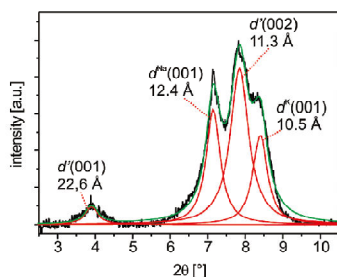


Figure 4. Powder X-ray diffraction (PXRD) pattern after a 6-day “converging” reaction of a 1:1-mixture of homoionic Na-Hec and K-Hec.

deformation of the silicate lamellae will block the two adjacent interlayers.⁴⁴ However, we begin with a completely swollen state, so this mechanism cannot explain the ordered collapse of every second interlayer. Nevertheless, a simple experiment was performed to test Lagaly’s hypothesis. Equal portions of dry homocationic Na-Hec and completely exchanged K-Hec were combined and immersed in water. Both hectorites were washed excessively before mixing, to ensure that only ionically fixed interlayer Na^+ and K^+ were present. The transformation of the two end-members into an ordered mixed-layer structure by this convergent method is slow, compared to the procedure using Na-Hec and KCl solution. Even after 6 days at 60 °C, the conversion is not close to completion, and three distinct (00 l)-reflections are observed in the PXRD (see Figure 4) for regular interstratification, and the two end-members are supplied as educts (Na-Hec and K-Hec). Deconvolution of the PXRD pattern gave values of 12.4 Å for Na(001) and 10.5 Å for K(001). These values are shifted to slightly larger values, compared to the end-member homocationic hectorites. In addition, the superstructure reflections of the ordered mixed-layer phase built by the converging process are slightly shifted ($d'(001) = 22.9$ Å and $d'(002) = 11.45$ Å), in comparison to the material obtained by mixing solid Na-Hec with a KCl solution ($d'(001) = 22.6$ Å and $d'(002) = 11.3$ Å). These shifts can be attributed to minor degrees of random interstratifications of the “wrong” basal spacings in all three phases. In any case, these results prove that the formation of the ordered mixed-layer phase is clearly driven by thermodynamics. Apparently, the balance between maximizing the hydration enthalpy of the Na^+ interlayer cations on one side and minimizing the average basal spacings in order to gain the maximum Coulombic interaction in the stacking on the other side produces the interstratification of hydrated and collapsed interlayers as the thermodynamic minimum of these heterocationic materials. Obviously, one would assume that the collapsed and hydrated interlayers are predominantly occupied by K^+ and Na^+ cations, respectively.

As noted previously, the fluorohectorite structures used here are inherently symmetrical, with respect to the

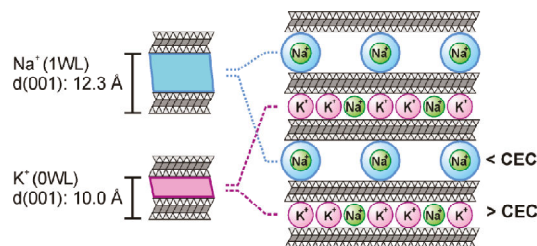


Figure 5. Alternating interlayer cation deficiency and excess as the basis for the formation of ordered mixed hydrated–dehydrated layer structures. Small amounts of Na^+ are trapped inside K^+ -rich interlayers. Dehydrated K^+ acts as a pillar, cross-linking the interlamellar space in a defined way, and this fixes the relative position of adjacent silicate lamellae.

charge distribution perpendicular to the lamellae. Therefore, a structural predisposition built into the lamellae, as suggested by Stixrude and Peacor²⁹ and others, to differentiate between hydrated smectite-like and collapsed illite-like interlayers can be ruled out. Instead, an alternative mechanism must break the symmetry along the stacking direction spontaneously. The mechanism must involve nonpolar lamellae, and it must also explain the cooperativity along the stacking direction, which is required to produce an ordered mixed-layer material. As we will highlight by several experiments, this mechanism is centered at the interlayers. While the charge density of all silicate lamellae is homogeneous throughout the material and does not change upon formation of regular interstratification, the charge density of the interlayers changes from homogeneous to regularly varying from interlayer to interlayer in the stacking direction. While the postulate of polar lamellae requires dissolution and neocrystallization as the building mechanism, our novel mechanism suggests a simple redistribution of exchangeable interlayer cations that is facile and fast and does not require large activation energies. The redistribution of interlayer cations will produce a regularly alternating deviation in the cationic exchange capacity of the interlayers (see Figure 5). The CEC of the collapsed interlayers is higher than the average CEC, while the CEC of the hydrated interlayers will be correspondingly lower. Such regular fluctuations of electron density along the stacking direction are corroborated by PXRD.³⁹ This mechanism is closely related to the LCECL model introduced by Meier and Nüesch,⁴⁵ as well as that suggested by Sawhney⁴² for the formation of regular interstratification with vermiculites.

Most importantly, this interlayer-centered reshuffling mechanism can also explain the cooperativity along the stacking direction in a simple way. According to Pauling,⁴⁶ the charge balance in an ionic material must be locally realized. In that respect, layered polyanionic materials are a somewhat special case as a first approximation, and the required local charge balance can be equally well-estimated by arranging various proportions

(44) Lagaly, G. *Developments in Ionic Polymers*; Wilson, A. D., Prosser, H. J., Eds.; Elsevier: London, 1986.

(45) Meier, L. P.; Nüesch, R. J. *Colloid Interface Sci.* **1999**, *217*, 77–85.

(46) Pauling, L. *Nature of the Chemical Bond*; Cornell University Press: New York, 1948.

of the counterions above and below the lamella. The symmetrical 50:50 arrangement is only slightly favored over unsymmetrical arrangements (e.g., 60/40), since the lateral repulsion of cations occurs inside the same interlamellar plane. However, the unsymmetrical arrangement might be still thermodynamically preferred, because an excess of interlayer cations in the collapsed/nonswollen interlayers will contribute disproportionately to the Coulombic interaction, while the hydration enthalpy of swollen interlayers is only slightly diminished by lowering the cation concentration. To ensure the local charge balance, each high-charge interlayer must be adjacent to two low-charge interlayers, which neatly explains the R1 ordering. In this way, as corroborated by the formation of ordered domains at comparatively low degrees of exchange, the formation of the first high-charge interlayer acts as a nucleus for the formation of the ordered domain, which then spreads in both directions along the stacking direction. Increased cation density and the low hydration enthalpy of K^+ will induce a lower hydration state for the high-charge interlayers, compared to the low-charge interlayers. In air, the high-charge interlayers completely dehydrate and collapse to a basal spacing of 10 Å. Preliminary in situ PXRD suggest that, in an aqueous suspension, even the high-charge interlayers are still hydrated to d -values larger than 12 Å and collapse is only triggered upon drying. This would imply that even the high-charge interlayers are accessible throughout the formation of the ordered mixed-layer structure. Therefore, the relocation of interlayer cations seems to be an equilibrium process at every stage, and defects in the ordered mixed-layer stacking could be repaired.

In summary, this model would break the symmetry by differentiating the two interlamellar spaces adjacent to a particular silicate lamella. While the average concentration of interlamellar cations still matches the charge density of the polyanionic lamellae, the interlamellar space above would show a CEC larger than the average CEC (CEC_{ave}). Conversely, the adjacent interlayers below and above would show $CEC < CEC_{ave}$. After this differentiation has occurred at one particular spot inside the stack, local charge balance requirements will force this differentiation in a cooperative mode throughout the entire stack.

Straightforward experimental proof of the suggested mechanism would require an analytical method with a spatial resolution of <1 nm, which is not available. Therefore, proof can only be provided by indirect means, which would require some preliminary experiments regarding selectivity and kinetics of ion exchange of the different phases. As mentioned, one would expect the collapsed interlamellar spaces to be predominantly occupied by K^+ , while the hydrated areas will be occupied by Na^+ .

The driving force for the K^+ exchange is the higher selectivity of K^+ , as compared to Na^+ .⁴⁷ Figure 6 illustrates the relative K^+ adsorption in relationship to the

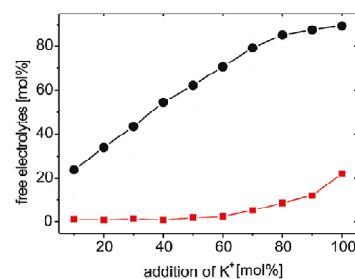


Figure 6. Quantitative analysis of the aqueous supernatant for Na^+ (denoted by solid black circles) and K^+ (denoted by solid red squares) by atomic absorption spectroscopy (AAS). The results are normalized to the total Na^+ content of the freshly synthesized Na-Hec.

addition of K^+ at an initial K^+ concentration of 20 mM. Up to 50 mol % (relative to the total Na^+), the K^+ exchange is almost quantitative in supporting the high selectivity of the added K^+ for the solid fluorohectorite phase. Beyond this degree of exchange, significant amounts of free K^+ are detected in the aqueous supernatant by atomic absorption spectroscopy (AAS). This means that the released Na^+ cations are able to compete in equilibrium with the residual free K^+ in solution only at higher degrees of exchange, despite the higher selectivity of K^+ . At up to 50 mol %, the exchange is literally quantitative and every K^+ available in the solution will replace a Na^+ in the fluorohectorite. According to PXRD, quantitative analysis of the supernatants, and the solid mixed cationic fluorohectorites, the most regularly interstratified material (R1; $\omega_{hyd} = \omega_{col}$) is obtained at 50 mol % exchange. This would initially contradict the suggested mechanism, which requires collapsed interlayers with $CEC > CEC_{ave}$ and hydrated interlayers with $CEC < CEC_{ave}$. However, note that the proposed non-symmetrical arrangement of interlayer cations can still be obtained upon the addition of 50 mol % K^+ if the collapsed interlamellar spaces contain residual Na^+ in addition to K^+ (recall Figure 5).

As noted previously, chemical analysis with a subnanometer spatial resolution is not available. Therefore, we must rely on local methods to experimentally prove the differentiation of interlamellar spaces and the mixed nature of the collapsed interlayers: selective cation exchange, swelling properties with water (hydrosorption isotherms), and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy.

3.3. Selective Cation Exchange. Although the interlamellar reactivity of the collapsed interlayers will not be null, the reactivity of the hydrated interlamellar spaces will be orders of magnitude higher. This can be addressed selectively by fast ion exchange (see Figure 7). Using the highly selective complex cation $[Cu(trien)]^{2+}$, the photometric measurement of the cation exchange capacity,^{30,48} which is restricted to the hydrated interlayers, is feasible. When exposing Na-Hec to $[Cu(trien)]^{2+}$, stoichiometric cation exchange is achieved almost instantly and remains constant at a level corresponding to the total CEC

(47) Maes, A.; Cremers, A. *ACS Symp. Ser.* **1986**, 323, 254–295.

(48) Meier, L. P.; Kahr, G. *Clays Clay Miner.* **1999**, 47, 386–388.

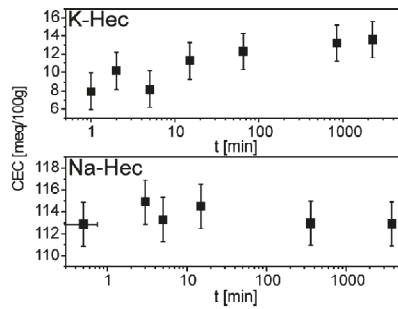


Figure 7. Evolution of the CEC with time for homoionic Na-Hec and K-Hec, respectively. The CEC was determined according to the $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ method.

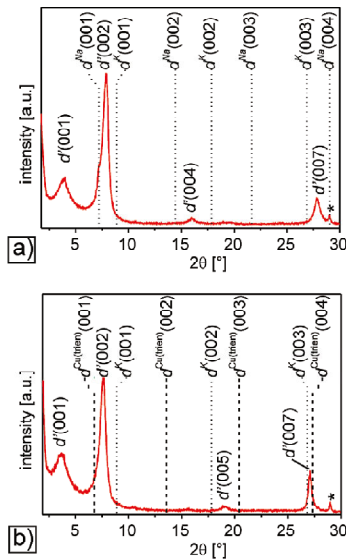


Figure 8. PXRD patterns of (a) regularly interstratified Na:K-Hec, as obtained by 50 mol % addition of K^+ to Na-Hec, and (b) regularly interstratified Cu(trien):K-Hec obtained by exposing Na:K-Hec to $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ in slight stoichiometrical excess. The dotted and dashed lines represent the reflex positions of the corresponding purely homoionic hectorites.

(113 mequiv/100 g). Conversely, the corresponding homoionic K-Hec exhibits an initial CEC of 8 mequiv/100 g that is due solely to the outer surfaces. The additional $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ is slowly intercalated as time elapses, indicating a high activation energy for the exchange into interlamellar spaces due to the limited intracrystalline reactivity of the collapsed K^+ interlayers.

PXRD measurements provide additional evidence for the feasibility of selective cation exchange of the hydrated interlayers. Regularly interstratified Na:K-Hec can be used as a starting material to create functionalized interstratified fluorohectorites. Ordered mixed-layer Na:K-Hec (see Figure 8a) was exposed to $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ in slight stoichiometrical excess to model this reaction. Fast cation exchange can be restricted to the swelling interlayers, allowing these hydrated interlayers to be selectively targeted (exchange of Na^+ versus $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$) while

maintaining the regular interstratification pattern (see Figure 8 b).

The regular interstratification ($R1, \omega_{\text{hyd}} = \omega_{\text{col}}$) shown in Figure 8a is formed by the addition of 50 mol % of K^+ to Na-Hec. A detailed look at the PXRD patterns reveals that the coefficient of variation of the (00l) series (CV) is low (0.83%), but slightly exceeds the 0.75% limit defined by Bailey⁴⁹ for regular interstratified materials (see Table S1 in the Supporting Information). Additionally, the superstructure reflection $d'(001)$ shows a higher full width at half maximum (FWHM) value of 0.91° , in comparison to the higher-order $d'(00l)$ reflections, which range from 0.65° and 0.73° . Figure 8b represents the PXRD pattern of the Cu(trien):K-Hec that was prepared from the Na:K-Hec. The observed $d'(001)$ value of the Cu(trien):K-Hec (23.3 Å) is in good agreement with expectations. The sum of the basal spacings of the endmembers is 23.3 Å, (Cu(trien)-Hec: $d(001) = 13.0$ Å and K-Hec $d(001) = 10.0$ Å). Despite the high selectivity of $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ for intercalation, the collapsed interlayers apparently did not undergo cation exchange, and the regularly interstratified character was successfully transformed. The CV of the (00l) series after the selective cation exchange becomes even less (0.5%) than that in the starting material (see Table S2 in the Supporting Information).

On the basis of this selective ion exchange of hydrated interlayers, a first proof of the proposed mechanism can now be presented. The CECs of the hydrated interlayers determined by selective cation exchange with $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ as a function of the degree of K^+ exchange were compared with the analysis results from AAS for Na^+ and K^+ of these mixed cation fluorohectorite solids. As indicated by the selectivity of the cation exchange (recall Figure 6), up to 50 mol % Na and K contents of the fluorohectorites determined by AAS change linearly and in a reciprocal manner. The sum of Na and K at each degree of exchange corresponds to the total Na content of the pristine Na-Hec. At higher portions of added K^+ , the curves flatten in analogy to the previously presented selectivity results. It is important to note that, when comparing the total CEC with the total amount of Na^+ in the solid phase of the homocationic Na-Hec, an offset of ~ 6 mmol/100 g was observed. The source of this nonexchangeable Na^+ can be attributed to the trace impurity protoamphibole (compare Figure 1 and Figure S1 in the Supporting Information).

It is interesting that the amount of exchangeable Na^+ measured by selective cation exchange with $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ increasingly deviates from the total Na content determined by AAS as the K^+ exchange progresses (see Figure 9).

At 50 mol % K^+ , the PXRD pattern suggests a regular interstratification with $\omega_{\text{hyd}} = \omega_{\text{col}}$, and the difference between both Na values is ~ 12 mmol/100 g. Since the CEC of the hydrated interlayers is significantly less than 50% of the initial CEC (35 mequiv/100 g, compared to 97 mequiv/100 g, respectively), we conclude that the

(49) Bailey, S. W. *Am. Mineral.* **1982**, *67*, 394–398.

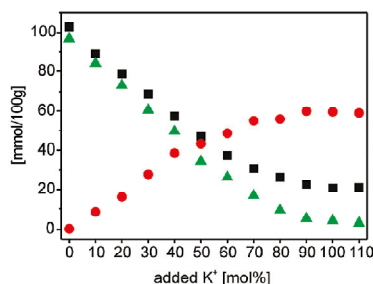


Figure 9. Quantitative determination of the interlayer cations (Na^+ (solid black square) and K^+ (solid red circle)) of mixed-cation fluorohectorites by AAS, in comparison with the CEC (denoted by solid green triangles) of hydrated interlayers, as determined by selective cation exchange with $[\text{Cu}(\text{trien})]^{3+}$, as a function of the degree of K^+ exchange.

hydrated 12.3-Å layers possess $\sim 28\%$ less exchangeable cations than the pristine Na-Hec. This rough estimate does not take into account the gradual change in molar weight that occurs as the cations are replaced. Accounting for this change of molar weight, the hydrated interlayer charge was reduced by 18%. These results suggest that a significant amount of Na^+ was trapped in the illite-like interlayers when these interlamellar spaces collapsed. As indicated in Figure 5, the total cation content of the collapsed interlayers seems to be higher than the average CEC, while the cation content of the hydrated interlayers must be correspondingly lower than the average CEC.

Further evidence for the trapping of some Na^+ cations in the collapsed interlayers is the fact that, even through the addition of excess K^+ , the total exchange of Na^+ is not possible. At 110 mol % K^+ , significant amounts of Na^+ remain in the fluorohectorite, while the CEC converges to zero.

3.4. Swelling Properties. The swelling of clays is strongly dependent on the interplay of the hydration enthalpy of the interlayer cations and the charge density of the interlamellar space.^{50,51} Therefore, the hydrosorption isotherms represent a very sensitive measure of any changes to the composition of the interlamellar space. For the interstratified material, the method is, of course, selective only to the hydrated/swelling interlayers. If the composition of the swelling interlayers does not change upon partial K^+ exchange to form a mixed-layer structure, we would expect the same shape of the hydrosorption isotherm as for the pristine Na-Hec material, except that the amount of the total adsorbed water would differ by a factor of 2.

As expected, the hydrosorption isotherms shown in Figure 10 of the mixed-layer Na:K-Hec show a significant decrease in the total amount of water adsorbed, compared to the homocationic Na-Hec. A comparison of both desorption curves at a relative water vapor pressure of 0.8 shows that the bihydrated (2WL) Na-Hec adsorbed 7.49 mmol/g water, whereas

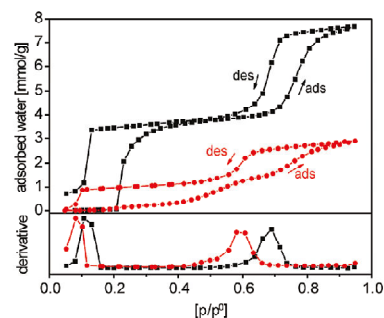


Figure 10. Hydrosorption isotherms (above) of homocationic Na-Hec (denoted by solid black squares) and mixed-layer Na:K-Hec (denoted by solid red circles) taken at 25 °C. The derivatives of both desorption curves (beneath) were normalized for clarity.

the Na:K-Hec adsorbed considerably less than one-half of that amount (2.74 mmol/g water). In relation to the CEC values, the Na-Hec contains 7.74 water molecules per exchangeable cation, and Na:K-Hec contains 7.93 water molecules per exchangeable cation. If a constant amount of water molecules per interlayer cation is assumed, then the calculated cation density of the hydrated layers of the Na:K-Hec decreased by 27%, compared to the Na-Hec (see the Supporting Information for details of the calculation). At a relative water vapor pressure of 0.4, the relative amount of water per exchangeable cation is 3.8 for Na-Hec and 3.2 for Na:K-Hec. However, shifts and shape changes are the more interesting features of the hydrosorption isotherms. For illustrative purposes, the differences are highlighted by comparing the derivatives of both desorption curves (see bottom portion of Figure 10). The desorption of the mixed-layer hectorite was clearly shifted toward a lower partial pressure (p/p_0) of water. This indicates a decrease in the layer charge since various reports^{50,52,53} have stated that a decrease in the layer charge increases the affinity to hydrated states. In other words, the lower the layer charge of a smectite, the more hygroscopic it is, and, thus, the desorption curve must be shifted to lower values of p/p_0 . In summary, the amounts of water adsorbed, as well as the observed shifts in partial pressure at which desorption occurs, both support the idea of a reduced interlayer cation concentration being required for the proposed mechanism.

3.5. ^{23}Na MAS NMR Spectroscopy. The proposed mechanism postulates two Na^+ sites (recall Figure 5). One is trapped in the collapsed, predominantly K^+ -occupied, high-charge interlayers, and one is in the low-charge, swelling, predominantly Na^+ -occupied interlayers. ^{23}Na MAS NMR spectroscopy is sensitive to the local environment and will not only be influenced by the hydration, but also by different planar defects in the stacking of adjacent silicate lamellae. For instance, going from a 1M, mica-type stacking, with hexagonal cavities formed by the basal O atoms being arranged opposite from each other,

(50) Laird, D. A. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34*, 74–87.

(51) Salles, F.; Devautour-Vinot, S.; Bildstein, O.; Jullien, M.; Maurin, G.; Giuntini, J. C.; Douillard, J. M.; Damme, H. V. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14001–14009.

(52) Slade, P. G.; Quirk, J. P.; Norrish, K. *Clays Clay Miner.* **1991**, *39*, 234–238.

(53) Teppen, B. J.; Miller, D. M. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2006**, *70*, 31–40.

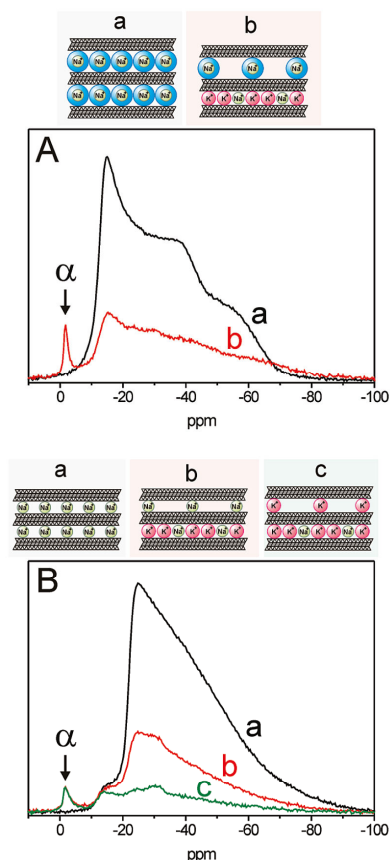


Figure 11. ^{23}Na SS NMR spectra of (a) Na-Hec, (b) the ordered mixed-layer Na:K-Hec, and (c) K-Hec* at 45% (panel A) and 0% RH (panel B). Upon the collapse by partial K^+ exchange, a sharp Na signal (α) appears.

to a $\pm b/3$ translationally disordered stacking, the coordination number of the interlayer cation is reduced from $6 + 6$ to $6 + 3$. Since K^+ is larger than Na^+ and fits perfectly into the mentioned hexagonal cavities, it is well-known that, upon K^+ exchange, the translational disorder is diminished and further 1M-type stacking results. As indicated by the shape of the hk bands, the stacking in the hydrated pristine Na-Hec is turbostratic, meaning that arbitrary translational and/or rotational disorder occurs. Consequently, it is expected that ^{23}Na MAS NMR spectra of the Na sites in the collapsed high-charge interlayers will be affected by both dehydration and improved stacking order.

The sodium population in the pure Na-Hec measured at 45% and at 0% RH causes a broad signal dominated by the quadrupolar interaction with a coupling constant (QCC) that is greater than 3.0 MHz (estimated from the line width of the black lines in Figure 11). This is generated by the highly asymmetric environment of the sodium nuclei, which is due to turbostratic disorder of the Na-Hec. The more-distinct features of the ^{23}Na spectrum of the Na-Hec measured at 45% RH (Figure 11A, black line), compared to that collected at 0% RH (Figure 11B, black line) are a consequence of the local mobility of the

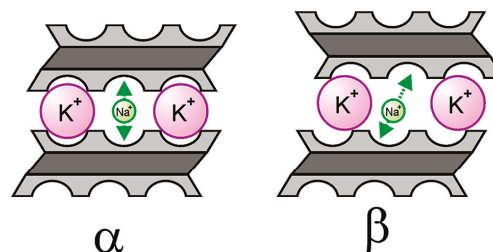


Figure 12. Proposed schematic of trapped sodium: (α) sandwiched, symmetric, mica-like sodium environment and (β) disordered, sodium environment.

Na^+ ions at 45% RH, which are surrounded by a water layer. This mobility causes average small-amplitude layer shifts and rotations and, thus, reduces the influence of the spectral shape on the disorder of the surrounding chemical to a certain extent.

The ^{23}Na spectra of the regularly interstratified material (Figure 11, red line) possess a shape similar to that of Na-Hec (Figure 11, black line) between -15 ppm and -80 ppm for both RHs. This resonance is caused by Na^+ ions in a highly disordered environment, which supports the presence of swelling layers occupied mainly by Na^+ cations. Moreover, a second, much-sharper signal at ~ 0 ppm is visible in the spectra of the K:Na-Hec (Figure 11, red lines). We will henceforth refer to this as signal α . Since the mobility of the trapped Na is expected to be very limited, the small quadrupolar coupling is surprising at first glance. However, as mentioned previously, the size of the K^+ ions allows them to fit perfectly into the hexagonal cavities of the surface of the lamellae, triggering an ordered mica-type stacking (Figure 12 α). The resulting $6 + 6$ coordination exhibits a higher degree of symmetry around the trapped Na^+ , which again leads to a small quadrupolar interaction and thus a sharp ^{23}Na MAS signal. This statement is supported by quantum mechanical calculations applied in the CASTEP code (for details, see the Experimental Methods section). The calculated QCC of 0.35 MHz is in good agreement with the experimentally observed value of 0.5 MHz (line-shape analyses) and, indeed, is too small to dominate the line shape in the MAS experiments. Consequently, we assign this sharp signal α to trapped Na^+ ions in symmetric cavities created by a mica-type stacking. Similar sharp ^{23}Na MAS signals have been reported in the literature for swelling fluoromica^{40,54,55} and have been attributed to the nonexchangeable part of the Na interlayer cations.

The ^{23}Na spectrum acquired for the K-Hec* (trace c in Figure 11 B) exhibits, in addition to the α signal, a very broad signal ranging from -15 ppm to approximately -80 ppm that is attributed to a trace impurity of protoamphibole.⁵⁶ However, it cannot be ruled out that

(54) Soma, M.; Tanaka, A.; Seyama, H.; Hayashi, S.; Hayamizu, K. *Clay Sci.* **1990**, *8*, 1–8.

(55) Laperche, V.; Lambert, J. F.; Prost, R.; Fripiat, J. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8821–8831.

(56) Delevoye, L.; Liu, S. X.; Welch, M. D.; Fernandez, C.; Amoureux, J. P.; Klinowski, J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2591–2595.

additional Na sites related to the fluorohectorite phase are superimposed on this protoamphibole signal. These trapped Na sites might be located in a less-symmetric environment, because of slight and rare translational disorders (see Figure 12, β).

In summary, the NMR data clearly support the proposed mechanism by verifying the existence of trapped Na^+ in the collapsed interlayers of the ordered mixed-layer material. Moreover, the small quadrupolar coupling observed indicates that these Na^+ reside in a mica-like environment.

Conclusion

Ordered mixed-layer materials were obtained spontaneously from a Na-fluorohectorite. The addition of K^+ induced a nonreversible collapse of every second interlayer (K:Na-Hec), which resulted in a regular sequence of hydrated ($d(001) = 12.3 \text{ \AA}$) and dehydrated ($d(001) = 10.0 \text{ \AA}$) layers. We proposed a simple novel mechanism that is centered at the interlayers and does not require polar lamellae. Upon formation of the regular interstratification, the charge density of the interlayers changes from homogeneous to alternating interlayer to interlayer in the stacking direction. This simple redistribution of exchangeable interlayer cations is facile and fast. The cation exchange capacity (CEC) of the collapsed interlayers is higher than the average CEC, while the CEC of the hydrated interlayers will be correspondingly lower. The proposed mechanism was experimentally verified by three independent experiments

that are sensitive to either swelling or collapsed interlayers: selective cation exchange, hydrosorption isotherms, and ^{23}Na MAS NMR spectroscopy.

Most importantly, this mechanism suggests that the formation of regularly interstratified materials is not limited to K:Na-Hec materials. In this work, we show that selective functionalization can be used to produce Cu(trien):K-Hec. It is expected that the formation of ordered mixed-layer materials will be generally applicable whenever a situation arises where, in a heterocationic sample, the dense packing of a bulky cation is unable to satisfy the average charge density in a monolayer, and, consequently, the local charge balance will be accomplished by surrounding this layer by two interlayers occupied by a less bulky cation.

With these regular interstratified materials, two distinct nanoreactors separated by a 1-nm-thick insulating lamellae are arranged in a regular manner, which offers unique possibilities for electronic or energetic communication between the two adjacent reaction spaces.

Acknowledgment. We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) for financial support.

Supporting Information Available: PXRD patterns of Na-Hec and K-Hec, tables with additional data of FWHM and d -values for Figures 8a and 8b. Furthermore, a short explanation for the calculation of the layer charge density in section 3.1 is provided. This information is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

6.1.2. SUPPORTING INFORMATION

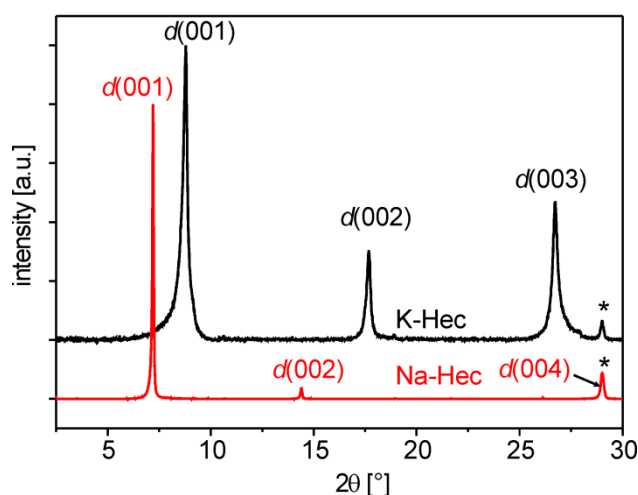


Figure S1 PXRD patterns of Na-Hec and K-Hec taken from textured specimens under ambient conditions. For better visualization, the diffractogram of K-Hec was set along the y-axis. The side-phase reflex at $\sim 29^\circ/2\theta$ is marked with an asterisk.

Table S1 Positions and FWHM values of the $d'(00l)$ reflexes from Figure 8a.

	(001)	(002)	(004)	(007)	
d' [Å]	22.57	11.20	5.53	3.20	CV: 0.83%
FWHM [°]	0.91	0.67	0.73	0.65	

Table S2 Positions and FWHM values of the $d'(00l)$ reflexes of Cu(trien):K-Hec from Figure 8b.

	(001)	(002)	(005)	(007)	
d' [Å]	23.3	11.6	(4.67)	3.3	CV: 0.50 %
FWHM [°]	0.98	0.65	0.66	0.39	

Short explanation for the calculation in chapter 3.4.:

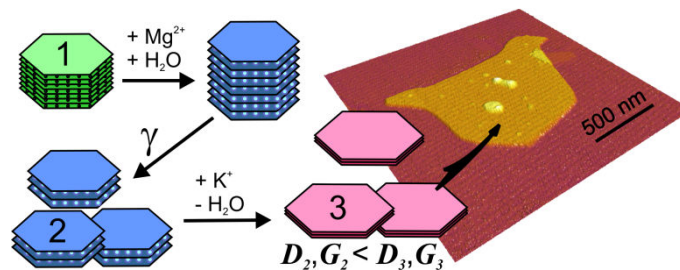
Assuming that the amount of water in the hydrated interlayers is solely determined by the coordination needs of Na⁺-interlayer cations, allows to deduce an independent estimate of the Na-content in the hydrated interlayers of the regular interstratified material. The hydrosorption experiments gave 7.49 mmol/g and 2.74 mmol/g of adsorbed water for Na-hectorite and Na:K-hectorite, respectively. Since in the regular interstratified material, the number of hydrated interlayers is reduced by a factor of 2 as compared to the pristine Na-hectorite, the latter sorption value needs to be multiplied by 2. The ratio of adsorbed water in the Na:K-hectorite and the Na-hectorite ($2 \times 2.74 \text{ mmol/g} / 7.49 \text{ mmol/g} = 0.73$) would then suggest that the cation density must have been reduced by 27% when comparing hydrated interlayers in Na-hectorite and Na:K-hectorite, respectively. The value agrees well with the figure obtained from CEC measurements (28 % reduction).

6.2. MASSGESCHNEIDERTE STEIFE UND GLIMMERÄHNLICHE NANOPLÄTTCHEN

*Michael W. Möller[†], Ulrich A. Handge[‡], Daniel A. Kunz[†], Thomas Lunkenbein[†], Volker Altstädt[‡]
and Josef Breu^{†*}*

Tailoring Shear-stiff, Mica-like Nanoplatelets

Erschienen in: *ACS Nano*. **2010**, 4, 717-724.



[†]Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, [‡]Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth

*josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Mein Anteil dieser Veröffentlichung bestand aus der grundlegenden Entwicklung des Konzeptes sowie der Planung und Durchführung der praktischen Versuche. *Thomas Lunkenbein* und *Daniel Kunz* haben mich bei der Versuchsreihe zur Quellfähigkeit in Abhängigkeit der Zwischenschichtkationen unterstützt. Des Weiteren hat *Daniel Kunz* die rasterkraftmikroskopischen Abbildungen aufgenommen. *Ulrich Handge* vom Lehrstuhl Prof. *Volker Altstädt* hat die theoretischen Berechnungen zur Plattenmechanik angestellt.

Verfasst wurde diese Publikation hauptsächlich von Prof. *Josef Breu* und mir. *Ulrich Handge* hat zum Kapitel der mechanischen Betrachtungen sowie zur Supporting Information beigetragen.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 75 %.

6.2.1. TAILORING STIFF, MICA-LIKE NANOPATELETS

Tailoring Shear-Stiff, Mica-like Nanoplatelets

Michael W. Möller,[†] Ulrich A. Handge,[†] Daniel A. Kunz,[†] Thomas Lunkenbein,[†] Volker Altstädt,[†] and Josef Breu^{*,*}

[†]Lehrstuhl für Anorganische Chemie I and ^{*}Lehrstuhl für Polymere Werkstoffe, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, 95447 Bayreuth, Germany

Exploitation of the marked anisotropic bonding inherent to layered compounds like clays,¹ layered double hydroxides,^{2–4} layered chalcogenides,^{5–9} phosphates,¹⁰ and zeolite precursors¹¹ paves the way for an “anisotropic top down” approach by exfoliation.^{12,13} The reduction of the thickness h of lamellar crystallites by cleavage eventually produces nanoplatelets with a dramatically increased portion of surface/interface atoms and with very high aspect ratios.

Such two-dimensional nanomaterials have recently been used in various new fields of nanotechnology; for instance, responsive Bragg-stacks,¹⁴ superb diffusion barriers,¹⁵ artificial nacre,^{16–19} and reinforcing fillers in hybrid materials like polymer layered silicate nanocomposites (PLSNs).^{20–24} In particular for the latter two applications, the aspect ratio and/or mechanical properties are of key importance.

Among the plethora of layered compounds known, swelling 2:1 layered silicates stand out due to their rich interlamellar reactivity, which, in principle, allows a facile tuning of the strength of the interactions between consecutive layers in the stack. This pronounced interlamellar reactivity can mainly be attributed to the reactivity of interlayer cations. Moreover, hydration/solvation of interlayer cations (swelling) or cation exchange with bulkyonium compounds (organophilization) concomitantly increases the basal spacing and thus decreases the cohesion between lamellae in the stack. Larger basal spacings reduce the attractive Coulomb forces between the positively charged interlamellar space and the negatively charged silicate lamellae significantly by $F \sim 1/d^2$. This reduces the shear strength of the clay stacks,

www.acsnano.org

ABSTRACT This work introduces a novel facile method to produce shear-stiff, mica-like nanoplatelets by efficient exfoliation. The essence of this procedure is the nonreversible alteration of the interlamellar reactivity of a synthetic fluorohectorite by simple cation exchange. The possibility of switching from highly hydrated to collapsed interlayers permits a highly efficient exfoliation in the swollen state while providing shear-stiffness in the collapsed state. This method restricts cation exchange in the mica-like nanoplatelets to the outer surfaces, which represents a significant advantage for use in nanocomposites as compared to conventional organoclays which contain up to 40%/wt of organocations. It is expected that this new type of rigid, shear-stiff, clay-based nanoplatelets will be superior for reinforcement when used in composite materials like polymer layered silicate nanocomposites or artificial nacre.

KEYWORDS: nanoplatelet · exfoliation · shear-stiff · mica-like · PLSN · layered silicates

which in turn promotes the efficiency of exfoliation at a given shear rate.

On one hand, low shear strength is advantageous for maximizing the aspect ratio. On the other hand, it is detrimental for reinforcement because the interactions along the stacking direction are noncovalent in nature, and therefore, the interlamellar space bears a lower load as compared to the silicate lamellae, which may lead to failure at the interlayer.²⁵ The shear stiffness is, in turn, related to the flexural rigidity of the reinforcing nanoplatelet, which increases with $\sim h^3$ and the strength of the interaction along the stacking direction.²⁶ Consequently, there will be an optimum combination of aspect ratio and height of the reinforcing platelet.

In summary, an ideal material would allow for switching between shear-labile and shear-stiff states of reinforcing nanoplatelets. The first state will be utilized to optimize the height for any given lateral dimension of the platelets, while the latter will help to minimize failure by gliding along the interlamellar space.

^{*}Address correspondence to josef.breu@uni-bayreuth.de.

Received for review September 8, 2009 and accepted January 12, 2010.

Published online January 20, 2010.
10.1021/nn9011829

© 2010 American Chemical Society

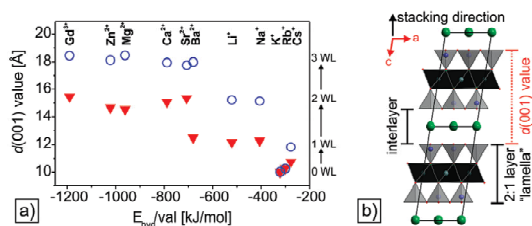


Figure 1. Hydration states of fluorohectorite obtained from PXRD-measurements as a function of selected interlayer cations. The $d(001)$ values for moist (○) and air-dried (▼; 40% RH) samples are plotted versus the enthalpy of hydration per valence of the interlayer cations (a). Structural scheme of fluorohectorite (b). A stack of two unit cells is displayed with the viewing direction along the b -axis.

The degree of swelling of 2:1 layered silicates is determined by the interplay of the hydration enthalpy of interlayer cations and the Coulomb attraction between silicate lamellae and interlayers, which scales with the charge density of the lamellae and hence the degree of isomorphous substitution. Since the layer charge can be easily controlled for synthetic (fluoro-)hectorites, the Coulomb attraction may thereby be tuned to a level where the degree of hydration varies drastically for different interlayer cations.

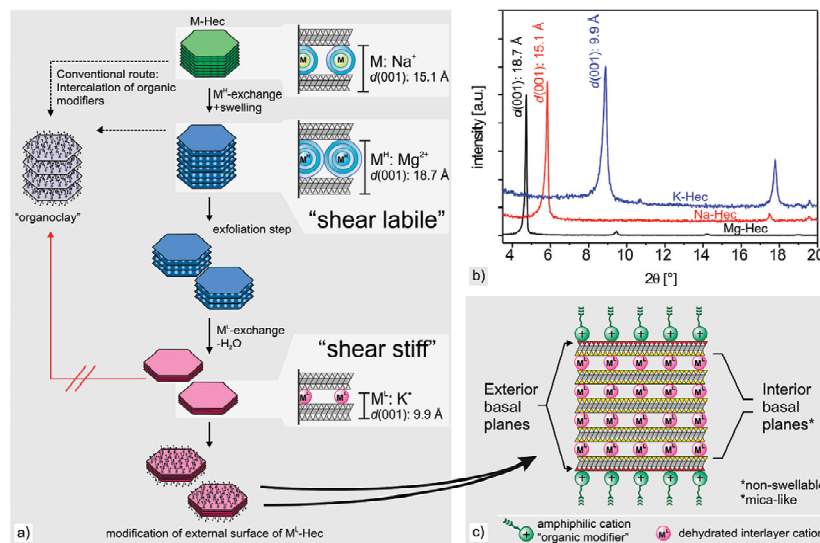
In the following, we present a synthetic fluorohectorite that permits switching between a highly hydrated, shear-labile Mg^{2+} form and a completely nonhydrated, mica-like, shear-stiff K^+ form of the same fluorohectorite. An additional benefit of the latter nonswelling state is the possibility of distinguishing between internal (=interlayer space) and external

(=external basal planes and edges) particle surfaces, which minimizes the amount of compatibilizer necessary to adjust the adhesion between the filler and matrix when using these materials as reinforcing fillers in composite materials.

RESULTS AND DISCUSSION

Hydration Properties of Synthetic Fluorohectorites and Their Effect on the Efficiency of Exfoliation. Smectites like montmorillonites of natural origin suffer from inherent deficiencies like small particle sizes and pronounced heterogeneities of charge distribution, which, in turn, lead to nonuniform interlamellar reactivity.²⁷ For instance, at any given relative humidity, different interlayers will accept different hydration states corresponding to heterogeneities of charge density.²⁸ Melt synthesis, however, produces clays with superb charge homogeneity, and consequently a uniform interlamellar reactivity.^{29,30} Additionally, synthesis gives full control over composition, and thus over layer charge and physical properties like electric conductivity.^{31–33} In this way, clay materials can be designed with different applications in mind. For instance, materials become available with huge lateral dimensions comparable to micas, but with interlamellar reactivities typical of smectites.

The clay used here is a synthetic fluorohectorite, $[\text{Na}_{0.5}]^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Li}_{0.5}]^{\text{oct}}(\text{Si}_4)^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$ (Na-Hec), with a layer charge per formula unit (*p.f.u.*) of 0.5. Due to the high homogeneity of charge density of this Na-Hec, the transitions between different well-defined hydration states are observed as discrete steps (Figure 1a, Scheme 1, and



Scheme 1. Production of shear-stiff, mica-like nanoplatelets and the selective modification of their external basal planes: (a) M , M^{n} , and M^{d} indicate interlayer cations with $|E_{\text{hyd}}|: M^{\text{d}} < M < M^{\text{n}}$. The PXRD pattern (b) illustrates three different stages of hydration exemplified with K-Hec, Na-Hec, and Mg-Hec (moist samples). A schematic cross-section of a surface-modified tactoid with nonswellingable interlayers is given in panel c. Internal and external basal planes are marked in yellow and red, respectively.

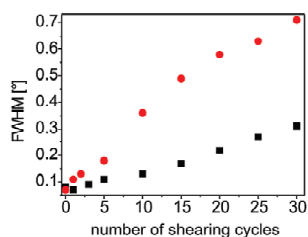


Figure 2. Evolution of FWHM values of the (001)-reflections for Na-Hec (■; 2WL) and Mg-Hec (●; 3WL) with the number of shearing cycles applied.

Supporting Information, Figure S1). Additionally, the stage of hydration depends strongly on the type of interlayer cation, and to a lesser extent, on the layer charge.^{34–37} All samples were prepared by ion exchange from pristine Na-Hec. Figure 1a gives an overview of the degree of hydration of the same hectorite with respect to varying interlayer cations. A structural scheme of fluorohectorite is illustrated in Figure 1b. Transitions between different hydration states appeared at an E_{hyd} per valence of approximately -700 kJ/mol and between -322 and -406 kJ/mol. Interestingly, the Cs-Hec showed anomalous behavior in water. Despite a very low E_{hyd} of -277 kJ/mol, Cs-Hec forms a 1WL-hydrate (WL: water layer). This interlamellar reactivity is attributed to the large radius of the Cs^+ ion, which results in significantly increased basal spacing of the non-swollen state as compared to K-Hec or Rb-Hec.³³ Thus, the relative stability of the dehydrated reference state is diminished, fostering hydration.

Na-Hec forms the two-water layer hydrate (2WL) with an interlayer distance $d(001)$ of 15.1 Å when immersed in water. The exchange of Mg^{2+} for Na^+ , which has a higher enthalpy of hydration (-1922 and -406 kJ mol⁻¹ respectively), increases the $d(001)$ value to 18.7 Å, representing the 3WL-hydrate. In contrast to both hydrated cations, the exchange with K^+ (E_{hyd} : -322 kJ mol⁻¹) yields a collapsed and nonswelling mica-like material (0WL) with $d(001) = 9.9$ Å, even when immersed in water.

These well-defined stages of swelling enable the interlamellar reactivity to be tuned, allowing for switching between shear-labile and shear-stiff lamellar stacks. Increasing the $d(001)$ value of the layered silicate in aqueous dispersion (moist samples) by intercalating cations with high E_{hyd} promotes more efficient cleavage along the swollen interlamellar spaces. The attractive Coulomb force between the polyanionic silicate lamellae and the interlayer cations thereby decreases by approximately d^2 . Additionally, interlayer water represents an efficient lubricant. Figure 2 compares the FWHM (full width at half-maximum) values of the (001)-reflections as obtained by powder X-ray-diffraction (PXRD) of Na-Hec and Mg-Hec exposed to the same number of shearing cycles in a microfluidizer. According to Scherrer,³⁸ the FWHM values of the (001)-

reflections can be related to the stack height. Thinner stacks have larger corresponding FWHM values. Although FWHM values are dominantly influenced by the size of the coherently scattering domains, for example, the tactoid height in case of the (001)-reflections, some other factors like strain, random interstratification or textural effects may additionally influence the peak broadening. Hence we prefer to compare the neat FWHM values instead of calculating the absolute stack heights.

Even after 30 shearing cycles in a microfluidizer, a rational (001)-series is observed (Supporting Information, Figure S3). Thus, a spontaneous delamination into singular lamellae as observed for laponite-type Li-hectorites can be ruled out.³⁹ As indicated by the steady increase of the FWHM values with the number of shearing cycles applied, the stacks are efficiently exfoliated. The evolution of the particle size distribution with the number of shearing cycles (Supporting Information, Figure S2) indicates that the stacks are indeed preferentially exfoliated by shearing, but are much less frequently broken. To a first approximation, the hydrodynamic radii recorded in the static light scattering experiment correlate well with the lateral dimensions of the nanoplatelets.⁴⁰ The hydrodynamic radii decrease strongly during the initial cycles, which can be attributed mainly to the dispersion of aggregates produced in the melt synthesis. After completion of this initial desegregation (from cycle 10 onward), the median of the particle size distribution enters a plateau which only changes slowly with additional shearing cycles, while the FWHM values continue to increase steadily (Figure 2). From the combination of FWHM values and particle size distributions, it may be concluded that thinner stacks with increased aspect ratio are produced upon shearing. Figure 2 clearly demonstrates the strong influence of the hydration state and thus the basal spacing on the efficiency of the exfoliation. Both plots of the FWHM after shearing increase considerably, but the slope of Mg-Hec (3WL) shows an almost 3-fold increase as compared to the Na-Hec (2WL). Note that, to a first approximation, the FWHM values correlate well with the number of shearing cycles. This suggests that the average thickness and thus the aspect ratio of the nanoplatelets can be tuned by the number of shearing cycles. Moreover, exfoliating a highly hydrated state (M^{H} -Hec) is not only more efficient as compared to less hydrated forms, it will also help to minimize the undesired fracture of clay platelets. Smaller numbers of shearing cycles are required to achieve the desired height of nanoplatelets, corresponding to a certain number of layer stacks respectively, to ensure maximum aspect ratios.

Subsequent to exfoliation and optimization of the aspect ratio, metamorphosis of the shear-labile nanoplatelets into a nonhydrated, shear-stiff, mica-like form (M^{L} -Hec) was easily accomplished by replacing Mg^{2+}

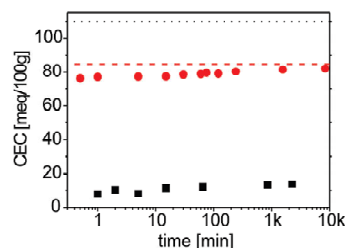


Figure 3. Adsorption kinetics of K-Hec (■) and K-MMT (●) as determined by the adsorption of aqueous $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ at room temp. The results are expressed as cation exchange capacities (CEC). Dotted and dashed lines represent the CEC determined for the corresponding Na-Hec (····) and Na-MMT (---), respectively.

with interlayer cations with a low enthalpy of hydration such as K^+ . After collapse of the interlamellar space by dehydration, the interlayers are no longer accessible under standard conditions (room temp and exchange times shorter than 1 day). This stepwise metamorphosis cannot be observed for natural montmorillonite (MMT) because of the lower layer charge and the inhomogeneity of the charge density. The total cation exchange capacity (CEC) of the synthetic Na-Hec and a typical natural Na-MMT is $110 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ and $86 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$, respectively. Without any shearing, both clays were transformed into the K^+ -form by ion-exchange. After drying at $120 \text{ }^\circ\text{C}$, the kinetics of the cation exchange were investigated by measuring the evolution of the adsorption of $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ (trien = triethylene tetramine) over time (Figure 3). As expected for a strongly adsorbing and highly selective cation like $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$, for K-MMT an amount corresponding to the total CEC was adsorbed instantly. Contrarily, the amount of $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ adsorbed onto K-Hec after one minute is only approximately 7% of the total CEC. This low residual CEC is attributed to external basal planes of the stacks that are still accessible, whereas the collapsed interlayers do not contribute to the CEC of the K-Hec. The amount of $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ adsorbed increases only slightly with prolonged exchange times underlining the observation that collapsed, K^+ -exchanged interlayers no longer show significant interlamellar reactivity.

Limitation of the cation exchange to external basal planes is corroborated by measuring the evolution of CEC and BET-surface areas with the number of shearing cycles applied. For this, Mg-Hec was exposed to increasing numbers of shearing cycles in a Microfluidizer in order to achieve different degrees of exfoliation. Exfoliation transforms interlamellar spaces into outer surfaces of increasingly thinner nanoplatelets. The surface/volume ratio will thus increase nonlinearly with progressing exfoliation. Figure 4 demonstrates the expected change of the specific surface area of platelets with respect to their height and diameter. Calculations for uniform hexagonal platelets show the massive influ-

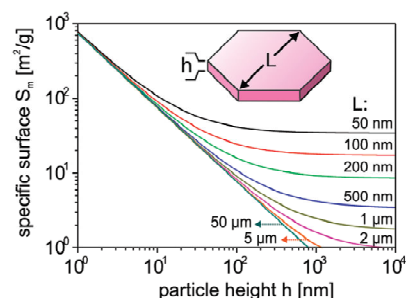


Figure 4. Calculation of the total specific surface area of uniform hexagonal platelets, with diameters L ranging from 50 nm to $50 \text{ } \mu\text{m}$ with respect to the particle height h . The density of the particles is assumed to be 2.7 g/cm^3 , the density of unhydrated hectorite.

ence of exfoliation on the amount of specific surface area S_m (note the double logarithmic scale). Theoretical values for 1-nm thick hexagonal platelets—what comes close to the height of single clay lamellae—range from 741 to $775 \text{ m}^2/\text{g}$ for particles with diameters from $50 \text{ } \mu\text{m}$ to 50 nm (please see Supporting Information for details of the calculation).

The exfoliated nanoplatelets were then transformed into collapsed K-Hec, and CEC, FWHM values, and BET-surface areas were determined (Figures 5a,b). The increase of FWHM values, which correspond to the stack heights, correlate well with the CEC observed for the outer basal surfaces, and the BET surface areas enlarge concomitantly. Again, the pristine sample (0 shearing

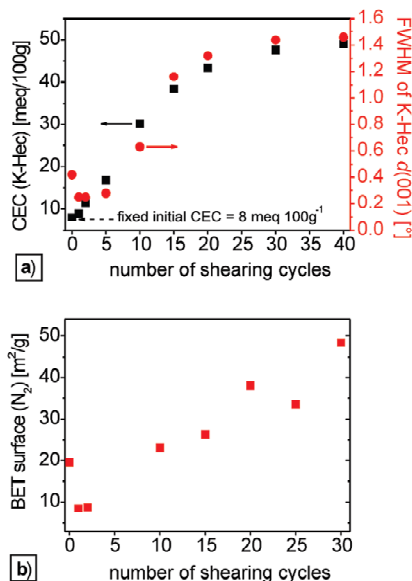


Figure 5. Cation exchange capacities (CEC) and FWHM values (a) and the corresponding BET surface areas (b) for a series of K-Hec with varying degrees of exfoliation as prepared by shearing Mg-Hec. The CEC was determined after a 10-min exchange with $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$.

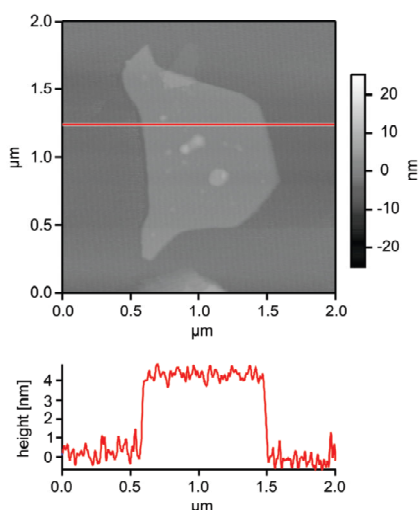


Figure 6. AFM image of a K-Hec nanoplatelet prepared by cation exchange with KCl from exfoliated Mg-Hec (10 shearing cycles). The red line is a cross-sectional height profile.

cycles) shows anomalous behavior, which in line with the particle size changes discussed above, may be explained by aggregates that are destroyed in the initial cycles.

All data underscore the ability to adjust the average height of nanoplatelets by controlling the number of shearing cycles. The reduction of the thickness h by exfoliation eventually produces nanoplatelets with a dramatically increased portion of surface/interface atoms and very large aspect ratios. Figure 6 shows an AFM image of a typical nanoplatelet of K-Hec, as obtained after 10 shearing cycles. The height of ca. 4 nm indicates 4 silicate lamellae in the stack ($d(001) = 0.99$ nm), while the aspect ratios of the irregularly shaped nanoplatelets range between 250 and 375. The CEC of the outer basal surfaces of this nanoplatelet would be 25% of the total CEC. This value correlates well with the average value ($27.5 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$) found for K-Hec after 10 shearing cycles (Figure 5a).

Advantages of Novel Nanoplatelets for Reinforcing

Applications. The most obvious applications for these manufactured mica-like nanoplatelets would be as reinforcing fillers in PLSN or in artificial nacre. For both of these applications, the aspect ratio, the mechanical properties of the inorganic reinforcing nanoplatelets, and the quality of surface modification to ensure compatibility of filler and matrix are the key issues that will determine the degree of improvement of properties by compounding. Generally, a larger aspect ratio of the nanofillers leads to a more pronounced reinforcement of the polymer matrix, an effect that has been theoretically described by the Halpin–Tsai equations.⁴¹ For example, the exfoliation of layered silicates in polyamide 6

increases the tensile modulus and resistance against crack propagation.⁴²

Evidently, for such anisometric and anisotropic fillers, the preferred orientation of the reinforcing platelets in the composite and the directionality of their mechanical properties has to be considered. Obviously, a comprehensive discussion of all possible combinations is beyond the scope of this paper. The following discussion will focus on flexural rigidity and shear modulus.

Clay-based fillers have a long history, but the Toyota process was the most important development making the class of organically modified layered silicates (organoclays) a part of modern material science.^{43,44} Meanwhile, many commercial suppliers offer organically modified clays based on natural smectites (such as Cloisite and Nanomer) to improve various physical properties of plastic materials.⁴⁵ All commercial organoclays are prepared *via* complete cation exchange in which all interlayer and surface cations are replaced by organic cations (Scheme 1). Loading the clay with bulky cationic organic modifiers increases the basal spacing $d(001)$ and makes the polar surfaces organophilic.⁴⁶ In the Toyota process, the nanocomposite is then formed by *in situ* polymerization. The interlayer cations act as initiators and polymerize the co-intercalated monomers. As the polymer chain grows in the interlamellar space, adjacent lamellae are pushed apart and the stacks are fully delaminated into 1-nm thick singular lamellae. However, industry prefers to manufacture PLSNs by melt compounding. Generally, the goal is to achieve delamination during compounding by further expansion of the interlayer space of the organoclays by partial intercalation of polymer chains.

However, careful examination of TEM sections of PLSN produced by melt compounding shows that delamination is hardly ever complete, and stacks of lamellae are present instead.²⁵ From a mechanical point of view, these intercalated stacks need to be treated as sandwich type reinforcing nanoplatelets, which consist of a “soft” interlamellar region and a “stiff” silicate lamella. Brune and Bicerano emphasized that the incomplete delamination of clay stacks has a tremendous detrimental effect on the reinforcement efficiency.⁴⁷ Moreover, the “softness” of the interlamellar region correlates directly with the strength of the cohesion energy between adjacent silicate lamellae, which derives mainly from a strong Coulombic interaction that diminishes with distance, and hence basal spacing. For example, Heinz *et al.* used MD simulations to calculate 3.3 and 8.5 times higher cleavage energies for unhydrated K-MMT (layer charge 0.33 *p.f.u.*) and K-mica (layer charge 1.0 *p.f.u.*), respectively, as compared to their corresponding octadecylammonium intercalated forms.⁴⁸ Upon intercalation of bulky organocations, the basal spacing increases from 9.98 to 35.16 Å and from 10.18 to 18.8 Å for mica and MMT, respectively.

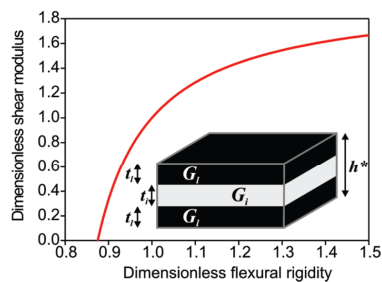


Figure 7. The red curve shows a qualitative estimation of the nonlinear correlation between the shear modulus and flexural rigidity of a sandwich consisting of soft (G_s) and strong (G_i) layers. Details are given in the Supporting Information.

A simple estimation of the shear modulus G_p and the flexural rigidity D_p of thin clay platelets reveals that the stiffness in shear and in bending of a stack of lamellae are related (Figure 7; see Supporting Information for the details of the calculation). G_p hereby consists of two components, the shear moduli of the silicate lamellae (G_s) and the interlayer (G_i). Increasing flexural rigidity is associated with an increasing shear modulus in a highly nonlinear relationship. Consequently, to achieve maximum reinforcement, the mechanical properties of the filler need to be tailored to the specific application and matrix, and there will generally be an optimum height for nanoplatelets.

Strengthening the adhesion, for instance by minimizing the thickness of the interlayer space, will improve the shear strength of clay stacks, thus yielding the desired large flexural strength. On one hand, such a large bending stiffness is of crucial importance for artificial nacre. On the other hand, maximizing the flexural rigidity can also optimize the shear strength in order to prepare PLSNs with high tensile strength. The novel process for the facile production of shear-stiff nanoplatelets is summarized in Scheme 1. To our knowledge, there has only been one report in the literature where mica was successfully exfoliated in a PLSN,⁴⁹ but this process is tedious and lengthy. The mica needed to be converted into its organophilized form by prolonged (4 days at 90 °C) heating with a 10-fold excess of the alkylammonium cations. Moreover, exfoliation could only be achieved *in situ* during curing of a particular matrix (epoxy resin) at 180 °C for 6 h. Contrary to this, in the process described here (Scheme 1), exfoliation is achieved in aqueous suspension, and thus crucial properties of the filler like shear-stiffness and aspect ratio are determined prior to compounding and can be ad-

justed independently. Furthermore, the process allows tailoring of both the platelet height and the shear strength. By choosing the appropriate layer charge of 0.5 *p.f.u.*, the interlamellar reactivity of the pristine Na-Hec is very high. The individual steps (cation exchanges, exfoliation) are therefore fast and can be easily incorporated in a technical process to produce shear-stiff, mica-type fillers.

In addition to shear-stiffness, the K-Hec offers a significant economic advantage. The pristine layered silicates are hydrophilic, and it is necessary to adjust the surface tensions of filler and matrix. As already mentioned, the cation exchange for K-Hec is restricted to the outer surfaces (Scheme 1), drastically reducing the amount of compatibilizer required. Commercial organoclays where all external and interlamellar exchange sites are occupied by organocations contain up to 40%/wt of organic matter. With K-Hec, a great deal of these expensive organocations can be "substituted" by cheap K^+ by selective modification of external surfaces. Moreover, alkylammonium cations are known to thermally degrade *via* Hofmann elimination. It is well-known that the concomitant release of volatiles is detrimental to the flame retardant efficiency as the onset temperature is reduced.⁵⁰

CONCLUSIONS

This work describes a fast and facile method to produce shear-stiff, clay-based nanoplatelets with high aspect ratios. Choosing the appropriate layer charge allows for instant switching between shear-labile and shear-stiff states of the same fluorohectorite by simple cation exchange. The two-step process includes physical exfoliation by shearing of a highly swollen, shear-labile form, whereby the degree of exfoliation may be easily tuned and controlled by the shear forces applied. Subsequently, cation exchange with cations of the low enthalpy of hydration induces a collapse of the interlamellar water and produces nonhydrated, mica-like nanoplatelets. The process allows for the independent adjustment of both the platelet height and the shear strength. When combining these ceramic nanoplatelets with polymeric matrices, the mechanical properties of the filler can thus be tailored to the specific application and matrix to achieve maximum reinforcement. Additionally, the mica-like nanoplatelets no longer show interlamellar reactivity. This allows for selective modification of external basal planes only, therefore drastically reducing the amount of compatibilizer needed to produce uniform hybrid materials.

METHODS

Materials. Na-Hec ($(\text{Na}_{0.5})^{\text{inter}}[\text{Mg}_{2.5}\text{Si}_{10.5}]^{\text{oct}}(\text{Si}_4)^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$) was synthesized from the melt according to a procedure reported in detail by Breu *et al.*³¹

Standard procedures⁵¹ were applied for cation exchange. One molar aqueous solutions of the chloride salts were used at neutral pH. GdCl_3 , ZnCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , RbCl , and CsCl were purchased at p.a. quality from Merck KGaA. MgCl_2 , LiCl , and KCl were purchased at p.a. quality from Grüssing GmbH. After ion ex-

change, hectorites were dialyzed with a 25–30 Å pore size until the washing water reacted neutrally on a test with AgNO₃ for chloride.

A microfluidizer (Microfluidics Inc. type M-110Y) equipped with an H30Z (200 μm, ceramics) and an H10Z (100 μm, diamond) interaction chamber was applied for exfoliation (denoted in the text by shearing cycles) of aqueous suspensions (typically 1 wt %) of fluorohectorites. The operation pressure ranged from 1.0 to 1.2 kbar.

Cation Exchange Capacity (CEC) Measurements. CECs were determined by means of a photometric method (Varian Cary 3 UV–Vis) applying [Cu(trien)]²⁺ as a dye. CuSO₄ 99.99+% and triethylene tetramine >97% (trien) were purchased from Sigma Aldrich. The preparation of the complex and the CEC measurements were performed according to procedures in refs 52 and 53. Samples were filtrated using Whatman Anotop 0.1-μm syringe filters prior to photometric measurements.

Specific Surface Measurements (BET). The BET surface area was determined from nitrogen absorption experiments on a Quantachrome Autosorb 1. Five data points within the range of 0.09 < p/p_0 < 0.3 were taken to calculate the specific surface using the BET equation. All samples were carefully outgassed at 150 °C under ultra high vacuum overnight prior to measurements.

Powder X-ray Diffraction. PXRD patterns are obtained using nickel filtered Cu–Kα radiation (1.54187 Å) on a Bragg–Brentano-type diffractometer (Panalytical XPERT-PRO) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector. Textured samples were prepared by slow evaporation of aqueous suspensions of fluorohectorite (typically 1%/wt) on planar glass slides (Menzel Gläser Objektträger). For "moist" samples, the supernatant water was removed by contacting the sedimented samples with filter paper and immediately recording the PXRD traces. The dry samples were equilibrated at room temp and 40–45% relative humidity prior to measurement. Therefore, the RH inside the desiccator was adjusted by saturated K₂CO₃-solution.

Topographic Atomic Force Measurements (AFM). AFM imaging was conducted using an Asylum Research MFP3D AFM operating in intermittent contact mode (silicon cantilever with $k_c = 46 \text{ N m}^{-1}$). The sample was prepared by spin-coating an aqueous K-Hec suspension onto a freshly cleaved mica support.

Acknowledgment. We thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 840) for financial support.

Supporting Information Available: Equations and mathematical data used in Figures 4 and 7, examples for alkylammonium intercalated organoclays, hydrosorption isotherms of Mg-Hec and Na-Hec at room temp, particle size data (SLS), and powder X-ray diffraction patterns of Na-Hec. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

REFERENCES AND NOTES

1. *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F.; Theng, B. K. G.; Lagaly, G., Eds.; Developments in Clay Science; Elsevier: Amsterdam, 2006.
2. Bauer, J.; Behrens, P.; Speckbacher, M.; Langhals, H. Composites of Perylene Chromophores and Layered Double Hydroxides: Direct Synthesis, Characterization, and Photo- and Chemical Stability. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 241–248.
3. Liu, Z. P.; Ma, R. Z.; Osada, M.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. Synthesis, Anion Exchange, and Delamination of Co-Al Layered Double Hydroxide: Assembly of the Exfoliated Nanosheet/Polyanion Composite Films and Magneto-optical Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4872–4880.
4. Meyn, M.; Beneke, K.; Lagaly, G. Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1209–1215.
5. Pienack, N.; Puls, A.; Näther, C.; Bensch, W. The Layered Thiostannate (dienH₂)Cu₂Sn₂S₆: A Photoconductive Inorganic–Organic Hybrid Compound. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9606–9611.
6. Jiang, T.; Lough, A.; Ozin, G. A.; Bedard, R. L.; Broach, R. Synthesis and Structure of Microporous Layered Tin(IV) Sulfide Materials. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 721–732.
7. Fukuda, K.; Akatsuka, K.; Ebina, Y.; Ma, R.; Takada, K.; Nakai, I.; Sasaki, T. Exfoliated Nanosheet Crystallite of Cesium Tungstate with 2D Pyrochlore Structure: Synthesis, Characterization, and Photochromic Properties. *ACS Nano* **2008**, *2*, 1689–1695.
8. Behrens, M.; Riemenschneider, O.; Bensch, W.; Indris, S.; Wilkening, M.; Heltjans, P. Lithium Intercalation into Monoclinic Cr₄TiSe₈: Synthesis, Structural Phase Transition, and Properties of Li_xCr₄TiSe₈ (x = 0.1–2.8). *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1569–1576.
9. Osada, M.; Sasaki, T. Exfoliated Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2503–2511.
10. Lohmeier, S. J.; Wiebeke, M.; Behrens, P. Lonothermal Synthesis and Characterization of a Layered Propylene Diammonium Gallium Phosphate, (C₃H₁₂N₆)₆[Ga₁₂P₁₆O₆₄] · 4.3H₂O. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 147–152.
11. Maheshwari, S.; Jordan, E.; Kumar, S.; Bates, F. S.; Penn, R. L.; Shantz, D. F.; Tsapatsis, M. Layer Structure Preservation During Swelling, Pillaring, and Exfoliation of a Zeolite Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1507–1516.
12. According to Lagaly,¹³ delamination denotes the complete separation of a clay tactoid into its individual silicate lamellae. Exfoliation describes the cleavage of a tactoid into thinner tactoids. A tactoid is a primary clay platelet that consists of stacked silicate lamellae.
13. Lagaly, G.; Gardolinsky, J. E. F. C. Grafted Organic Derivatives of Kaolinite: II. Intercalation of Primary *n*-Alkylamines and Delamination. *Clay Miner.* **2005**, 547–556.
14. Lotsch, B. V.; Ozin, G. A. Photonic Clays: A New Family of Functional 1D Photonic Crystals. *ACS Nano* **2008**, *2*, 2065–2074.
15. Pinnavaia, T. J.; Park, I.; LeBaron, P. C.; Triantafyllidis, K. S. Epoxy Clay Fabric Film Composites with Unprecedented Oxygen Barrier Properties. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4393–4398.
16. Kotov, N. A.; Haraszti, T.; Turi, L.; Zavala, G.; Geer, R. E.; Dekany, I.; Fendler, J. H. Mechanism of and Defect Formation in the Self-Assembly of Polymeric Polycation–Montmorillonite Ultrathin Films. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6821–6832.
17. Podsiadlo, P.; Kaushik, A. K.; Arruda, E. M.; Waas, A. M.; Shim, B. S.; Xu, J. D.; Nandivada, H.; Pumplun, B. G.; Lahann, J.; Ramamoorthy, A.; Kotov, N. A. Ultrastrong and Stiff Layered Polymer Nanocomposites. *Science* **2007**, *318*, 80–83.
18. Podsiadlo, P.; Arruda, E. M.; Kheng, E.; Waas, A. M.; Lee, J.; Critchley, K.; Qin, M.; Chuang, E.; Kaushik, A. K.; Kim, H. S.; et al. LBL Assembled Laminates With Hierarchical Organization from Nano- to Microscale: High-Toughness Nanomaterials and Deformation Imaging. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1564–1572.
19. Bonderer, L. J.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J. Bioinspired Design and Assembly of Platelet Reinforced Polymer Films. *Science* **2008**, *319*, 1069–1073.
20. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: An Overview. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11–29.
21. Schmidt, D.; Shah, D.; Giannelis, E. P. New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6*, 205–212.
22. Tetsuka, H.; Ebina, T.; Nanjo, H.; Mizukami, F. Highly Transparent Flexible Clay Films Modified with Organic Polymer: Structural Characterization and Intercalation Properties. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3545–3550.
23. Paul, D. R.; Robeson, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer* **2008**, *49*, 3187–3204.
24. Manias, E. Nanocomposites - Stiffer by Design. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 9–11.

25. Sheng, N.; Boyce, M. C.; Parks, D. M.; Rutledge, G. C.; Abes, J. I.; Cohen, R. E. Multiscale Micromechanical Modeling of Polymer Clay Nanocomposites and the Effective Clay Particle. *Polymer* **2004**, *45*, 487–506.
26. Kunz, D.; Max, E.; Weinkamer, R.; Lunkenbein, T.; Fery, A.; Breu, J. Deformation Measurements on Thin Clay Tactoids. *Small* **2009**, *5*, 1816–1820.
27. Smectite denotes the class of swellable layered 2:1 silicates with a layer charge between 0.2 and 0.6. Common representatives are hectorite, saponite, montmorillonite, and beidellite among others.
28. Devineau, K.; Bihannic, I.; Michot, L.; Villieras, F.; Masrouji, F.; Cuisinier, O.; Fragneto, G.; Michau, N. *In Situ* Neutron Diffraction Analysis of the Influence of Geometric Confinement on Crystalline Swelling of Montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *31*, 76–84.
29. Marry, V.; Malikova, N.; Cadene, A.; Dubois, E.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J. M. Water Diffusion in a Synthetic Hectorite by Neutron Scattering—Beyond the Isotropic Translational Model. *J. Phys.: Condens. Mat.* **2008**, *20*, 4205.
30. Malikova, N.; Cadene, A.; Dubois, E.; Marry, V.; Durand-Vidal, S.; Turq, P.; Breu, J.; Longeville, S.; Zanotti, J. M. Water Diffusion in a Synthetic Hectorite Clay Studied by Quasi Elastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17603–17611.
31. Breu, J.; Seidl, W.; Stoll, A. J.; Lange, K. G.; Probst, T. U. Charge Homogeneity in Synthetic Fluorohectorite. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213–4220.
32. Mariychuk, R.; Baumgartner, A.; Wagner, F. E.; Lerf, A.; Dubbe, A.; Moos, R.; Breu, J. Synthesis, Structure, and Electric Conductivity of Ferrous Tainiolite and its Oxidative Conversion into Coarse-Grained Swellable Smectite. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5377–5387.
33. Breu, J.; Seidl, W.; Senker, J. Synthese von dreidimensional geordneten Einlagerungsverbindungen des Hectorits (Synthesis of Three-Dimensionally Ordered Intercalation Compounds of Hectorite). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *80*–90.
34. Laird, D. A. Influence of Layer Charge on Swelling of Smectites. *Appl. Clay Sci.* **2006**, *34*, 74–87.
35. Teppen, B. J.; Miller, D. M. Hydration Energy Determines Isovalent Cation Exchange Selectivity by Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2006**, *70*, 31–40.
36. Maes, A.; Cremers, A. Highly Selective Ion-Exchange in Clay-Minerals and Zeolites. *ACS Symp. Ser.* **1986**, *323*, 254–295.
37. Lagaly G. Hydrationszustand der 2:1-Tonminerale. *Tonminerale und Tone*; Jasmund, K., Lagaly, G., Eds.; Steinkopff Verlag: Darmstadt, Germany, 1993; pp 105–107.
38. Scherrer, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen (Determining the Size and the Internal Structure of Colloidal Particles by Means of X-rays). *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **1918**, *2*, 96–100.
39. Thompson, D. W.; Butterworth, J. T. The Nature of Laponite and its Aqueous Dispersions. *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *151*, 236–243.
40. Bowen, P. Particle Size Distribution Measurement from Millimeters to Nanometers and from Rods to Platelets. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2002**, *23*, 631–662.
41. Halpin, J. C.; Kardos, J. L. The Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16*, 344–352.
42. Hedicke-Hochstötter, K.; Demchuk, V.; Langenfelder, D.; Altstadt, V. Fatigue Crack Propagation Behaviour of Polyamide-6 Nanocomposites Based on Layered Silicates. *J. Plast. Technol.* **2007**, *3*, 1–22.
43. Kunowski, H.; Hofmann, U. Vergleichende Untersuchung von Kautschukfüllstoffen. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 289–300.
44. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Synthesis of Nylon-6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with ϵ -Caprolactam. *J. Polym. Sci., Part A* **1993**, *31*, 983–986.
45. Hedicke, K.; Wittich, H.; Mehler, C.; Gruber, F.; Altstadt, V. Crystallisation Behaviour of Polyamide-6 and Polyamide-66 Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, *66*, 571–575.
46. Jordan, J. W. Organophilic Bentonites. I. Swelling in Organic Liquids. *J. Phys. Chem.* **1949**, *53*, 294–306.
47. Brune, D. A.; Bicerano, J. Micromechanics of Nanocomposites: Comparison of Tensile and Compressive Elastic Moduli and Prediction of Effects of Incomplete Exfoliation and Imperfect Alignment on Modulus. *Polymer* **2002**, *43*, 369–387.
48. Heinz, H.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L. Interaction Energy and Surface Reconstruction between Sheets of Layered Silicates. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
49. Tamura, K.; Yokoyama, S.; Pascua, C. S.; Yamada, H. New Age of Polymer Nanocomposites Containing Dispersed High-Aspect-Ratio Silicate Nanolayers. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2242–2246.
50. Morgan, A. B. Flame Retarded Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and open Literature Systems. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17*, 206–217.
51. Carrado, K. A.; Decarreau, A.; Petit, S.; Bergaya, F.; Lagaly, G. Synthetic Clay Minerals and Purification of Natural Clays. *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2006; pp 115–139.
52. Meier, L. P.; Kahr, G. Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper(II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.* **1999**, *47*, 386–388.
53. Lagaly, G.; Bergaya, F.; Ammann, L. Determination of the Cation Exchange Capacity of Clays with Copper Complexes Revisited. *Clay Miner.* **2005**, *40*, 441–453.

6.2.2. SUPPORTING INFORMATION

Supporting Information: Mathematical data

The following equations were used to calculate S_m in Figure 4:

$$S_m = O_p \cdot n_p = \frac{2 \cdot L \cdot \sqrt{3} + 8 \cdot h}{\rho \cdot h \cdot L \cdot \sqrt{3}} \quad (\text{S.1})$$

$$\text{with } O_p = \frac{3}{4} \cdot L^2 \cdot \sqrt{3} + 6 \cdot h \cdot \frac{L}{2} \quad (\text{S.2})$$

$$\text{and } n_p = \frac{8}{\rho \cdot h \cdot 3 \cdot L^2 \cdot \sqrt{3}} \quad (\text{S.3})$$

where S_m is the total specific surface area that comprises edge- and basal planes and n_p is the number of particles per gram. O_p denotes the surface area of a single hexagonal particle calculated from its diameter L and height h . For the calculations, a particle density ρ of 2.7 g/cm³ was assumed.

The following assumptions and equations were used in Figure 7:

A simple approach can be applied in order to estimate the relationship between the shear modulus and the flexural rigidity of a stack of lamellae. The shear strain γ_i of the interlayer and the shear strain γ_l of the lamellae superimpose to the shear strain γ_p of the clay platelet: $\gamma_p = \Phi \gamma_i + (1 - \Phi) \gamma_l$, where Φ denotes the volume fraction of the interlayer. Since the shear stresses in the interlayer and in the lamellae are equal, we have $G_i \gamma_i = G_l \gamma_l$ with the shear modulus G_i of the interlayer and the shear modulus G_l of the lamellae. Hence, the shear modulus G_p of the platelet is given by

$$G_p = \kappa G_l / [\Phi + (1 - \Phi) \kappa], \quad (\text{S.4})$$

where we introduce the ratio $\kappa = G_i / G_l$ of the moduli. The interlayer system corresponds to a sandwich plate construction of thickness h^* , see the inset of Figure 7. The flexural rigidity D_p of the simplest platelet that consists of two lamellae (of thickness $t_l = (1 - \Phi) h^* / 2$ for each lamella) and one interlayer (of thickness $t_i = \Phi h^*$) is

$$D_p = \frac{E_i t_i^3}{6(1 - \nu_i^2)} + \frac{E_l t_l d^2}{2(1 - \nu_l^2)} + \frac{E_i t_i^3}{12(1 - \nu_i^2)} \quad (\text{S.5})$$

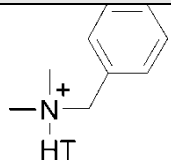
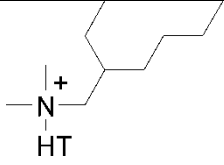
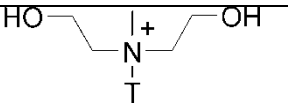
with $d = t_i + t_l$ [1]. For simplicity, we assume that the Young's moduli E_i and E_l of the interlayer and lamellae are related to the shear moduli by $G_i = E_i / [2(1 + \nu)]$ and $G_l = E_l / [2(1 + \nu)]$ (equal Poisson ratios $\nu = \nu_i = \nu_l$ for interlayer and lamellae). Then, the flexural rigidity of the platelet is

$$D_p = \frac{E_l h^3}{12(1-\nu^2)} [1 - (1 - \kappa)\Phi^3]. \quad (\text{S.6})$$

Figure 7 presents the shear modulus G_p (in units of G_l) as a function of the flexural rigidity D_p (in units of $E_l h^3/[12(1-\nu^2)]$) of the model platelet for $\Phi = 0.5$. Even for a negligible shear modulus, the flexural rigidity takes on a finite value. An increasing G_p is associated with an increasing D_p . For a very strong interlayer or a very weak lamella, G_p approaches $G_l/(1-\Phi)$, see Eq. (S.4). Then, the flexural rigidity is approximately $\kappa E_l h^3 \Phi^3/[12(1-\nu^2)]$.

Supporting Information: Organoclays

Supporting Table 1. Examples of commercial organoclays with a $d(001)$ value in the range of the Mg-Hec (3WL) interlayer spacing.

Product name	$d(001)$ value [Å]	CEC [meq/100g]	Interlayer cation
Cloisite 10A	19.2	125	
Cloisite 25A	18.6	95	
Cloisite 30B	18.5	90	

HT: hydrogenated tallow, T: tallow. Data obtained from www.scprod.com.

Supporting Information: Hydrosorption Experiments

The hydrosorption isotherms were recorded on a Quantachrome Hydrosorb-1000 at 25 °C and at a relative water vapor pressure ranging from 0.05 to 0.95. Samples were dehydrated at 300 °C for 1 h in vacuo prior to measurement.

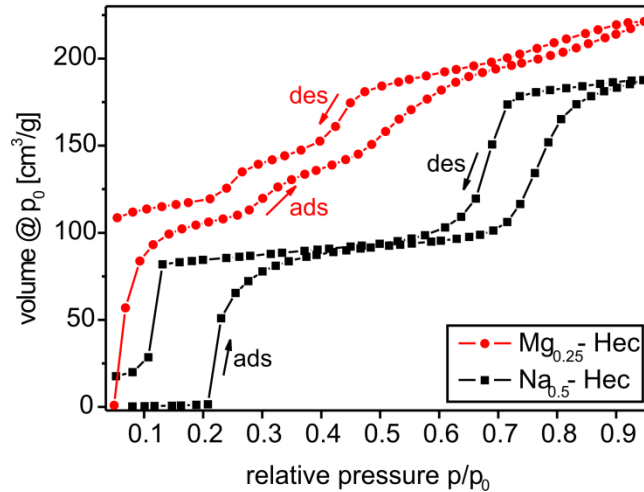


Figure S1. Hydrosorption isotherms at 25 °C of the Na-Hec and the Mg-Hec prepared from Na-Hec by ion exchange.

Supporting Information: Particle Size Distribution (SLS) and PXRD Patterns of Na-Hec

The particle size distribution curves were recorded on a Retsch Horiba LA-950 SLS instrument from aqueous dispersions of Na-Hec immediately after the Microfluidizer treatment.

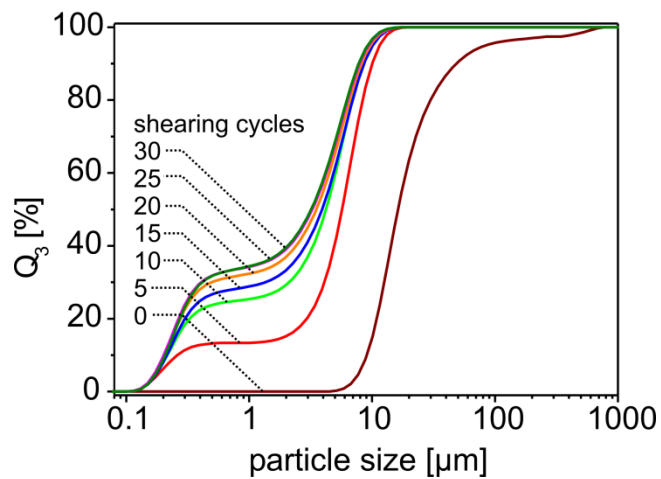


Figure S2. Cumulative, volume weighted particle size distribution (Q_3) curves of Na-Hec obtained by static light scattering from aqueous dispersions with respect to the number of the shearing cycles.

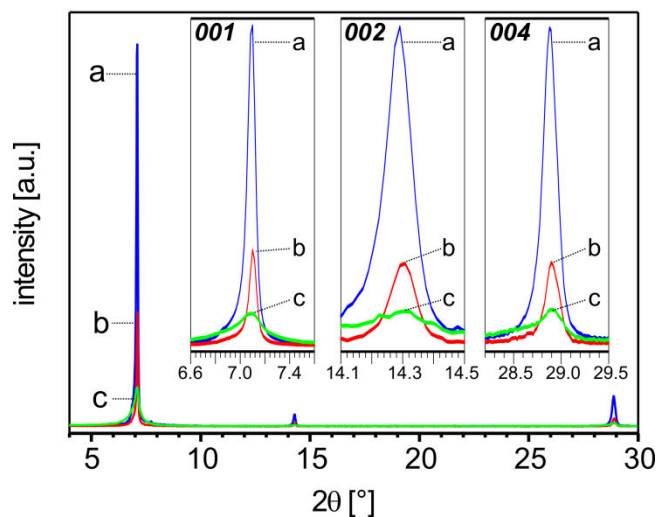


Figure S3. Evolution of the powder X-ray diffraction patterns of dry Na-Hec treated with different amounts of shearing cycles. Index a) denotes the untreated Na-Hec, and b) and c) the Na-Hec after 1 and 30 shearing cycles respectively. The *001*, *002*, and *004* reflections were magnified for illustration purposes.

Supporting Information: Supplementary Reference

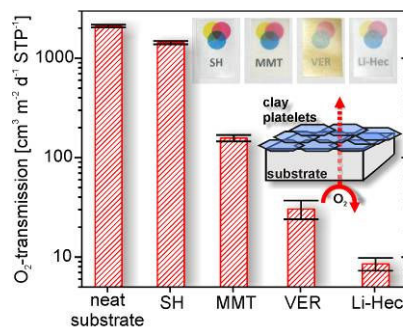
1. Wang, C. M. Vibration Frequencies of Simply Supported Polygonal Sandwich Plates via Kirchhoff Solutions. *J. Sound Vibr.* **1996**, 190, 255-260.

6.3. BARRIEREEIGENSCHAFTEN VON SCHICHTSILICATEN MIT ULTRAHOHEN ASPEKTVERHÄLTNISSEN

*Michael W. Möller, Thomas Lunkenbein, Daniel A. Kunz, Hussein Kalo, Martin Schieder and Josef Breu**

Barrier Properties of a Synthetic Clay with Kilo-Apect Ratio

Eingereicht bei: *Advanced Materials*. 2010.



†Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447 Bayreuth

*josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Mein Anteil dieser Veröffentlichung bestand aus dem allgemeinen Konzept, sowie der Planung der praktischen Versuche und Herstellung der Proben. *Martin Schieder* und *Thomas Lunkenbein* haben die BET Messungen durchgeführt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden zusammen mit *Thomas Lunkenbein* angefertigt. *Daniel Kunz* hat die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Das Schichtsilicat wurde von Hussein Kalo bereitgestellt. Alle weiteren Versuche wurden von mir selbst durchgeführt.

Verfasst wurde diese Publikation von Prof. *Josef Breu* und mir.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 70 %.

6.3.1. BARRIER PROPERTIES OF A SYNTHETIC CLAY WITH KILO-ASPECT RATIO

Intrinsic anisometry, the appearance in plate-like pseudocrystals (tactoids) with high aspect ratios, and their rich intercalation chemistry, e.g. cation-exchange, pillaring, swelling etc., are some of the essential features of clays, which render them interesting as functional particles for a variety of applications.^[1-7] Even before Nielsen's essay about the tortuous path theory appeared in the 1960s, scientists attempted to prepare composite materials of inorganic platelets that ought to be homogeneously dispersed in a continuous phase.^[8, 9] Aside from mechanically toughening of polymeric matrices *via* the incorporation of stiff platelets,^[10-16] diffusion-barrier^[17-20] and –closely related to this–fire retardancy applications^[21-23] are the main focus in current research in the field. Since both, experiments and simulations have emphasized the key importance of the high aspect ratio α of the filler material on accessible improvements of properties like gas permeability,^[24-27] material scientists continue the hunt for higher α using a variety of other lamellar materials e.g. graphite/graphene.^[28-30]

Per definition, α of a platelet is the ratio of its average lateral extension L and its height h .

$$\alpha = L/h \quad (1)$$

Obviously both, an increase in length and/or a decrease in the height of a tactoid will maximize the aspect ratio. For clays, the lower level of h is the state of one singularized silicate lamella (=delamination) with a height of approximately 1 nm.^[31]

As a result, α_{\max} is limited by the lateral extension of the tactoid, which in turn is predetermined from the genesis/synthesis conditions, mainly crystallization temperature, nature of interlayer cation, layer charge and composition. Smectite clays (clays with low charge density and pronounced swelling behavior^[32-35]) of natural origin, like montmorillonites appear typically with $L < 250$ nm, due to their genesis in low temperature environments. Recently, a hydrothermal method was described to significantly increase L of synthetic smectite (stevensite) by repeated heating-cooling cycles (4-6 cycles, each 18 h at 400°C).^[36] By contrast modern synthesis strategies –mainly high-temperature syntheses of fluoro-clays^[37]– reveal significant advantages e.g. larger platelets, less impurities and higher homogeneities.^[38-44] Moreover, planned synthesis allows to adjust the crucial parameters controlling the aspect ratio: nature of interlayer cation, layer charge and composition. Several properties may be tuned, for instance colorless materials can easily be produced and the intracrystalline reactivity may be adjusted to a level where switching between shear stiff and shear labile states allows to

alter the efficiency of tactoid exfoliation.^[45] Transparency and colorless appearance of the clay is essential if the nanoplatelets obtained after exfoliation/delamination shall be used in optical devices like responsive Bragg stacks^[3, 4, 46] or display encapsulation.^[47]

The present work focuses on a fluoro-hectorite (Li-Hec; composition: $\text{Li}_x^{\text{int}}[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]^{\text{oct}}\langle\text{Si}_4\rangle^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$, here $x = 0.9$),^[48] that exhibits spontaneous exfoliation when immersed into water. Coinciding with huge lateral extensions L of the tactoids with d_{50} values of $L > 20 \mu\text{m}$, we obtain highly flexible nanoplatelets with $\alpha \gg 1000$ (kilo-aspect-ratio clay; KARC). We compare binderless films of this material with different commercially available clays in respect of barrier properties and optical transparency.

For the comparative study of barrier properties, commercial, swellable clays were selected that cover a wide range in respect to L , charge density (layer charge; x), and composition:

- MMT (Cloisite-Na⁺: $\text{Na}_x^{\text{int}}[\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x]^{\text{oct}}\langle\text{Si}_4\rangle^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ with $0.25 < x < 0.6$) is a standard-clay used for nanocomposite applications. Its popularity stems from low price and good availability by open-cast mining and it has been used previously in numerous publications.^[49] The disadvantages of this material are 1) a considerable content of structural iron giving it an ochre tint, 2) small amounts of accessory minerals like amorphous iron-oxyhydroxides,^[50] which act as binders between primary particles and hamper dispersion, and 3) a relative small L of the tactoids. The size of primary platelets is approximately $0.2 - 0.3 \mu\text{m}$ ^[51] but aggregates of these platelets shift the median value of the particle size distribution into the micron-range (**Figure 1**, median value of $1.4 \mu\text{m}$ obtained from static light scattering, SLS).
- SH (Optigel SH: $\text{Na}_{0.4}^{\text{int}}[\text{Mg}_{2.6}\text{Li}_{0.4}]^{\text{oct}}\langle\text{Si}_4\rangle^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) is a colorless synthetic hectorite prepared *via* hydrothermal methods which is mainly used as a rheological additive. It consists of very small ($L = 10 - 40 \text{ nm}$), mostly delaminated tactoids,^[52] that are known to form house-of-card-type structures even in diluted dispersions.^[53]
- FM (Somasif ME 100: $(\text{Li,Na})_x^{\text{int}}[\text{Mg}_{3-x}(\text{Li,Na})_x]^{\text{oct}}\langle\text{Si}_4\rangle^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{F}_y\text{OH}_{1-y})_2$ with $0.15 < x < 0.5$ and $0.8 < y < 1.0$) is a semisynthetic, commercially available fluoromica prepared by the solid state conversion (not from the melt) of talk and an alkali-fluorosilicate. Large particle sizes are inherited from the talk-precursor and a median value of $11.1 \mu\text{m}$ is observed. Due to the solid state synthesis the

conversion proceeds not completely and the charge density of the colorless material (e.g. layer charge) is heterogeneous.^[54]

- VER (Microlite 963: typically $(\text{Li,K})_x^{\text{int}}[(\text{Mg,Ca,Fe}^{\text{II}})_3]_{\text{oct}}<(\text{Si,Al,Fe}^{\text{III}})_{4-x}>^{\text{tet}}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, layer charge $x > 0.6$) is a highly processed clay, that is prepared from natural vermiculite by repeated cation exchange with lithium-salts.^[55] The cation exchange is followed by mechanical shearing, eventually yielding high aspect ratio platelets. Drawbacks are the presence of structural iron (color) and the tedious and expensive processing. Despite the elaborate refining steps, the particle size distribution remains bimodal, consisting of a fine-grained (10 - 100 μm) and a coarse-grained (0.3 - 1 mm) fraction with a ratio of $\sim 45:55$ wt% (Figure 1, e). The median value of the PSD is however large (39.40 μm).
- Finally, the novel Li-Hec ($(\text{Li}_x^{\text{int}}[\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x]_{\text{oct}}<\text{Si}_4>^{\text{tet}}\text{O}_{10}\text{F}_2$, typical layer charge $0.8 < x < 1.0$) material is synthesized in kg-scale by a fast and facile high-temperature melt-synthesis technique. It is of course free of transition metals and thus colorless. Huge aspect ratios are observed from AFM-measurements – typically values of more than 10000 are observed (see S.I.). The key to these huge aspect ratios is a perfect balance of composition, synthesis procedure, and intercalation chemistry. A comparatively large layer charge ($x=0.8$) in combination with crystallization from a homogeneous melt results in large lateral extensions of tactoids (median value of 28.0 μm as by SLS). The second key feature is the large hydration enthalpy of the interlayer cation that affords a high extent of spontaneous exfoliation/delamination by osmotic swelling as soon as the material is immersed in water. Solely the intracrystalline reactivity does the job no additional mechanical shearing or ultrasonic treatment is required. Although, at a first glance, Li-Hec is similar to VER in respect to charge density and type of interlayer cation, the exfoliation/delamination behavior is quite different: While with Li-Hec it is a facile and instant exfoliation into thin tactoids of 1-5 lamellae on suspending the material in water, VER comprises a broad range of tactoid heights despite the severe mechanical agitation applied in production. Most likely this difference in respect to exfoliation is due to the charge density heterogeneities immanent to natural materials.

A characteristic property of the platelets is the aspect ratio and thus determination of the aspect ratio distribution of clay suspensions would be highly desirable. Unfortunately it is technically hardly accessible. Clay platelets, no matter whether provided by nature or

obtained by synthesis, always show a polydispersity of both, L and h . The only established method to simultaneously determine L and h is AFM.^[52] However, determining the aspect ratios of a statistical representative number of platelets is too time-consuming for routine evaluation of clay materials.

Please note, that the average height of the platelets may not even be calculated from XRD-patterns using the FWHM (full width at half maximum) of the basal reflections ($00l$) and applying the Scherrer formula. These swelling clay minerals usually suffer from interstratification meaning that interlayers with different hydration stages and thus spacings are stacked in a random, or in rare cases, an ordered way. Random interstratification severely affects both, FWHM and the intensities of the basal reflections. Thus, the FWHM is no longer solely determined by the tactoid thickness and the intensities of the basal reflections of an interstratified material no longer scale with V^3 .^[32, 56] Consequently, intensity and FWHM of basal reflections will be dominated by non-representative fractions of the material which show no or little random interstratification. The basal reflections thus definitely may not be used to estimate the average thickness of swelling layered silicate. Powder X-ray diffraction patterns of all films are given in the Supporting Information (Figure S 4).

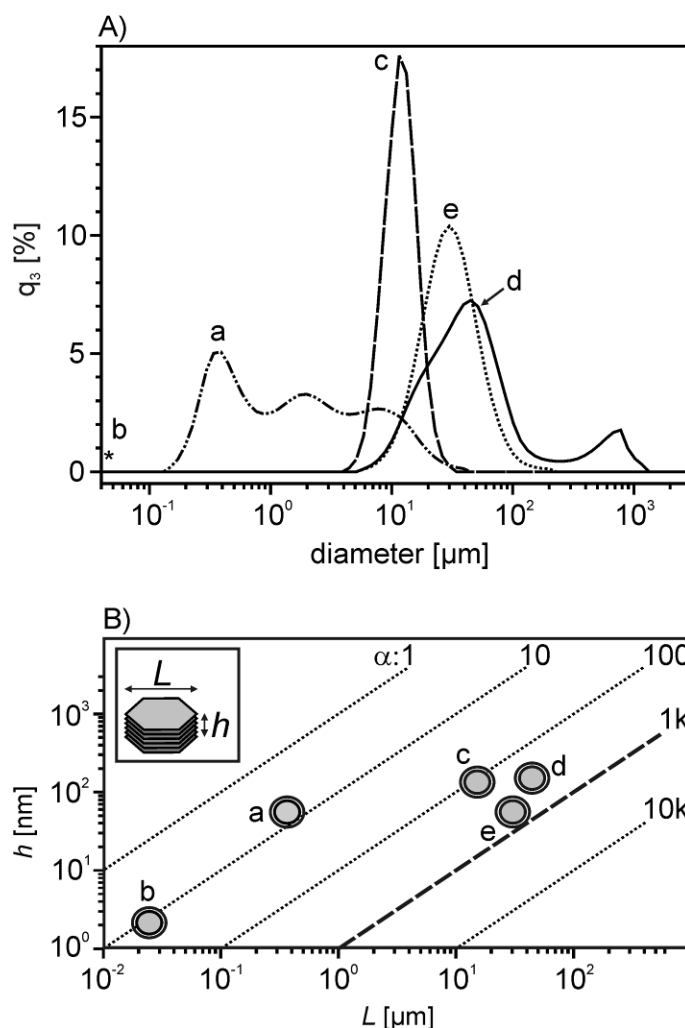


Figure 1. A) Volume-weighted particle size distributions (PSD) of the clays measured by static light scattering (median values of the PSD are given in brackets) a) MMT (1.4 μm), c) FM (11.1 μm), d) VER (39.4 μm) and e) Li-Hec (28.0 μm). b) SH is not indexed since the particle size is below the detection limit of the SLS instrument. The asterisk marks the upper limit of the particle size of SH according to Balnois.^[52] **B)** Quantitative scheme of an aspect-ratio-map for clays used in this study. L was obtained from SLS (for SH: AFM), h was approximated from the BET surface of the corresponding freeze dried clays (see text for details). The dotted lines mark decadal isopleths of α , the fat, dashed line denotes the kilo-aspect-ratio limit, respectively.

Considering the above, an attempt is made to roughly estimate the average aspect ratio of clay materials used in this study (**Figure 1B**). Assuming a perfect hexagonal shape of the platelets, their average height may be approximated from the total external surface area as determined by BET and the lateral extension (Figure S3). As has been shown by Goossens^[57] the lateral extensions correlate well with the hydrodynamical radius obtained from SLS. Thus for this approximation, for L the maximum of the particle size distribution (**Figure 1A**) was used. For the multimodal clays, MMT and VER, the maximum of the main mode was chosen. For SH a value for L of 23.5 nm as determined by AFM was assumed.^[52] According to this estimate, Li-Hec has got an aspect ratio close to 1000. As mentioned

before, non statistical AFM-images of Li-Hec platelets showed aspect ratios of 5000 – 20000. The discrepancy may certainly in part be explained by band-type networks^[58] of the barrier-forming clays –MMT, VER and Li-Hec– therefore a systematical underestimation of the BET surface may occur.^[59] Therefore, we would expect more realistic values for the surface and hence for h obtained by determining the surface in aqueous suspension (e.g. integrating the amount of immobile, adsorbed water bound to surfaces by means of NMR)^[60]. Unfortunately this method is currently not sensitive enough to distinguish between surface and interlayer water. Nevertheless, although the approximation might underestimate the true aspect ratios, both, its order of magnitude and the ranking of the different clays will be valid.

Due to the high degree of anisometry, clay-platelets are forced to align parallel in suspension. Free rotation of clay platelets is thus hampered due to their large hydrodynamic radii and an excluded volume is generated between the platelets,^[61] resulting in liquid-crystalline ordering and birefringence when stirring clay suspensions.^[62, 63]

In the same line, ever-increasing concentration of platelets by continuous evaporation of the suspension fosters alignment of the platelets. As might be anticipated, the degree of alignment is, however, strongly dependant on L and α . The larger the platelets, the better the texture will be. Only for materials similar to KARC highly textured film are obtained. The parallel aligned platelets in the binderless dry clay-films (approximately 19.5×19.5 cm) prepared by slow evaporation of aqueous suspensions of the different clays cohere by ionic and Van-der-Waals interactions.^[64]

Gas permeability measurements require absolutely crack-free films. However, only some of the clays included in this permeability study yield self-supporting films that are mechanically stable enough to be handled. Thus mechanical damage of the thin films (thicknesses of less than $10 \mu\text{m}$) needed to be prevented by using an adhesive polypropylene-foil (PP) as support for the barrier measurements. This allowed comparing the performance of the Li-Hec with identically prepared films of all the other layered silicates of different origin.

Figure 2 compares the surface structure of clay-films as observed in SEM-images. Already at low magnifications ($\times 1\text{k}$, column 1) differences in the appearance of the surface become apparent. MMT- and FM-films both show a wavy topology with pronounced wrinkles. At higher magnifications, for FM, clay platelets in the size of several μm can be spotted at the

surface. These observations also correspond to the average particle size distribution (Figure 1).

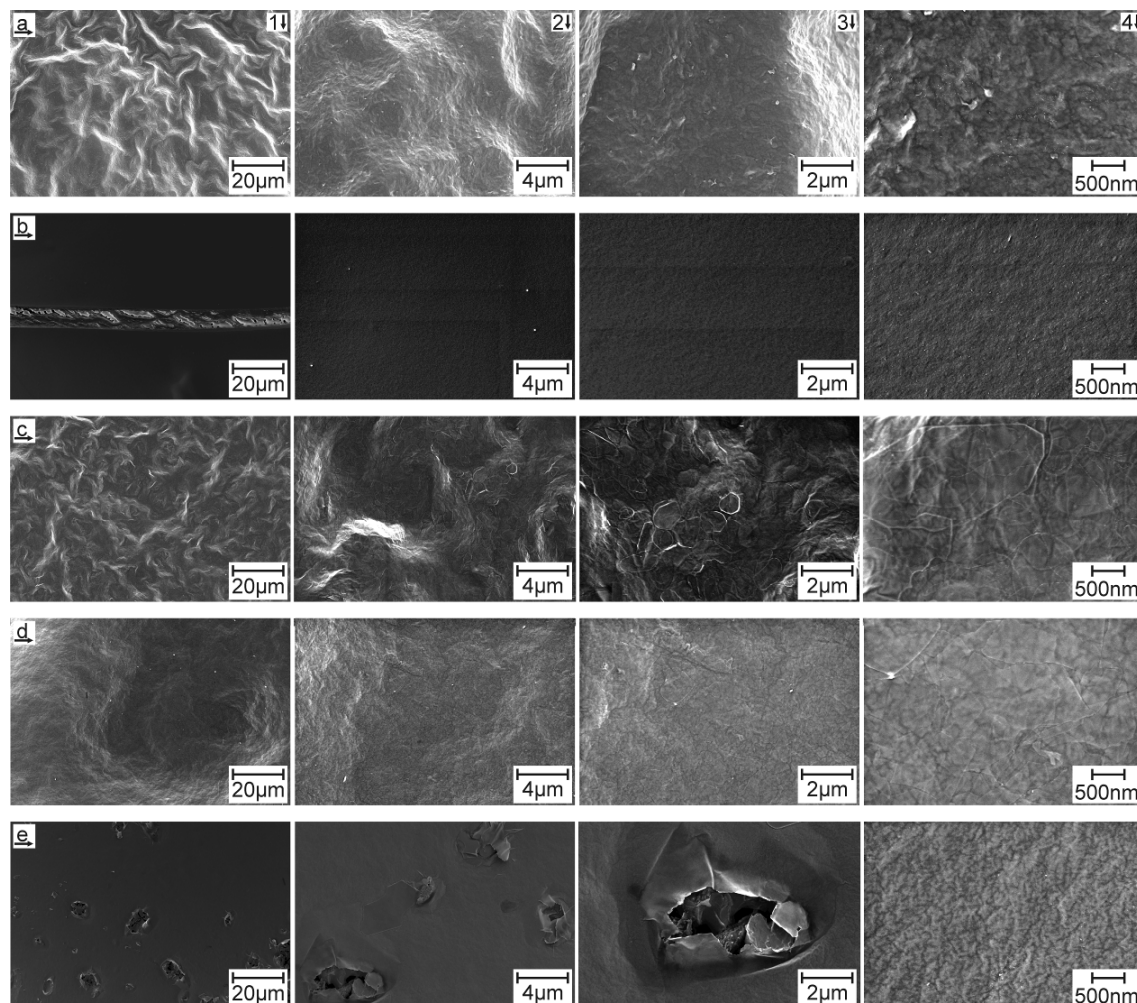


Figure 2. SEM images of binderless clay-films. a) MMT, b) SH, c) FM, d) VER and e) Li-Hec. Top views of the flat samples are taken at different magnifications: Columns from left to right: $\times 1k$, $\times 5k$, $\times 10k$, $\times 25k$.

The surface of SH appears very smooth, however, straight, macroscopic cracks are present (see Figure 2, b1 and Supporting Information). Apparently, due to the small platelet size, SH is unable to form continuous, tight films. Instead, the mechanical stress induced by shrinkage upon drying produces cracks.

VER also exhibits a smooth surface. At higher magnification clay platelets aligned parallel to the surface and with diameters in the μm -range may be spotted.

By contrast, the surface of the Li-Hec films features –besides large areas with smooth surfaces (Figure 2, e4)– a multitude of calderas evenly distributed over the whole surface (Figure 2, e1-3). Most likely, these disruptions are caused by residual interlamellar and surface water which is trapped in the clay-film due to its superb barrier. This trapped

water inside the film evaporates abruptly in the high-vacuum environment of the electron microscope. The vapor pressure pushes the platelets/lamellae apart and leaves blisters or even calderas. This observation already indicates superior barrier properties, since no such effects were observed for the other samples, although their preparation and drying was similar.

The oxygen transmission rate (OTR) of the clay-PP sandwiches are compared in **Figure 3 D**. The pristine PP-substrate –a transparent adhesive foil with a thickness of 63.7 μm – showed a high level of oxygen-transmission of $2097 \pm 66 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. The OTR decreased by applying a MMT-film (thickness $\sim 7 \mu\text{m}$) to a level of $157 \pm 12 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$.

A coating with SH yielded just a minor reduction of the OTR to a value of $1434 \pm 58 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$. The observed poor barrier may be explained by the well known aggregation of low- α platelets to a permeable, house-of-cards microstructure^[65] and to macroscopic cracks in the brittle film (see Figure 2, b1).

The fluoromica FM exhibited even an increased OTR ($2737 \pm 26 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$). This is irritating at a first glance, but can be explained with the preparation of the sample. For measuring the high transmission samples ($> 1000 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) an aluminium mask is glued to the clay side of the sandwich to reduce the sample area from 50 cm^2 to 5 cm^2 . Since the FM is forming highly permeable films, lateral diffusion inside the clay-film occurs parallel to the film surface. As a result the effective sample area is slightly above 5 cm^2 while the normalization is made to exactly 5 cm^2 .

VER forms homogeneous films with a significant reduction of the oxygen barrier ($30 \pm 5 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) that is related to the high aspect ratio of the clay.

The Li-Hec-film reduced the OTR by more than one order of magnitude as compared to MMT to a value of $9 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ which represents as little as 0.4 % of the neat substrate's transmission rate.

Additionally, a film was prepared from Li-Hec for which the fraction $< 2\mu\text{m}$ (Stokes diameter $< 2\mu\text{m}$, see Supporting Information for PSD data) was separated by sedimentation (denoted with an asterisk in Figure 3). As might be expected from tortuous path theory, the barrier properties of this sized Li-Hec* are inferior to Li-Hec-films. Nevertheless, this Li-Hec*-film still exhibits a superb barrier effect for O_2 diffusion that is comparable with that of VER-films (Figure 3 D) At the same time, the Li-Hec*-film possesses a high transparency and clarity as will be discussed later.

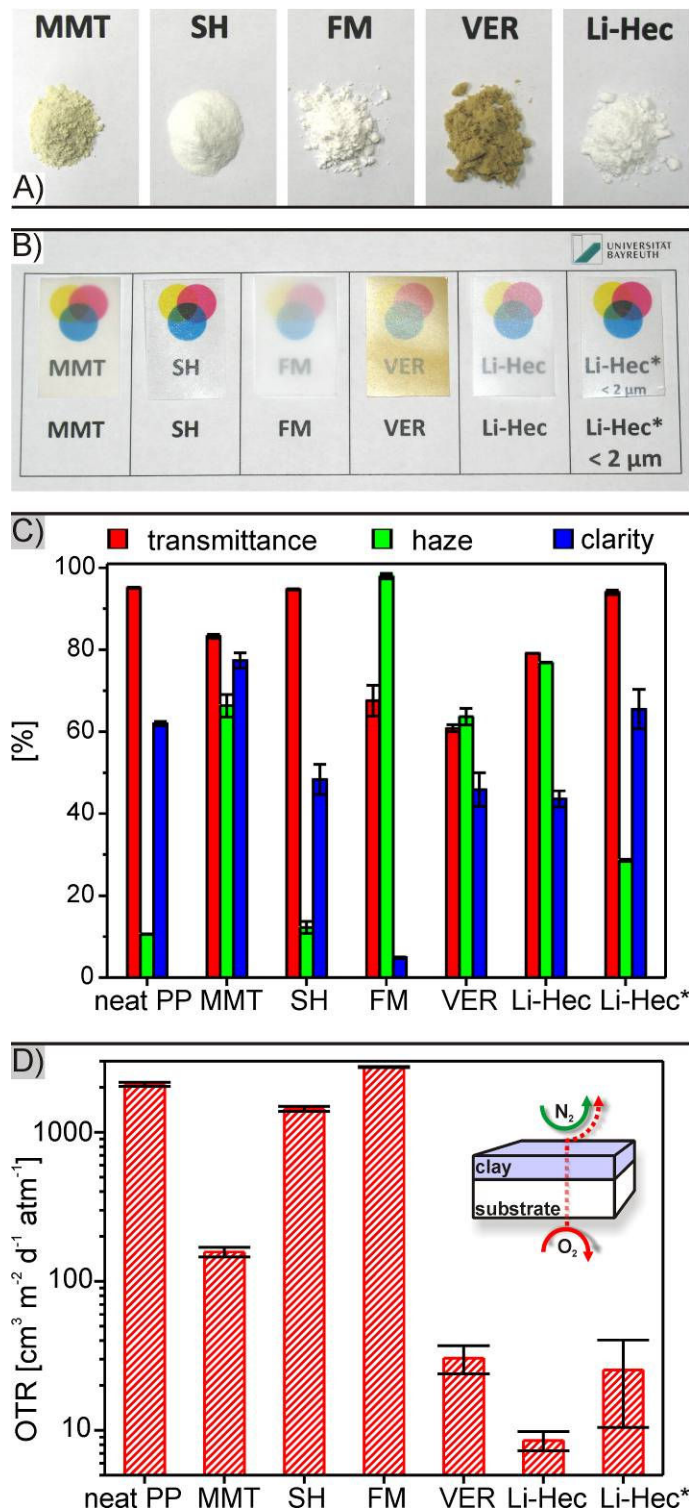


Figure 3. A) Photographs of the raw clays used in this study: MMT, SH, FM, VER, Li-Hec (from left to right) and **B)** photographs of clay-PP films (size of each specimen is 2 × 3 cm). The asterisk denotes Li-Hec*, the fine fraction (< 2 μm) of Li-Hec. Transparency parameters of the clay-PP films are compared in **C)**. Optimum values of optical transmittance (ratio of transmitted to incident light), haze (wide angle scattering) and clarity (narrow angle scattering) are 100%, 0% and 100%, respectively. Oxygen transmission rates (OTR) of the clay-PP sandwiches are plotted in **D)**. The average thickness of the PP-substrate is 63.7 μm, the thicknesses of the clay-films are 7.2 μm (MMT), 8.5 μm (SH), 7.5 μm (FM), 5.9 μm (VER), 6.5 μm (Li-Hec as synthesized) and 7.9 μm (Li-Hec*, fraction < 2 μm). The inset illustrates the orientation of the film inside the permeation chamber relative to the permeant (O₂).

Assuming an uniform thickness, the densities of the films may be calculated (Table S 1). Comparing these calculated densities of 1.6 to 2.2 g cm⁻³ with the average bulk density of typical clays (2.1 -2.5 g cm⁻³) indicates, that all films possess a considerable amount of free volume. In a first approximation, the densities of the clay-films correlate with transmission rates, since the best barrier clays –VER and Li-Hec– also have the highest densities with 2.2 and 2.0 g cm⁻³, respectively. According to the work of Ebina and Mizukami^[66] the permeability of clay films can be drastically reduced *via* the incorporation of polymer (preparation of impregnated clay films from slowly drying an aqueous polymer-clay dispersion) in order to fill in interparticle voids. Although the saponite-clay used in the study of Ebina and Mizukami exhibited rather low aspect ratios between that of SH and MMT, a remarkable low permeability of 0.0074 cm³ 100μm m⁻² d⁻¹ atm⁻¹ was obtained with the addition of 20 wt.% polyacrylic acid sodium salt as binder. Pinnavaia et al.^[6] reported a procedure of dipping free standing clay films into epoxy-monomers and thus reducing the free volume. After curing, composite-membranes with a permeability decreased by 3-4 orders of magnitude as compared to the pristine binderless clay films were obtained. Due to the low diffusion rates inside the clay film, incomplete soaking with epoxy-monomers led to a composition gradient inside the composite (locally very high contents of clay material, especially in the inside; mainly epoxy on the outer sides of the membrane). Please note, that we focus strictly on binderless clay films in the present study to assure comparability and to focus on the potential of the filler itself. We would expect an improvement of the permeability in the same order of magnitude as reported from Pinnavaia et al. after impregnation of our Li-Hec films with polymers. Since α of the Li-Hec is significantly higher than that of the smectites used by Ebina and Mizukami, and Pinnavaia et al., even better barrier performance should be achievable.

To quantify the optical properties of all clay-films prepared, the total optical transmittance, clarity, and haze^[67] were measured (Figure 3 C). MMT and VER, both exhibit a yellow-brownish color, which is inherited to the clay-films, whereas the synthetic materials are colorless. The neat PP foil is almost transparent, its total transmittance is very high, but some diffuse scattering appears. SH-PP sandwiches exhibit almost the same optical transmittance like the neat PP-foil, but clarity is slightly reduced. The samples MMT, VER, Li-Hec, and especially FM show high levels of haze, which is due to scattering at large particles, pores or a rough surface. Interestingly, the smaller fraction of the Li-Hec (denoted as Li-Hec*) exhibits superior optical properties. Transmittance (95.1 and 94.0% for neat PP and Li-Hec*, respectively) and clarity (62.0 and 65.5% for neat PP and Li-Hec*, respectively) are similar to the neat PP, whilst the haze increased from 10.6 (neat PP) to 28.6%. The low level in transmittance observed for VER might be attributed to the iron

content. UV-Vis spectra also show, that in the short-wavelength range the MMT- and VER-films are completely intransparent (see Supporting Information).

Although this study compares the barrier and optical properties of neat clays-films, the results may be used to extrapolate to the general suitability of the selected clays to improve the gas barrier of polymer nanocomposites. The focus on binderless systems avoids any masking effects of the polymer matrix and allows unraveling and comparing the potential of a broad selection of clays of different origins.

The novel Li-Hec material synthesized by a fast and facile high-temperature melt-synthesis technique is superior to all competing clays. The barrier performance of this material is even better than that of the highly refined Microlite 963 vermiculite. Moreover, sized Li-Hec yields highly transparent films. The unique combination of superb barrier and transparency will thus render this novel filler the material of choice for PLSN applied is essential for flexible packaging of oxygen sensitive devices like TFTs or OLEDs or gas storage applications^[68].

Experimental

All experimental details are given in the Supporting Information.

Acknowledgements

The authors acknowledge CSG e.V. for support and the Deutsche Forschungsgesellschaft (SFB 840) for financial support.

Supporting Information is available online from Wiley InterScience or from the author.

References for the manuscript “Barrier Properties of a Synthetic Clay with Kilo-Aspect Ratio”

- [1] S.Sinha Ray, M.Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- [2] M.Tsapatsis, S.Maheshwari, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4262.
- [3] B.V.Lotsch, G.A.Ozin, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2065.
- [4] L.D.Bonifacio, B.V.Lotsch, D.P.Puzzo, F.Scotognella, G.A.Ozin, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1641.
- [5] V.Hornok, A.Erdohelyi, I.Dekany, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *1*.
- [6] T.J.Pinnavaia, I.Park, P.C.LeBaron, K.S.Triantafyllidis, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4393.
- [7] P.C.LeBaron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11.

- [8] H.Kunowski, U.Hofmann, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 289.
- [9] L.E.Nielsen, *J. Macromol. Sci., A* **1967**, 1, 929.
- [10] J.C.Halpin, J.L.Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, 16, 344.
- [11] T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2144.
- [12] D.Shia, C.Y.Hui, S.D.Burnside, E.P.Giannelis, *Polym. Compos.* **1998**, 19, 608.
- [13] D.A.Brune, J.Bicerano, *Polymer* **2002**, 43, 369.
- [14] K.Hedicke-Höchstötter, V.Demchuck, D.Langenfelder, V.Altstädt, *J. Plast. Tech.* **2007**, 3, 1.
- [15] P.Podsiadlo, A.K.Kaushik, E.M.Arruda, A.M.Waas, B.S.Shim, J.D.Xu, H.Nandivada, B.G.Pumplin, J.Lahann, A.Ramamoorthy, N.A.Kotov, *Science* **2007**, 318, 80.
- [16] P.Podsiadlo, E.M.Arruda, E.Kheng, A.M.Waas, J.Lee, K.Critchley, M.Qin, E.Chuang, A.K.Kaushik, H.S.Kim, Y.Qi, S.T.Noh, N.A.Kotov, *ACS Nano* **2009**, 3, 1564.
- [17] M.A.Osman, V.Mittal, M.Morbidelli, U.W.Suter, *Macromolecules* **2003**, 36, 9851.
- [18] A.Okada, A.Usuki, *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 1449.
- [19] M.A.Priolo, D.Gamboa, J.C.Grunlan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, 2, 312.
- [20] G.Choudalakis, A.D.Gotsis, *Eur. Polym. J.* **2009**, 45, 967.
- [21] S.Bourbigot, J.W.Gilman, C.A.Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 84, 483.
- [22] J.Zhu, A.B.Morgan, F.J.Lamelas, C.A.Wilkie, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3774.
- [23] B.Nam Jang, M.Costache, C.A.Wilkie, *Polymer* **2005**, 46, 10678.
- [24] G.H.Fredrickson, J.Bicerano, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2181.
- [25] A.A.Gusev, H.R.Lusti, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1641.
- [26] H.R.Lusti, M.A.Osman, V.Mittal, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1145.
- [27] C.E.Goodyer, A.L.Bunge, *J. Membrane Sci.* **2009**, 329, 209.
- [28] W.Lin, R.W.Zhang, C.P.Wong, *J. Electron. Mater.* **2010**, 39, 268.
- [29] H.Kim, C.W.Macosko, *Macromolecules* **2008**, 41, 3317.
- [30] X.Zhou, Z.Liu, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2611.
- [31] G.Lagaly, J.E.F.C.Gardolinsky, *Clay Miner.* **2005**, 40, 547.
- [32] E.Ferrage, B.Lanson, N.Malikova, A.Plancon, B.A.Sakharov, V.A.Drits, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3499.
- [33] E.Ferrage, B.Lanson, B.A.Sakharov, N.Geoffroy, E.Jacquot, V.A.Drits, *Am. Mineral.* **2007**, 92, 1731.
- [34] N.Malikova, A.Cadene, E.Dubois, V.Marry, S.Durand-Vidal, P.Turq, J.Breu, S.Longeville, J.M.Zanotti, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 17603.

- [35] V.Marry, N.Malikova, A.Cadene, E.Dubois, S.Durand-Vidal, P.Turq, J.Breu, S.Longeville, J.M.Zanotti, *J. Phys. -Condens. Mat.* **2008**, *20*, 4205.
- [36] H.J.Nam, R.Ishii, T.Ebina, F.Mizukami, *Materials Letters* **2009**, *63*, 54.
- [37] In fluoro-clays (FC), basal hydroxy-anions of the octahedral plane are substituted by fluoro-anions. As a result, FC posses a significantly higher thermal stability compared to conventional clays.
- [38] J.T.Kloprogge, S.Komarneni, J.E.Amonette, *Clay. Clay Miner.* **1999**, *47*, 529.
- [39] L.A.Utracki, M.Sepehr, E.Boccaleri, *Polym. Advan. Technol.* **2007**, *18*, 1.
- [40] M.W.Möller, D.Hirseemann, F.Haarmann, J.Senker, J.Breu, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 186.
- [41] H.Kalo, M.W.Möller, M.Ziadeh, D.Dolejš, J.Breu, *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 39.
- [42] R.Mariychuk, A.Baumgartner, F.E.Wagner, A.Lerf, A.Dubbe, R.Moos, J.Breu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5377.
- [43] J.Breu, W.Seidl, J.Senker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *80*.
- [44] J.Breu, W.Seidl, A.J.Stoll, K.G.Lange, T.U.Probst, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4213.
- [45] M.W.Möller, U.A.Handge, D.A.Kunz, T.Lunkenbein, V.Altstädt, J.Breu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 717.
- [46] B.V.Lotsch, G.A.Ozin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4079.
- [47] M.C.Choi, Y.Kim, C.S.Ha, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 581.
- [48] Related manuscript by the same authors describing the synthesis and clay mineralogy of the hectorite currently under consideration for publication. (Manuscript is available for editors)
- [49] A search on ISI Web of Knowledge resulted for instance in almost 1000 hits for "montmorillonite AND composite". (State: January 2010)
- [50] H.M.Köster, *Clay Miner.* **1996**, *31*, 417.
- [51] A.Cadene, S.Durand-Vidal, P.Turq, J.Brendle, *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *285*, 719.
- [52] E.Balnois, S.Durand-Vidal, P.Levitz, *Langmuir* **2003**, *19*, 6633.
- [53] G.Lagaly, in *Handbook of Clay Science* (Eds: F.Bergaya, B.K.G.Theng, G.Lagaly), Elsevier, Amsterdam, **2006**, Ch. 5.
- [54] H.Tateyama, S.Nishimura, K.Tsunematsu, K.Jinnai, Y.Adachi, M.Kimura, *Clay. Clay Miner.* **1992**, *40*, 180.
- [55] C.C.Ou, J.C.Yang, EP 0212930, **1986**.
- [56] E.Ferrage, B.Lanson, L.J.Michot, J.L.Robert, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4515.
- [57] D.Goossens, *Sedimentology* **2008**, *55*, 65.
- [58] F.Bergaya, B.K.G.Theng, G.Lagaly, *Handbook of Clay Science*, Elsevier, Amsterdam, **2006**.

- [59] M.Brotas de Carvalho, J.Pires, A.P.Carvalho, *Microporous Mater.* **1996**, 6, 65.
- [60] Tests were performed on an Arcorn Area XiGo NMR surface analyzer.
- [61] L.A.Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Ltd., Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, **2004**.
- [62] H.Hemmen, N.I.Ringdal, E.N.De Azevedo, M.Engelsberg, E.L.Hansen, Y.Meheust, J.O.Fossum, K.D.Knudsen, *Langmuir* **2009**, 25, 12507.
- [63] I.Langmuir, *J. Chem. Phys.* **1938**, 6, 873.
- [64] D.G.H.Ballard, G.R.Rideal, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 545.
- [65] A.Bakk, J.O.Fossum, G.J.da Silva, H.M.Adland, A.Mikkelsen, A.Elgsaeter, *Phys. Rev. E* **2002**, 65.
- [66] T.Ebina, F.Mizukami, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2450.
- [67] The ratio total transmitted light/incident light is called total transmittance. According to ASTM D 1003, haze is the effect of wide-angle light scattering (angle > 2.5°) and clarity the narrow -angle light scattering (angle < 2.5°) of transmitted light.
- [68] K. Yonemoto, Y. Yamamoto, T. Ebina, K. Okuyama, Application of CFRP with High Hydrogen Gas Barrier Characteristics to Fuel Tanks of Space Transportation System, at the 26th International Symposium on Space Technology and Science, 2008, c-19.

6.3.2. SUPPORTING INFORMATION

Experimental

Materials

Synthetic lithium-fluorohectorite (Li-Hec) was prepared according to following three-step-procedure to yield 500 g in one batch. A more detailed procedure and characterization is given in another publication of the same authors (publication to be submitted):

Step 1. 301.8 g of a glass-precursor with composition $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ was prepared from 148.6 g Li_2CO_3 ($\geq 99.0\%$, Merck), and 262.6 g silicic acid hydrate, $\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.0\%$, Fluka) ($\text{SiO}_2\%$ = 92.06%) as a source for silicon dioxide. The mixture was ground and heated in a conic glassy carbon crucible up to 1200 °C for 1 h to achieve melting while CO_2 was expelled (the glass is denoted with M_1).

Step 2. Basic magnesium carbonate (62.9 g, $\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 43 % MgO, Acros) and silicic acid hydrate (87.5 g, $\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99.0\%$, Fluka) were mixed and heated up to 900°C for 1 h to achieve decarbonation and dehydration of the chemicals (the mixture is denoted as M_2).

Step 3. The synthetic glass M_1 was combined with the devolatilized mixture M_2 and an additional amount of MgF_2 (125.3 g, $> 97\%$, Fluka) was added. After grinding, the fine powder was heated in a radio-high-frequency induction furnace at 800 °C for 5 min. Thereafter, the temperature was increased to 1350 °C for another 10 min. The melt was then quenched by switching off the oven and it was allowed to cool inside the furnace to room temperature. The Li-Hec was obtained as hygroscopic, colorless lump, which spontaneously disaggregated when being immersed into water.

As synthesized Li-Hec was washed and dialyzed (Nadir cellulose-hydrate membranes, cutoff 25-30 Å) against water until an equilibrium conductivity of $< 30\ \mu\text{S}$ was obtained. Small amounts of coarse-grained material were separated by sedimentation and discarded.

The residual suspension of Li-Hec was then diluted to approx. 5 g/L and used for the experiments without further treatment. In particular, no means of mechanical shearing needed to be applied.

Li-Hec* was preped via the Atterberg-sedimentation technique. Therefore the necessary settling-time for a Stokes diameter $< 2\mu\text{m}$ was calculated using SEDICALC (freeware available from <http://sedicalc.sourceforge.net>).

All reference smectite clays, SH (formerly Optigel SH from Süd Chemie, now sold under the name Laponite RD from Rockwood Additives), FM (Somasif ME 100, CO-OP Chemicals) and MMT (Cloisite- Na^+ ; Southern Clay Products) were suspended in water (5 g/L) stirred for 1 h and used without further treatment. Li-exchanged vermiculite (VER) was purchased as aqueous suspension (Microlite 963, W.R. Grace & Co.) which was diluted to 5 g/L prior to use. To obtain homogeneous clay-films, the clay suspensions were spread directly onto a polypropylene-foil (PP). This support allows gas permeability measurements regardless of the mechanical strength of the binderless clay-films while the PP-foil itself has a high oxygen permeability. A square angular plastic frame with an area of approx 380 cm^2 was placed onto the foil in order to form a tray for the suspension which was then allowed to dry slowly at an undisturbed place at room temperature and 20 % relative humidity. Self-adhesive PP-foil (type 7015) that was used as support for the clay-films was purchased from Herma GmbH, Filderstadt.

Characterization and Methods

Oxygen transmission rates of the specimens were determined on a Mocon Ox-Tran 2/21 (Mocon Inc. Minneapolis USA) at ambient pressure and 50 % relative humidity. A mixture of 95 % N_2 and 5 % H_2 (Linde Formiergas 95/5) was used as carrier gas and 100 % O_2 (Linde Sauerstoff 3.5) as permeant. Samples with a transmission rate of more than $1000\text{ cm}^3\text{ m}^{-2}\text{ d}^{-1}\text{ atm}^{-1}$ were covered with aluminium masks (type MO025-493, Mocon Inc.) to reduce the effective sample area from typically 50 cm^2 to 5 cm^2 .

SEM images were taken on a LEO 1530 FESEM (Carl Zeiss GmbH) operating in in-lens mode at 2 kV. Samples were sputtered with a 1.3 nm thick layer of platinum prior measurements.

Film thicknesses of the clay-PP sandwiches were measured on a Millitron 1204 IC (Mahr Feinmesstechnik GmbH).

Powder X-Ray Diffraction (PXRD) patterns were obtained using nickel filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54187\text{ \AA}$) on a Bragg-Brentano-type diffractometer (XPRT-PRO, PANalytical B.V.) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector. All patterns were analyzed using Panalytical's Highscore Plus software.

BET surfaces were obtained from freeze dried samples applying an Autosorb 1 (Quantachrome GmbH) using N₂ as probe gas. Samples were outgassed 24 h at 150 °C in fine-vacuum prior measurement.

The particle size distribution curves were recorded on a Horiba LA-950 SLS instrument (Retsch Technology GmbH) using aqueous dispersions of the clays (RI_{sample} : 1.590, RI_{water} : 1.333).

Transmittance, haze and clarity of the clay-PP sandwiches were measured on a BYK Gardner haze-gard plus.

UV-Vis spectra are recorded on a Varian Cary-3 UV-Vis spectrometer. Film samples were placed directly in front of the detector window to reduce a loss in intensity to diffuse scattering. All films were measured in dual-beam mode with the neat PP foil as reference.

Topographic Atomic Force Microscopy (AFM) imaging was conducted using an Asylum Research MFP3D™ AFM operating in intermittent contact mode (silicon cantilever with a typical spring constant $k_c = 46 \text{ Nm}^{-1}$). The sample was prepared by drying a diluted dispersion of Li-Hec in water ($\sim 1 \text{ mg L}^{-1}$) onto a freshly cleaved mica slice.

Supporting Information to chapter 2.2.: Oxygen barrier of binderless films

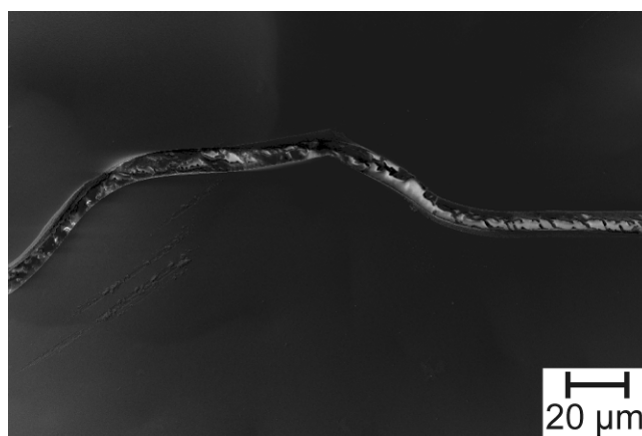


Figure S 1. Representative SEM image (in-lens, 2 kV) of the SH-PP film in top-view. Breaking edges with several μm in diameter like in this figure cross the whole surface of the film.

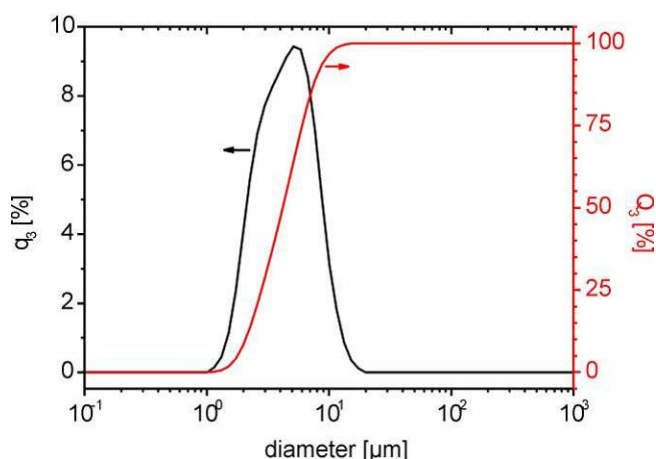


Figure S 2. Volume-weighted particle size distribution (measured by static light scattering) of Li-Hec*. The hectorite was fractionated using the Atterberg-sedimentation procedure to obtain a fraction with a Stokes diameter < 2 μm . The median of the PSD is 4.2 μm .

Supporting Information to chapter 2.2.: Oxygen transmission data

Table S 1. Properties of the observed films. Clay-film densities were calculated from the film geometry (thickness and area) and the amount of applied clay.

	film thickness [μm]	calculated density of the clay-film [g cm^{-3}]	oxygen transmission [$\text{cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$]	oxygen permeability [$\text{cm}^3 \text{ 100}\mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$]
neat PP foil	63.7	-	2097 ± 66	838.8
MMT	+7.2	1.8	157 ± 11	12.2
SH	+8.5	1.6	1434 ± 58	385.5
FM	+7.5	1.8	2737 ± 26	-
VER	+5.9	2.2	30 ± 5	1.8
Li-Hec	+6.5	2.0	9 ± 1	0.6
Li-Hec* (fraction < 2 μm)	+7.9	1.7	25 ± 15	2.0

Supporting Information: BET-surface measurements

The approximation of the platelet height was performed using a simple mathematical model introduced in reference^[45] (M.W. Möller, U.A. Handge, D.A. Kunz, T. Lunkenbein, V. Altstädt, J. Breu, *ACS Nano* **2010**, *4*, 717.). This figure illustrates the massive influence of exfoliation on the specific surface of particles. Please note, that these values are theoretical ones and are only valid if all surfaces of the platelets are accessible. Lamellar aggregates may reduce the observed surface e.g. in BET measurements. As we have shown in Table 3

the preparation of the sample –and hence the amount of lamellar aggregates- has got a massive influence on the data obtained. Such lamellar aggregates lead to a systematic overestimation of h . For this reason, we generally prefer to freeze dry samples in order to characterize the clay material.

Table S 2. N₂-BET surfaces of clay-films (binderless films without support) and freeze-dried clays.

	BET-surface of freeze dried clays [m ² g ⁻¹]	average h of freeze dried clays [nm]
MMT	16.9	~ 66
SH	305.5	~ 3
FM	6.6	~ 118
VER	5.0	~ 161
Li-Hec	12.3	~ 66

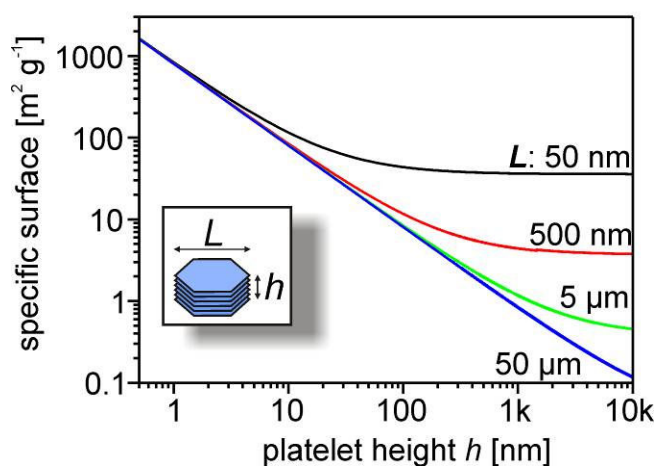


Figure S 3. Estimation of the total specific surface S_m of monodisperse hexagonal platelets with respect to their diameter L and height h . For illustrative purposes, different curves for $L= 50$ nm, 500 nm, 5 μm and 50 μm are plotted. The calculations were performed assuming a particle density of 2.5 g cm⁻³ (bulk density of dry Na-Hectorite).

Supporting Information: X-Ray diffraction

PXRD patterns of the PP-substrate and the clay-PP sandwiches are given in **Figure S4**. All patterns were taken at 25% relative humidity. Please note, that PXRD traces were recorded for highly textured samples in Bragg-Brentano-geometry and hence the hk-bands vanish completely, whereas the basal reflections (*00l*) are enhanced.

By comparing the PXRD traces (Figure S 4) of the MMT-PP sandwich and the reference, it becomes obvious that the beam radiographs the sample all the way through to the substrate. Thus the beam averages over the complete thickness of the films. The full width at half-maximum values (FWHM) decreases in the order SH > MMT > FM ~ Li-Hec, however, as pointed out in the main text this is not directly related to the thickness of the tactoids because it is masked by interstratification phenomena. The heterogeneity of interlayer distances is most pronounced for VER. A superstructure reflection at 23.5 Å is due to an ordered interstratification^[40] of monolayer hydrate and unhydrated interlayers. Deconvolution of the peak at $\approx 8^\circ 2\theta$ however shows that other states of hydration coexist at 25% relative humidity. The peaks at 12.7, 11.1 and 10.6 Å, correspond to the (*001*) of a fully hydrated, the (*002*) of the ordered interstratified, and the (*001*) of a completely non-hydrated mica-like phase, respectively. Such a coexistence of different hydration stages is a clear indication of the charge density heterogeneity of this natural clay sample.

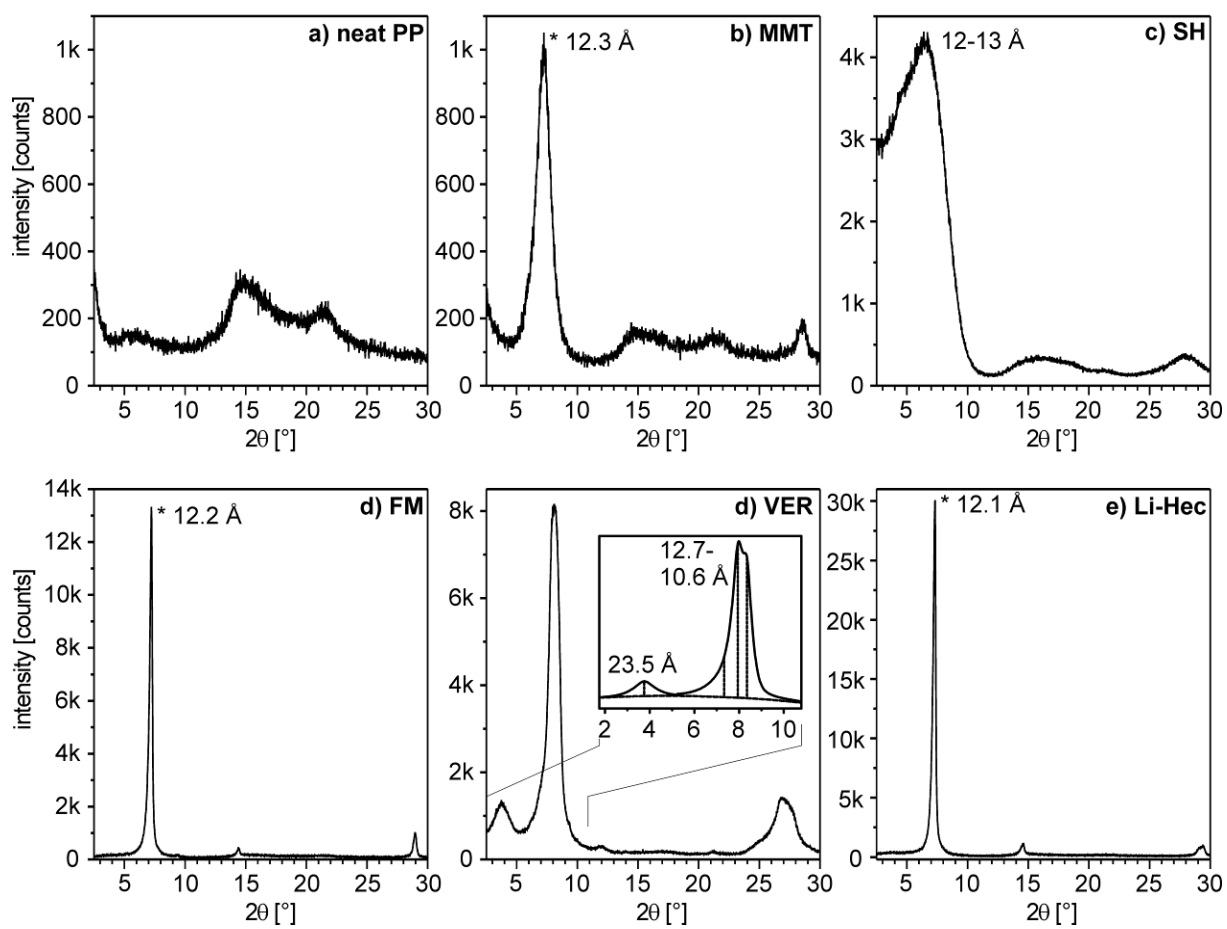


Figure S 4. PXRD patterns of the clay-PP sandwiches, taken at 25 % RH. a) neat PP-foil, b) MMT, c) SH, d) FM, e) VER, e) Li-Hec. d-values are given in Å. The inset in panel d) represents a deconvolution of the peaks observed for VER in the range between 2 to 10°/2θ. The superstructure reflection at 23.5 Å is due to an ordered interstratification of monolayer hydrate and unhydrated interlayers. The deconvolution yields peaks at 12.7, 11.1 and 10.6 Å, corresponding to the (001) of a fully hydrated, the (002) of the ordered interstratified, and the (001) of a completely non-hydrated mica-like phase, respectively.

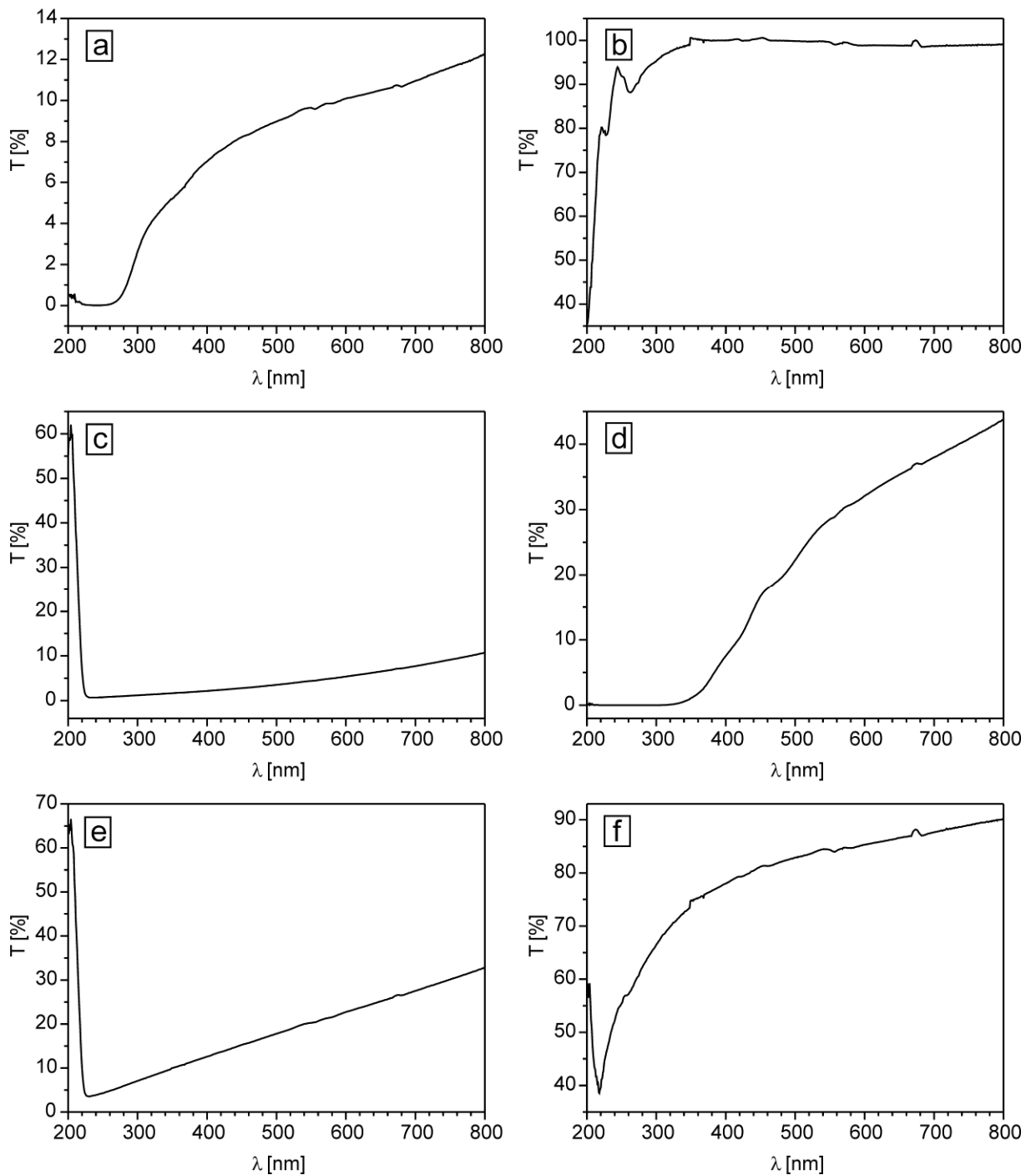
Supporting Information: UV-Vis spectra of clay-PP sandwiches

Figure S 5. UV-Vis spectra of the clay-PP sandwiches: a) MMT, b) SH, c) FM, d) VER, e) Li-Hec and f) Li-Hec* (fine fraction; Stokes diameter < 2 μm). All films were measured versus the neat PP foil as background. Samples containing iron show a significant reduction of the optical transmission (T) in the short-wave range. MMT and VER are intransparent below ~280 and ~360 nm, respectively. The synthetic clays do not show such a significant intransparency. Differences in the absolute transmission are due to surface roughness and particle/pore size effects (see transmission, haze and clarity measurements in the main body of the text).

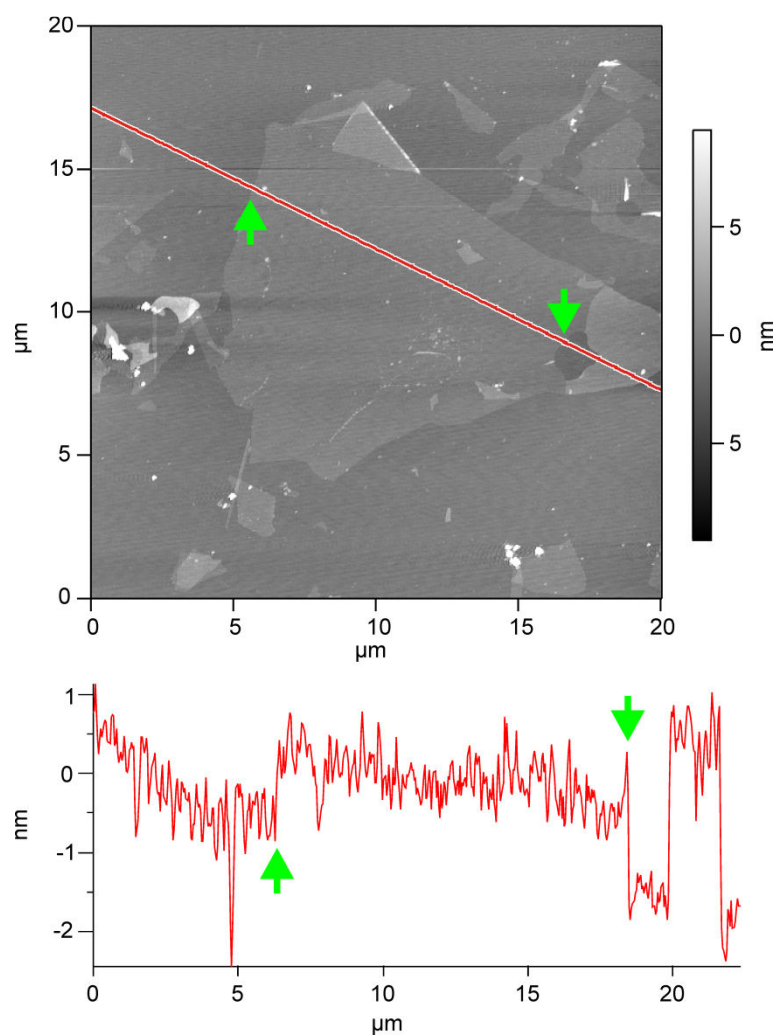
Supporting Information: Atomic force microscopy of Li-Hec

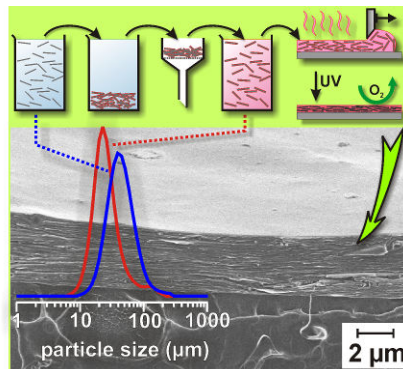
Figure S 6. Typical AFM-image of dried Li-Hec. The height profile (between the arrows) indicates a Li-Hec monolayer with an aspect ratio of more than 10000. Smaller monolayered platelets with $L > 1\mu\text{m}$ possess even aspect ratios larger than 1000.

6.4. EINE UV-HÄRTBARE, FLEXIBLE NANOKOMPOSITBESCHICHTUNG MIT AUSSERORDENTLICHER SAUERSTOFFBARRIERE

*Michael W. Möller, Thomas Lunkenbein, Daniel A. Kunz and Josef Breu**

UV-Cured, Flexible and Transparent Nanocomposite with Outstanding Oxygen Barrier

(Dieses Manuskript wird erst nach Einreichung des Patentes durch
Bayer MaterialScience AG zur Veröffentlichung freigegeben)



†Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, 95447
Bayreuth

*josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Mein Anteil dieser Veröffentlichung bestand aus dem allgemeinen Konzept, sowie der Planung der praktischen Versuche und Herstellung der Proben. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden zusammen mit *Thomas Lunkenbein* angefertigt. *Daniel Kunz* hat die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Alle weiteren Versuche wurden von mir selbst durchgeführt.

Verfasst wurde diese Publikation von Prof. *Josef Breu* und mir.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 80 %.

6.4.1. UV-CURED, FLEXIBLE AND TRANSPARENT NANOCOMPOSITE WITH OUTSTANDING OXYGEN BARRIER

A variety of applications ranging from low-tech (flexible packaging)^[1, 2] to high-tech (TFT & OLED encapsulation)^[3-5] desire highly transparent, flexible and of course affordable diffusion barrier technologies. Barrier composites of plate-like fillers in polymeric matrices have therefore been under investigation for almost three decades.^[6] As functional component of such barrier membranes, very often layered silicates (clays) are used for this purpose, since they are cheap and come in platelets with high aspect ratios.^[7] Arranging these platelets orthogonally to the diffusion pathways of permeating molecules creates a tortuous path that significantly reduces the mass flux through a membrane.^[8, 9] Furthermore, such lamellar structures can be used as building blocks for ultra-stiff nacre-like materials^[10, 11] or one-dimensional photonic crystals.^[12, 13]

Clays are per se highly hydrophilic or even hygroscopic materials, what is mainly due to the large hydration enthalpy of inorganic counter cations that balance the negative charge of the silicate layers at inner (interlayer) and outer surfaces (diffuse double layer). The Coulomb interactions between anionic silicate layers and positive interlayer space (intra-particle) on one side and between charged clay colloids (inter-particle) on the other side, vary with 1) the type of the exchangeable interlayer cations (valance, radius), 2) charge density that is given by isomorphic substitution inside the silicate lamellae, and 3) the total particle size of the clay platelets and accordingly the ratio of platelets' planes (basal surface) and edge surface.^[14-16]

Strong ionic interactions among and inside the clay platelets may render both, an efficient dispersion in polymers and the exfoliation or delamination (definition according Lagaly and Gardolinsky)^[17] in non-aqueous environments, almost impossible. For that reason, usually the polarity of clays is adjusted via organophilization. The exchange of the pristine clays' native interlayer-cations for amphiphilic cations yields lipophilic clay platelets. State of the art approach will apply monovalent, short chain alkyl-onium-type amphiphiles (e.g. alkylammonium compounds with up to tens of C-atoms) that provide a sufficient amount of hydrophobicity for different applications.^[18-20] However, from the viewpoint of colloidal chemistry, it is advantageous to perform the compatibilization for organic matrices by using functional polycations for several reasons:

Compared to the equivalent amount of mono-cations, the gain in entropy is much higher for polycation adsorption. Hence, binding of a polycation to anionic clay platelets is much stronger.

The colloidal dispersion of clay platelets is stabilized by an additional significant sterically repulsive component. The repulsion of platelets with polymeric chains adsorbed onto the surface exceeds that of platelets modified with short-chain alkyl-onium-compounds (that even can form paraffin-type closely packed structures) .^[21, 22]

Moreover, when working with a modifier that later on becomes part of the polymeric matrix, at the same time reduces processing steps, since modification already contributes towards the formation of the matrix.

Furthermore the molecular architecture of a polyelectrolyte can be simply adjusted to each individual demand; hence polymeric modifiers are on the rise. Polyurethanes (PU) for instance are the chameleon among polymers and ideally suited: They can be tailored from hard to soft, highly transparent, or foam-forming; even introducing more advanced functionalities is trivial.^[23] For this reason, PU are interesting macromolecular matrices for composite materials.^[24] The incorporation of lamellar fillers with high aspect ratio was already reported to increase moduli,^[25, 26] reduce permeability^[8, 9] or provide fire protection.^[27, 28]

The properties of polymer layered silicate nanocomposite (PLSN) not only depend crucially on the preparation of the composite (compounding) but to the same extend on the right choice of an adequate filler material. A variety of clays is available on the market rendering this choice of clay a challenge. The clays differ in price^[29] but also in respect to pivotal parameters like aspect ratio^[30] or interlamellar cohesion, which in turn is decisive for exfoliation/delamination processes.

We agree with Heinz and coworkers, that pronounced cohesion between silicate lamellae hampers an efficient exfoliation,^[31, 32] which in turn plays a key role in improving PLSN-materials' performance. Consequently, optimizing the aspect ratio *via* exfoliation and/or delamination preferentially should be performed at a state of low-cohesion. In that respect, the method of choice is dispersing clays in water: Hydration and osmotic swelling reduce the dominantly electrostatic cohesion and by this foster shearing of clay stacks yielding thinner platelets with greatly increased aspect ratio.^[16] This process can be assisted by external shear force, ultrasonification or similar mechanical agitation.^[33] It is noteworthy, that particular, highly swelling clays are able to disintegrate almost spontaneously after being immersed into water, as for example laponite-type clays.^[34] Recently, we demonstrated that spontaneous exfoliation/delamination in water is not limited to the fine-grained clays like Laponite. High charge, coarse-grained Li-hectorites obtained by melt synthesis also delaminate spontaneously, yielding platelets with aspect

ratios typically larger than 1000.^[35] This kilo-aspect ratio synthetic clay forms efficient barrier membranes, already when prepared as neat, binderless clay-film. Unfortunately, the preparation of these binderless films from aqueous suspensions was exceedingly time-consuming. The slow evaporation process took several days and could not be accelerated without creating defects. Furthermore, residual water was trapped inside the films and led to the formation of blisters.^[30]

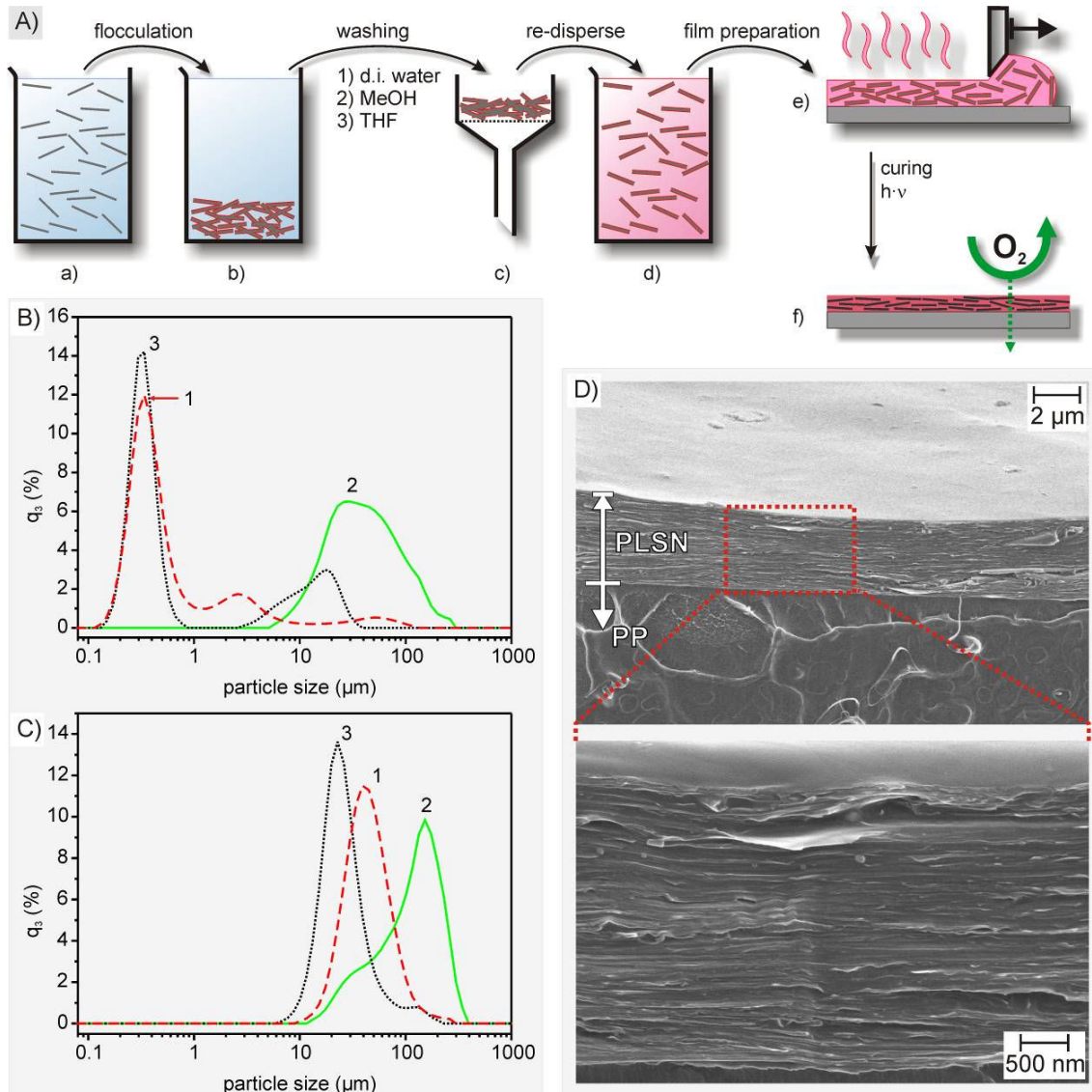


Figure 1. A) Sequence of the process steps to obtain UV-curable barrier coatings. Aqueous dispersed clays (a) are flocculated via the addition of the ccPU-dispersion (b). The soft aggregates of organoclays are washed (c) and re-dispersed in an organic solvent (d) that induces a high degree of swelling of the adsorbed polymer. Doctor-blading of the organoclay-dispersion (e) allows the preparation of homogeneous and fast drying composite films. A final UV-curing step (f) cross-links the ccPU and renders the PLSN coating insoluble while improving its gas-barrier.

Particle size distribution from static light scattering for MMT (B) and HEC (C), respectively. Both of the pristine hydrophilic clays are suspended in water (1; dashed line), in tetrahydrofuran (2; continuous line), and the corresponding organoclays (O-HEC, O-MMT) in tetrahydrofuran (3; dotted line).

SEM images of a freeze-fractured intersection given in **D**) illustrate the highly lamellar architecture of an O-HEC-PLSN.

The objective of the present study is to overcome these drawbacks by preparing composite films of organically modified, kilo aspect-ratio clay from non-aqueous solvents. We demonstrate a smart system based on synthetic Li-fluorohectorite (composition $\text{Li}_{0.8}[\text{Mg}_{2.2}\text{Li}_{0.8}] <\text{Si}_4>\text{O}_{10}\text{F}_2$), that allow for a facile, easy to handle, fast and cheap preparation of transparent diffusion-barrier coatings (**figure 1A**). For comparison, also films made with a commercial montmorillonite (MMT) were included in the study.

The cationic, curable PU (ccPU) used here to modify the Li-hectorite, serves two purposes: Firstly, it renders the clay material lipophilic and easily dispersible in organic solvents. Secondly, the polymeric modifier acts as flexible matrix that occupies interplatelet pores and thus reduces free volume. Moreover, ethylenic, unsaturated moieties included in the ccPU-design, allow for a curing of the polymer post film preparation via an external trigger. Hardening the composite film via UV-irradiation yields a highly flexible nanocomposite with outstanding oxygen barrier and transparency as we demonstrate in the following.

The major challenge in creating hybrid high barrier coatings from clays is to control both, aspect ratio and texture (orientation of platelets parallel to the film) of the impermeable plate-like fillers. Especially when changing the polarity of the medium from aqueous to organic solvents, the suspension of singularized platelets (primary tactoids) becomes unstable due to the reduction of electrostatic repulsion, and aggregation reduces the effective aspect ratio (**figure 1B and 1C**). Smart surface modification is essential to pave the way to efficiently dispersed organoclays (denoted as O-HEC and O-MMT, respectively) as can be clearly seen from the particle size distribution (PSD) curves. Water is an optimal medium for dispersing the hydrophilic pristine clays. However, even in water, MMT is not fully disaggregated and contains a fraction of μm -sized aggregates of primary tactoids (the latter have got a size of $< 400 \text{ nm}$), the PSD obtained from static light scattering exhibits a median value of $0.37 \mu\text{m}$. By contrast, synthetic HEC consists of much larger platelets, which extend far into the micron-range (median value of $39.7 \mu\text{m}$). Neither of the neat clays forms stable dispersions, when being immersed in THF. Rapid flocculation and sedimentation of both suspensions in THF occurs instantly, even visible by eye. The PSDs of both clays in THF feature macroscopic particles with an average size of $35.8 \mu\text{m}$ and $114.0 \mu\text{m}$ for MMT and HEC, respectively, which are identified as aggregates with no appreciable aspect ratio. Contrary thereto, the THF-dispersions of both organoclays remain stable and exhibit PSDs similar to the pristine clays in water (median values of 0.34 and $22.6 \mu\text{m}$ for O-MMT and O-HEC, respectively). AFM imaging of O-HEC reveals

platelets with several microns in length and a few nm in height (**figure 2d & 2e**), giving clear evidence for aspect ratios larger than 1000.

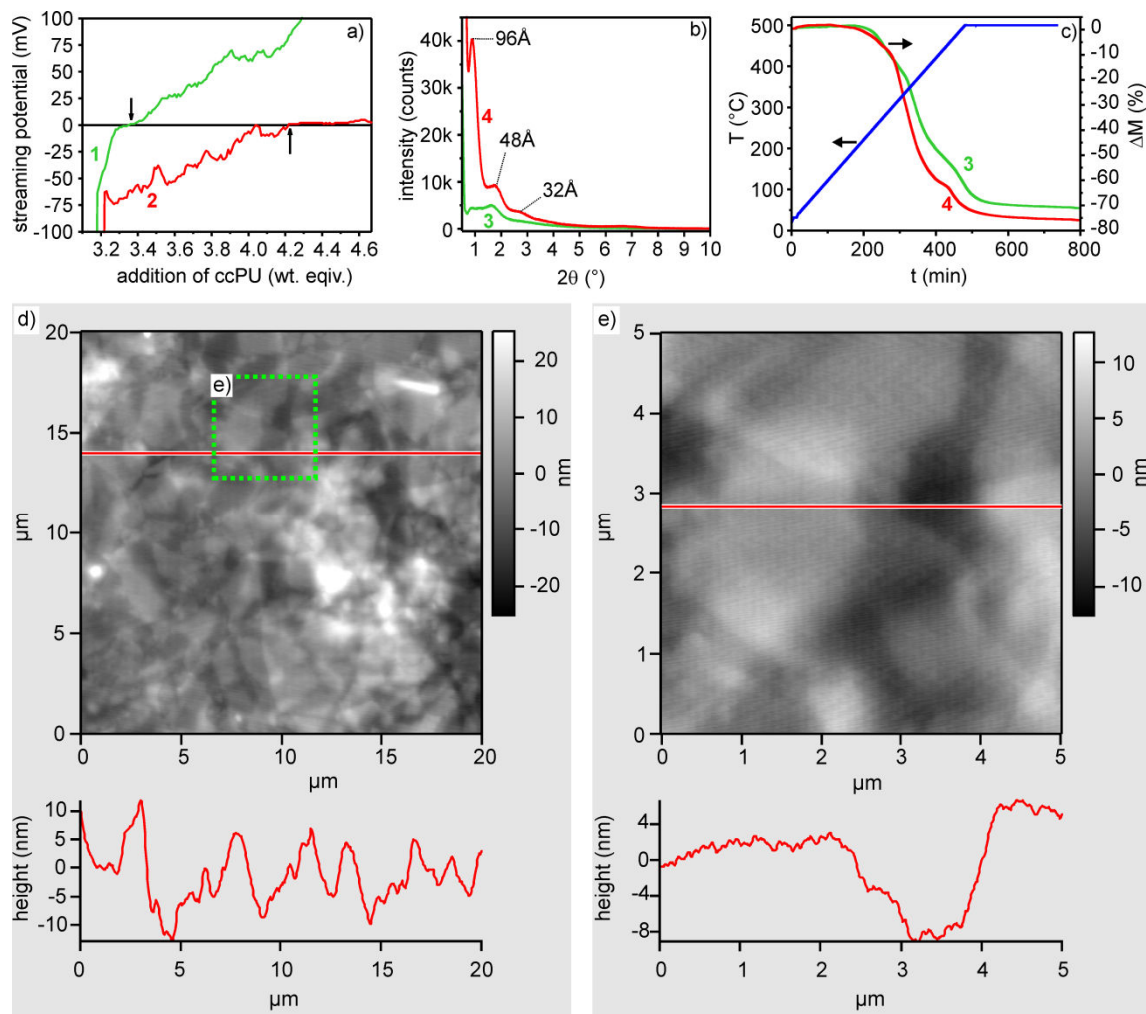


Figure 2. Streaming-potential titration measurements (a) of aqueous dispersions (each 3 g L⁻¹) of MMT (1) and HEC (2) with a ccPU-dispersion (10 g L⁻¹). The addition of ccPU is normalized to the amount of clay, arrows mark the equivalence point of 0 mV. The PXRD patterns of O-MMT (3) and O-HEC (4) are given in (b). Thermogravimetric measurements (c) of washed and dried organoclays. AFM height images of an O-HEC thin film at different magnifications (d, e) indicate the high aspect ratio of the overlapping platelets.

The preparation of the organoclays is a facile process and can be easily monitored via streaming potential titrations (titration curves are given in **figure 2a**). Aqueous suspensions (3.0 g L⁻¹) of clays are vigorously stirred while slowly adding the polyelectrolyte dispersion (10.0 g L⁻¹) until a neutral streaming potential is reached. At this point, the clays flocculate quantitatively and can be filtered off. After washing with water, methanol and very little THF, the filter cake can be easily re-dispersed in THF. Dispersions of O-MMT and O-HEC in THF with high solid content (~ 40 g L⁻¹) are gel-like and remain stable over days, with no signs of sedimentation. According to thermogravimetric analyses, dry O-MMT and O-HEC contain 28.9 wt.% and 24.1 wt.% non-combustible material, respectively (**figure 2c**). Keeping in mind that the density of layered silicates is

approximately 2.5 times higher than that of the polymer matrix, the volume fraction of the inorganic clay in the flocculated filler may be estimated to be 14 and 11 vol.% for O-MMT and O-HEC, respectively. These values mark the maximum clay content accessible with the combination of the two fillers and the particulate type of polyelectrolyte used as modifier, since the polymer-clay ratio is determined by the charge densities of both components.

Powder X-ray diffraction patterns (PXRD, **figure 2b**) obtained for both organoclays do not exhibit basal reflections of the neat clays (12.1 to 12.3 Å). Instead intercalated structures are observed with d-values much larger than 12 Å. For O-HEC broad peaks are observed at approximately 96, 48, and 32 Å. These reflections may be assigned to a 00l-series of basal reflections with l= 1, 2, 3, respectively. Relating the basal spacing of the composite (96 Å) with the thickness of a single silicate lamella (9.6 Å) gives a ratio of 1:9 for clay to polymer and thus the volume ratio of the composite as being estimated from the PXRD data would be approx. 10 vol.%. This value is in surprisingly good agreement with the total clay content of 11 vol% as derived from TG measurements. Contrary to the O-HEC, O-MMT shows a less structured PXRD-pattern with broad bumps at 53 and 26 Å.

Once a stable lipophilic dispersion has been obtained, the preparation of barrier films is facile and straight forward. First, a polymerization initiator is added to the organoclay-THF dispersions allowing to cure PLSN-films later on in the process. Then the dispersions are cast into films by doctor-blading onto a PP foil. A major advantage of the doctor-blading process is the capability to prepare large area films in short time as compared to other techniques like dip- or spin-coating.

Furthermore, choosing an UV-curable system (photo-initiator based on benzophenone and 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone) renders the preparation of the flexible film very convenient. Please note that a drying phase (4-6 hours at room temperature) following the coating process is crucial, since otherwise appreciable amounts of residual THF might be trapped inside the film after curing. As long as the ccPU-matrix remains uncured, THF is a good solvent for the polymer and hence can diffuse easily through the matrix. SEM-images of the intersections prepared *via* a freeze-fracture-technique displayed in **figure 1D** illustrate the pronounced lamellar architecture of such an O-HEC coating.

In order to accelerate the evaporation of the solvent and at the same time minimize free volume in the matrix, we additionally performed experiments with the admixture of excess ccPU or liquid ethyl methacrylate (EMA) as “polymerizing solvent” (**figure 3**). Due to its tenfold higher vapor pressure, THF (Vp: 173 mbar at 20°C bp: 64 °C) evaporates

faster than EMA (Vp: 16 mbar at 20°C, bp: 117 °C), which remains dissolved inside the film. The UV-initiated hardening then integrates EMA covalently into the polymeric matrix.

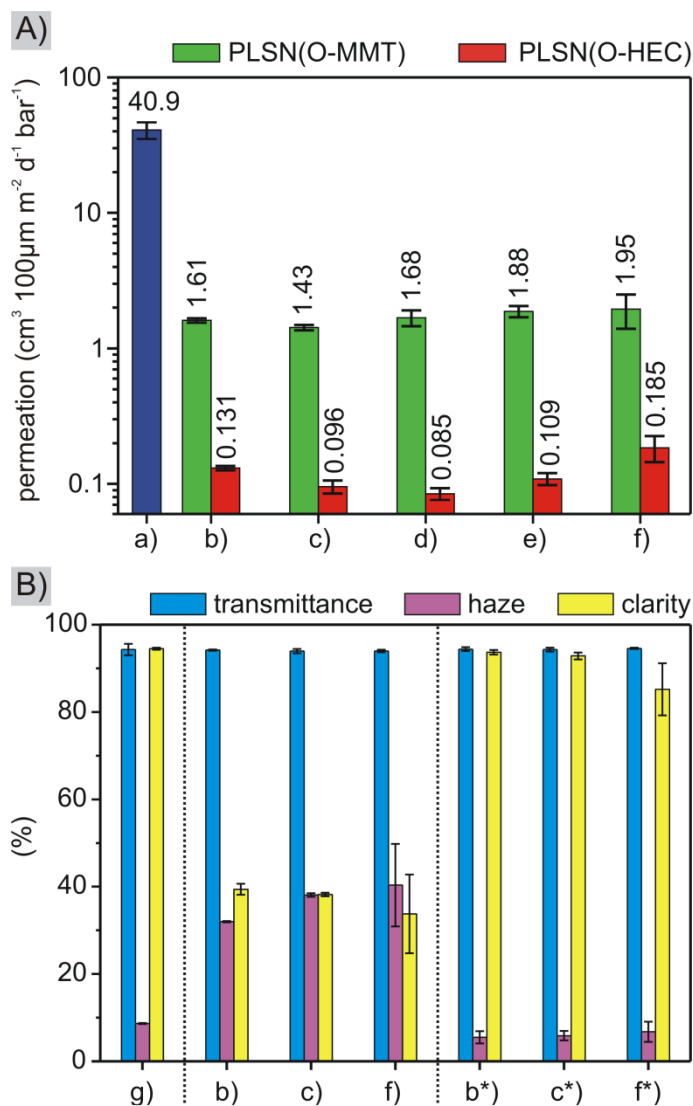


Figure 3. Oxygen permeation (A) for the pristine ccPU coating (a) and PLSN-coatings containing O-MMT and O-HEC: neat PLSN (b), PLSN with an addition of ethyl methacrylate: c) 10 wt.% EMA, d) 25 wt.% EMA, e) 50 wt.% EMA and the addition of 10 wt.% free ccPU (f), respectively. Data for oxygen permeation are normalized to a thickness of the coating layer of 100µm. Optical transmittance, clarity and haze of some O-HEC based PLSN-coatings (B) are compared to neat PP-foil (g). Haze and clarity of the pristine films was significantly improved after coating an additional layer of unfilled ccPU (these samples are denoted with an asterisk).

Oxygen transmission (*OTR*) measurements for both organoclays indicate that indeed admixture of EMA improves the barrier (**figure 3**). Unfilled ccPU exhibited a high permeability for oxygen (P : 40.9 cm³ 100µm m⁻² d⁻¹ atm⁻¹) whereas a PLSN from O-HEC containing 25 wt.% EMA reduced the permeability to a value of 0.085 cm³ 100µm m⁻² d⁻¹ atm⁻¹. To assist comparability, the normalized oxygen-permeation P (normalized to a film thickness l of 100µm) was plotted instead of the neat *OTR*-value. The calculation of P was

performed from the *OTR* according to **equation 1** (ΔV : transmitted volume of oxygen, Δp : pressure gradient, Δt : elapsed time, and A : area of the specimen).

$$P = OTR \cdot l = \frac{\Delta V \cdot l}{\Delta p \cdot \Delta t \cdot A} \quad (1)$$

The general relationship of thickness and permeability in bilayer sandwiches is given in **equation 2**.

$$\frac{l_{total}}{P_{total}} = \frac{l_{coating}}{P_{coating}} + \frac{l_{substrate}}{P_{substrate}} \quad (2)$$

The values obtained for the oxygen permeation unambiguously prove, that the hectorite-based coatings exceed the barrier performance of the O-MMT based coatings ($> 1.43 \text{ cm}^3 \cdot 100\mu\text{m m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) by almost one order of magnitude. Talking in absolute values, a 6 μm -thick PLSN-coating of O-HEC with 25 wt.% EMA applied on a PP-foil reduces the oxygen transmission of the substrate foil ($l_{substrate}$: 40 μm , $OTR_{substrate}$: $2823.6 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ STP}^{-1}$) to a value of less than 0.05 % (OTR_{total} : $1.4 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1} \text{ STP}^{-1}$). We want to emphasize, that the films are highly flexible and show after UV-curing a strong tendency to coil up. Rolling-up and -off these films several times did not show negative effects regarding the barrier performance.

The application of μm -thick PLSN-coatings containing O-MMT and O-HEC via doctor-blading yields in the first instance only translucent coatings after drying in air (clarity $< 40\%$, haze $> 30\%$). The scattering is, however, mostly caused by the surface roughness. Consequently, when smoothing the surface by applying another layer of unfilled ccPU on top of the barrier film, the optical clarity may be drastically enhanced. After this additional step, all observed films exhibited almost the same level of optical transmittance and clarity as the untreated PP-foil serving as substrate. Haze-values were even improved. It is noteworthy, that the addition of EMA is not detrimental for optical properties, whereas the addition of extra ccPU reduces the optical clarity by approximately 7.6 % (compared to O-HEC/10 wt.% EMA).

In summary, we provided evidence, that it is possible to render hydrophilic clays hydrophobic without sacrificing their high aspect ratio by aggregation. This step is crucial to prepare high-performance nanocomposites. Due to its native ultra-high aspect ratio and its colorless appearance, the synthetic hectorite used in this study proved to be an excellent choice as filler for flexible and transparent barrier materials. The combination of this hectorite with a cationic and UV-curable polyurethane yielded an organoclay, that is

ideally suited for the preparation of nanocomposite coatings. Compared to a commercial montmorillonite (Cloisite-Na⁺), this hectorite improved the oxygen-barrier by more than one order of magnitude. The transparency of the UV-cured nanocomposite coatings was not satisfying at first, since diffuse scattering occurred at the rough surface. However, after applying a top layer of unfilled polymer, the optical quality was drastically improved. Since the synthetic clay is free of transition metals e.g. iron, no tint of yellow/brown is visible as we observed for the natural montmorillonite. This fast, cheap and facile procedure to obtain highly efficient gas barriers that also possess flexibility and transparency is of major interest for a variety of applications like flexible packaging or display encapsulation.

Experimental

All experimental details are given in the Supporting Information.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Deutsche Forschungsgesellschaft (SFB 840) for financial support. We thank Prof. Andreas Fery for making AFM equipment available.

References for the manuscript “UV-Cured, Flexible and Transparent Nanocomposite with Outstanding Oxygen Barrier”

- [1] J. Lange, Y. Wyser, *Pack. Technol. Sci.* **2003**, *16*, 149.
- [2] A. Arora, G. W. Padua, *Journal of Food Science* **2010**, *75*, 43.
- [3] M. C. Choi, Y. Kim, C. S. Ha, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 581.
- [4] J. Lewis, *Materials Today* **2006**, *9*, 38.
- [5] S. Logothetidis, *Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials* **2008**, *152*, 96.
- [6] S. Okuda, in *Organic coatings: Science and technology*, Vol. 7 (Eds: G. D. Parfitt, A. V. Patsis), Academic Press, New York **1982**, 285.
- [7] S. Sinha Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.
- [8] L. E. Nielsen, *J. Macromol. Sci., A* **1967**, *1*, 929.
- [9] A. A. Gusev, H. R. Lusti, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1641.

- [10] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. D. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumplun, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Science* **2007**, *318*, 80.
- [11] A. Walther, I. Bjurhager, J. M. Malho, J. Pere, J. Ruokolainen, L. A. Berglund, O. Ikkala, *Nano Letters* **2010**.
- [12] B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2065.
- [13] B. V. Lotsch, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4079.
- [14] W. Oueslati, M. S. Karmous, H. Rhaïem, B. Lanson, A. B. H. Amara, *Z. Kristallogr.* **2007**, 417.
- [15] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot, V. A. Drits, *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 1731.
- [16] M. W. Möller, U. A. Handge, D. A. Kunz, T. Lunkenbein, V. Altstädt, J. Brey, *ACS Nano* **2010**, *4*, 717.
- [17] G. Lagaly, J. E. F. C. Gardolinsky, *Clay Miner.* **2005**, *40*, 547.
- [18] M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, U. W. Suter, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9851.
- [19] Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3769.
- [20] Y. I. Tien, K. H. Wei, *Macromolecules* **2001**, *34*, 9045.
- [21] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 11.
- [22] G. Lagaly, *Solid State Ionics* **1986**, *22*, 43.
- [23] D. K. Chattopadhyay, K. V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 352.
- [24] P. Podsiadlo, E. M. Arruda, E. Kheng, A. M. Waas, J. Lee, K. Critchley, M. Qin, E. Chuang, A. K. Kaushik, H. S. Kim, Y. Qi, S. T. Noh, N. A. Kotov, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1564.
- [25] J. C. Halpin, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **1976**, *16*, 344.
- [26] S. Lietz, J. L. Yang, E. Bosch, J. K. W. Sandler, Z. Zhang, V. Altstädt, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, *292*, 23.
- [27] J. Zhu, A. B. Morgan, F. J. Lamelas, C. A. Wilkie, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3774.
- [28] G. Chigwada, D. Wang, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2006**, *91*, 848.
- [29] L. A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri, *Polym. Advan. Technol.* **2007**, *18*, 1.
- [30] M. W. Möller, T. Lunkenbein, D. Kunz, H. Kalo, M. Schieder, J. Brey, *to be submitted* **2010**.
- [31] Y. T. Fu, H. Heinz, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1595.
- [32] H. Heinz, R. A. Vaia, B. L. Farmer, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
- [33] L. A. Perez-Maqueda, M. C. J. De Haro, J. Poyato, J. L. Perez-Rodriguez, *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 5347.
- [34] <http://www.laponite.com/>

- [35] H. Kalo, M. W. Möller, D. Kunz, A. Audédat, J. Breu, *to be submitted* **2010**.
- [36] *Deutsche Norm* **1995**.

6.4.2. SUPPORTING INFORMATION

Experimental

Materials

Highly exfoliating Li-Hectorite-type clay (HEC) was prepared by melt synthesis according to a procedure reported elsewhere.[35] A cation exchange capacity for this material of 1.55 mval g⁻¹ was obtained by a standard procedure.[36] Cloisite-Na⁺ grade montmorillonite (MMT) with a cation exchange capacity of 0.86 mval g⁻¹ was provided by Southern Clay Products Inc., Gonzales TX. For the flocculation experiments aqueous clay suspensions of both clays with a solid content 3 g L⁻¹ were used.

An amino-functionalized, UV curable polyurethane -type SOME 1588A- was provided by Bayer MaterialScience AG, Leverkusen as 80 wt.% solution in THF. The amine value of 15.3 mg KOH g⁻¹ corresponds to a maximum cation density of 0.27 mval g⁻¹. However, the linear polymer was neutralized to 80% with lactic acid (90% DAB, Grüssing GmbH, Filsum), mixed with water to obtain a concentration of 10.0 g solid per liter, and then stirred until a stable dispersion of cationic, curable polyurethane (ccPU) formed. This dispersion was promptly used for the flocculation experiments. Typically, the needed amount of polymer dispersion was determined via streaming potential measurements (aiming on a neutral streaming potential).

The photo-initiator Irgacure 500 (1:1 mixture of 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone and benzophenone) was provided by Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel and was used for all experiments in a content of 2 wt.%.

Ethylmethacrylate (EMA) and tetrahydrofurane (THF) were purchased from Sigma Aldrich in p.a. quality. EMA was filtered over basic aluminum oxide, THF was distilled over CuCl/KOH prior to use.

Characterization and Methods

Powder X-Ray Diffraction (PXRD) patterns were obtained using nickel filtered Cu-K α radiation (1.54187 Å) on a Bragg-Brentano-type diffractometer (Panalytical XPERT-PRO) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector.

Topographic Atomic Force Microscopy (AFM) imaging was conducted using an Asylum Research MFP3D™ AFM operating in intermittent contact mode (silicon cantilever with a typical spring constant $k_c = 46 \text{ Nm}^{-1}$). The sample was prepared by drying a diluted dispersion of O-HEC in THF ($\sim 1 \text{ g L}^{-1}$) onto a freshly cleaved mica slice. SEM images of the freeze-fractured intersections of O-HEC/PP sandwiches were obtained in in-lens mode on a LEO 1530 FESEM operating at 6 kV. Samples were sputtered with a 1.3 nm thick layer of platinum prior measurement.

Static Light Scattering (SLS) was performed on a Horiba LA-950 (Retsch Technology GmbH) particle analyzer using a stand cell for samples in THF and a flow cell for samples in water.

The preparation of the organoclays was monitored by streaming potential titrations of clay suspensions with polymer dispersions on a Stabisizer (Particle Metrix GmbH, Meerbusch). The results to obtain a neutral streaming potential were used to scale up the preparation.

Oxygen transmission rates of the specimens were determined on a Mocon Ox-Tran 2/21 at standard pressure (STP) and 50 % relative humidity. A mixture of 95 % nitrogen and 5 % hydrogen (Linde Formiergas 95/5) was used as carrier gas and pure oxygen (> 99.95 %, Linde Sauerstoff 3.5) as permeant. All samples were conditioned at least 1 h prior to measurement.

Transmittance, haze and clarity of the clay-PP sandwiches were measured on a BYK Gardner Haze-Gard Plus.

PU-composite coatings were applied onto the PP-substrate (corona-treated polypropylene foil type CPP 40W from Petroplast GmbH, Neuss) via doctor-blading (blade speed 1.1 cm s^{-1}). After a drying period (4-6 hours at room temperature) UV-curing of the coatings was performed on a Fusion UV Systems Inc. LC-6 benchtop conveyor equipped with a "D"-type F300S UV-lamp. The samples were irradiated twice with a conveying speed of 5 cm/s to minimize overheating of the samples. Film thicknesses of the composite coatings were determined from averaging 5-point measurements on a Millitron 1204 IC (Mahr Feinmesstechnik GmbH).

Supporting Information: IR-Spectra

The IR spectra of the cured and uncured films were obtained on a Perkin-Elmer Spectrum One ATR-FTIR spectrometer.

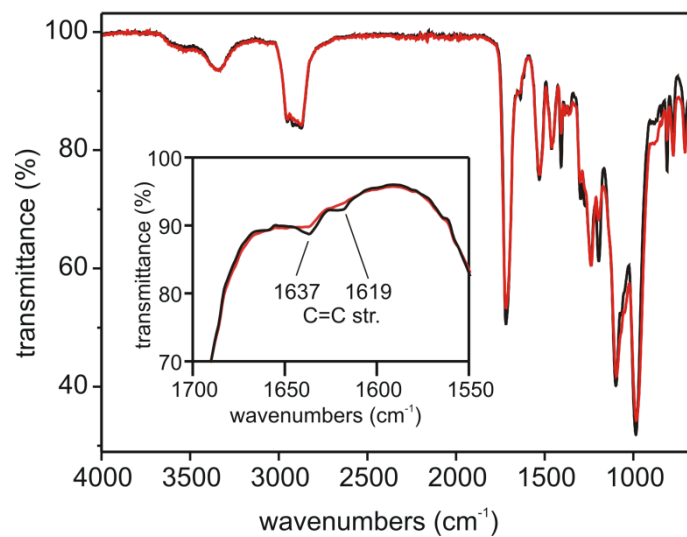


Figure S.1. IR Spectra of the cured (red) and uncured (black) PLSN-coating.

7. PUBLIKATIONSLISTE

7.1. PUBLIKATIONEN

1. Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kunz, D. A.; Breu, J. UV-Cured, Flexible and Transparent Nanocomposite with Outstanding Oxygen Barrier. Veröffentlichung **nach Freigabe**. (Vorbereitet für *Adv. Mater.*)
2. Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kunz, D. A.; Kalo, H.; Schieder, M.; Breu, J. Kilo Aspect Ratio Clay Platelets. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2113.
3. Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kunz, D. A.; Kalo, H.; Schieder, M.; Breu, J. Barrier Properties of a Synthetic Clay with Kilo-Aspect Ratio. *Adv. Mater.* in print DOI: 10.1002/adma.**201002559**.
4. Kalo, H.; Möller, M. W.; Kunz, D. A.; Breu, J. Facile Synthesis of Highly Swellable Lithium-fluorohectorite. Veröffentlichung in Vorbereitung.
5. Möller, M. W.; Handge, U. A.; Kunz, D. A.; Lunkenbein, T.; Altstädt, V.; Breu, J. Tailoring Shear-stiff, Mica-like Nanoplatelets. *ACS Nano*. **2010**, 4, 717-724.
6. Möller, M. W.; Hirsemann, D.; Haarmann, F.; Senker, J.; Breu, J. Facile Scalable Synthesis of Rectorites. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 186-196.
7. Kalo, H.; Möller, M. W.; Ziadeh, M.; Dolejš, D.; Breu, J. Large scale melt-synthesis in an open crucible of Na-fluorohectorite with superb charge homogeneity and particle size. *Appl. Clay Sci.* **2010**, 48, 39-45.
8. Schrunner, M.; Ballauff, M.; Talmon, Y.; Kauffmann, Y.; Thun, J.; Möller, M. W.; Breu, J. Single Nanocrystals of Platinum Prepared by Partial Dissolution of Au-Pt Nanoalloys. *Science*. **2009**, 323, 617-620.
9. Lu, Y.; Hoffmann, M.; Yelamanchili, R. S.; Terrenoire, A.; Schrunner, M.; Drechsler, M.; Möller, M. W.; Breu, J.; Ballauff, M. Well-Defined Crystalline TiO₂ Nanoparticles Generated and Immobilized on a Colloidal Nanoreactor. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 377-386.
10. Mihut, A. M.; Drechsler, M.; Möller, M. W.; Ballauff, M. Sphere-to-Rod Transition of Micelles Formed by the Semicrystalline Polybutadiene-b-Poly(ethylene oxide) Block Copolymer in a Selective Solvent. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 31, 449-453.
11. Yuan, J.; Schmalz, H.; Xu, Y.; Miyajima, N.; Drechsler, M.; Möller, M. W.; Schacher, F.; Müller, A. H. E. Room-temperature Growth of Uniform Tellurium Nanorods and the Assembly of Tellurium or Fe₃O₄ Nanoparticles on the Nanorods. *Adv. Mater.* **2008**, 20, 947-952.
12. Lu, Y.; Mei, Y.; Schrunner, M.; Ballauff, M.; Möller, M. W.; Breu, J. In Situ Formation of Ag Nanoparticles in Spherical Polyacrylic Acid Brushes by UV Irradiation. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 7676-7681.
13. Möller, M. W.; Wirth, C.; Sattler, K.; Senker, J.; Weiss, K.; Breu, J. *In situ* vom geträgerten Metallocenkatalysator zum Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposit (PLSN). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 2140.

7.2. PATENTE

1. **EP2168918 A1**, *Nicht-quellfähige, synthetische Schichtsilicate für Polymer-Schichtsilicat-(Nano)composite*.
Anmeldetag 24.09.2008, Veröffentlichungstag: 31.03.2010
2. Anmeldung beim Europäischen Patentamt im Januar 2010:
Anmeldenummer: **10000512.3**, *Verfahren zur Herstellung von Schichtsilicat-Plättchen mit hohem Aspektverhältnis*.
3. Anmeldung in Vorbereitung zu UV-härtbaren, transparenten und flexiblen Barrierebeschichtungen (siehe **Kapitel 6.4**).

7.3. POSTERBEITRÄGE

1. Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kunz, D. A; Kalo, H.; Schieder, M.; Breu, J. *Kilo Aspect Ratio Clay Platelets*. Eingereicht für die 15. GDCH-Vortragstagung Festkörperchemie, Berlin, **2010**.
2. Möller, M. W.; Lunkenbein, T.; Kunz, D. A; Kalo, H.; Schieder, M.; Breu, J. *Kilo Aspect Ratio Clay Platelets*. 3rd International Workshop Layered Materials: Design and Function, Bochum, **2010**.
3. Möller, M. W.; Hirsemann, D.; Breu, J. *Spontaneous Formation of Regularly Interstratified Synthetic Fluorohectorite*. 14th International Clay Conference, Castellaneta Marina (Italien), **2009**.
4. Möller, M. W.; Chwalka, B.; Breu, J. *A New Approach Towards Clay Based Fillers: Tailored Layered-Silicate Nanoplatelets by Switching the Intracrystalline Reactivity*. BPS - Bayreuth Polymer Symposium, Bayreuth, **2009**.
5. Möller, M. W.; Wirth, C.; Sattler, K.; Senker, J.; Weiss, K.; Breu, J. *In situ vom geträgerten Metallocenkatalysator zum Polymer-Schichtsilicat-Nanokomposit (PLSN)*. 13. Vortragstagung der GDCH Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Aachen, **2006**.

7.4. PRESSE

Erhard, D. P.; Möller, M. W. *Fette Geräte in Bayreuth*. Nachrichten aus der Chemie. **2010**; 58(4), 450.

8. DANKSAGUNG / ACKNOWLEDGEMENTS

Nachdem sich die nicht ganz ernst gemeinte Prognose meines LK-Chemie Lehrers nicht bewahrheitet hat (er stellte mir eine Anstellung als Straßenfeger in Istanbul in Aussicht), freue ich mich nun hiermit, meine Dissertation vorzustellen.

Ich möchte mich bei all denjenigen bedanken, welche durch ihre Unterstützung Anteil an dem Erfolg meiner Arbeit haben:

Mein aufrichtiger Dank geht zuallererst an meinen akademischen Ziehvater Prof. Dr. Josef Breu. Er hat großes Vertrauen bewiesen, mich mit einer -für den damals jungen Lehrstuhl-komplett neuen Thematik zu betrauen. Die interessante Fragestellung meiner Arbeit, die Freiheit eigene Ideen einzubringen und weiterzuentwickeln und nicht zuletzt, die gute Infrastruktur haben zu dieser produktiven Arbeit und dem Erfolg beigetragen. Ich habe über die Jahre viel mitgemacht, vieles gesehen und gelernt, wofür ich mich bedanke.

Meinen Kollegen und Freunden am Lehrstuhl –insbesondere meinen Laborkollegen/-innen Ram, Bettina, Lumpi, Kunze (Doaschn), Manu, Moatl („*Der Letzte sperrt die Tür zu*“)- danke ich für die außergewöhnlich gute und kooperative Atmosphäre. Ich blicke auf eine sehr kurzweilige Zeit sowie eine Menge verkohlte Steaks zurück. Besonders herausstellen möchte ich Dunja Hirsemann, Hussein Kalo, Daniel Alex Kunz, Thomas Lunkenbein, Jürgen Senker und Martin Schieder für ihre Beiträge zu meiner Arbeit.

Bei der Firma BayerMaterialScience AG hatte ich während den Jahren der Kooperation in Dr. Arno Nennemann einen höchst kompetenten Ansprechpartner, bei dem ich mich besonders bedanke. Daneben möchte ich Dr. Stefan Bahnmüller, Dr. Thomas Büsgen, Dr. Holger Egger, Dr. Robert Maleika, Dr. Jochen Norwig und Dr. Axel Schmidt für die interessanten Diskussionen und deren Unterstützung danken.

Ich danke den unsichtbaren Helfern im Hintergrund, ohne die ein reibungsloser Ablauf im Forschungsalltag nicht möglich wäre: speziell Dr. Wolfgang Milius, den Sekretärinnen Petra und Iris, unseren technischen Angestellten Beate, Bernd und Dieter sowie den nicht-AC-Mitarbeitern Benjamin Gossler, Ute Kuhn, Carmen Kuhnert. Für die Zuarbeit danke ich ebenso all meinen Praktikanten und Hiwis (insbesondere meinem Edelhiwi Johannes).

Ich möchte meinen Respekt gegenüber den Mitarbeitern der Werkstätten (Mechanik, Elektronik und Glasbläser) ausdrücken, die jederzeit exzellente Arbeit, oft unter Zeitdruck aber immer mit einem Höchstmaß an Präzision abgeliefert haben.

Vom Lehrstuhl Polymere Werkstoffe danke ich Ulrich Handge für seine Unterstützung auf dem Gebiet der Plattenmechanik.

Doktor Felix Schacher: Dir mein Freund und Squashpartner verdanke ich viel. Ich wünsche dir eine goldene Zukunft in kurzen Hosen und eines Tages die Professur am Lehrstuhl MC III der UBT.

Der Alumniverein der Chemie „ChemikerSpassGesellschaft e.V.“ ist eine besondere Blüte der Bayreuther Chemiker, die für mich immer etwas Besonderes war und sein wird. Danke für das Vertrauen der Mitglieder, mich als Vorstand einzusetzen, sowie für deren Unterstützung bei diversen Projekten. (www.csg.uni-bayreuth.de). Ich wünsche der CSG e.V. für die Zukunft alles Gute und freue mich schon auf viele, noch folgende Alumnitage.

Im gleichen Atemzug danke ich altgedienten CSG-Mitgliedern und engen Freunden für die Zeiten mit netter Fachsimpelei bei einem Glaserl Wein oder einer Atombrotzeit in der Casa, im Kraftraum oder die rote Laterne am RLP.

Meine Eltern Manfred und Helen haben den größten Anteil an meinem Erfolg. Sie waren immer für mich da, haben mich jederzeit unterstützt und waren mir stets gute Vorbilder. Ich bedanke mich für ihre Geduld, Liebe und alles Gute, was ich sonst noch vergessen habe, an dieser Stelle aufzuzählen.

Meiner Freundin Christa danke ich von ganzem Herzen für ihre Fürsorge und Liebe, mit der sie mir auch in stressigen Phasen meiner Arbeit Momente der Ruhe beschert hat.

Ich danke OLT und Dr. in spe Florian Kellner -meinem Bruder im Geiste- für seinen immerwährenden Beistand ob's stürmt oder schneit, ob die Sonne uns lacht'.

Jeder Mensch erlebt persönliche Schicksalsschläge, mit denen er umzugehen hat. Mein persönliches Vietnam erlebte ich im Juli 2007. Viele Freunde und meine Familie haben mir über den Tod von Sarah hinweggeholfen. Ihnen allen danke ich, für ihren Beistand in einer schweren Phase.

“When I find myself fading, I close my eyes and realize my friends are my energy”

Anonym

Zum Schluß bedanke ich mich bei Ihnen, verehrter Leser,
dass Sie meine Arbeit würdigen, indem Sie sie aufmerksam gelesen haben.

9. ERKLÄRUNG DES VERFASSERS

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den

Michael W. Möller