

Optimierung der Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungssysteme

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Haymo Katschorek
aus Hannover

Würzburg 2005

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	
1.1	Flexible Barrierefolien.....	1
2	Stand der Technik	
2.1	Hybridpolymere Barrierschichten.....	2
2.1.1	Herstellung und Struktur.....	2
2.1.2	Barrierewirkung.....	3
2.1.3	Weitere Anwendungsfelder.....	5
2.2	Quellfähige Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe.....	6
2.2.1	Barrierewirkung mineralischer Füllstoffe.....	6
2.2.2	Struktur und Eigenschaften von Montmorillonit.....	9
2.2.3	Organophiler Montmorillonit.....	11
2.2.3.1	Kovalente Modifizierung durch die „Propf-Reaktion“	12
2.2.3.2	Ionische Modifizierung nach der „Onium“-Methode.....	14
3	Zielsetzung	
3	Zielsetzung der Arbeit.....	16
4	Ergebnisse und Diskussion	
4.1	Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe.....	17
4.1.0	Einleitung.....	17
4.1.1	Screening kommerzieller organophiler Schichtsilicate.....	17
4.1.2	Modifizierung von Montmorillonit.....	19
4.1.2.1	Montmorillonit SWy-2.....	19
4.1.2.2	Durchführung der Modifizierung von Montmorillonit SWy-2.....	19
4.1.3	Charakterisierung von modifiziertem Montmorillonit SWy-2.....	23
4.1.3.1	Qualitativer Nachweis der Modifizierung.....	23
4.1.3.2	Ermittlung des Modifizierungsgrades.....	27
4.1.3.3	Bestimmung der Schichtaufweitung.....	31
4.1.3.4	Messung der Skelett-Dichte.....	35
4.1.3.5	Weitere Charakterisierungen.....	35
4.1.3.6	Zusammenfassung: Charakterisierung von modifiziertem Montmorillonit	37
4.1.4	Modifizierter Montmorillonit SWy-2 und Hybridpolymere...	37
4.1.4.1	Kompatibilität zu Barriereelacken.....	38
4.1.4.2	Füllstoffanteil und Barrierewirkung.....	39
4.1.4.3	Einfluss des Füllstoffanteils auf die Vernetzungsdichte.....	43
4.1.4.4	Einfluss der Füllstoff-Modifizierung auf die Barrierewirkung.....	47
4.1.4.5	Optimierung der Sauerstoffbarriere bei Hybridpolymeren.....	49
4.1.4.6	Einfluss auf die Transparenz von Barrierschichten.....	51
4.1.5	Zusammenfassung: Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe.....	52

4.2	Hybridpolymere Barriersysteme.....	53
4.2.0	Einleitung.....	53
4.2.1	Bestimmung der Vernetzungsdichten bei Hybridpolymeren.....	53
4.2.1.1	²⁹ Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	53
4.2.1.2	¹³ C-Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	56
4.2.1.3	²⁷ Al-Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	58
4.2.2	Einfluss der Vorvernetzung im Lack auf die Barriereigenschaften.....	59
4.2.3	Einfluss des Komplex-Liganden auf die Barrierewirkung.....	65
4.2.4	Einfluss vernetzender Amin-Liganden auf die Barriereigenschaften.....	70
4.2.5	Einfluss des Anteils an Metallkomplex auf die Barrierewirkung.....	74
4.2.6	Einfluss der Härtingsbedingungen auf die Netzwerkdicke.....	78
4.2.7	Zusammenfassung: Hybridpolymere Barriersysteme.....	82
4.3	Migrationsschutzschichten.....	83
4.3.0	Einleitung.....	83
4.3.1	Hybridpolymere Beschichtungen als Migrationsschutz.....	83
4.3.2	Zusammenfassung: Migrationsschutzschichten.....	92
5	Zusammenfassung / Summary	
5.1	Zusammenfassung.....	93
5.2	Summary.....	96
6	Experimenteller Teil	
6.1	Rohstoffe und Ausgangsmaterialien.....	99
6.1.1	Montmorillonit SWy-2.....	99
6.1.2	Kommerzielle Füllstoffe auf Basis von Schichtsilicaten.....	100
6.1.3	Modifizierungsreagenzien und Lackrohstoffe.....	101
6.2	Synthesevorschriften für hybridpolymere Barrierelecke.....	102
6.2.1	Barriereleack System 1.....	102
6.2.2	Barriereleack System 2.....	102
6.2.3	Barriereleack System 3.....	103
6.2.4	Barriereleack System 4.....	103
6.2.5	Barriereleack System 5.....	103
6.3	Durchführung des Material-Screenings.....	104

Inhaltsverzeichnis

6.4	Modifizierung von SWy-2.....	104
6.4.1	Vorreinigung.....	104
6.4.2	Durchführung der Modifizierung.....	105
6.5	Kombination von modifiziertem SWy-2 mit Hybridpolymeren.....	106
6.6	Applikation von hybridpolymeren Barrierschichten.....	107
7	Charakterisierungsmethoden	
7.0	Einleitung.....	108
7.1	Barriere- und Migrationsmessung.....	108
7.1.1	Messung der Sauerstoffbarriere.....	108
7.1.2	Messung der Wasserdampfbarriere.....	109
7.1.3	Messung der Weichmachermigration.....	110
7.2	Allgemeine Charakterisierungsmethoden.....	111
7.2.1	Spektroskopische Messverfahren.....	111
7.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	112
7.2.3	Weitere Messverfahren.....	112
8	Publikationsverzeichnis	
8	Publikationen mit Ergebnissen aus dieser Arbeit.....	113
9	Literaturverzeichnis	
9	Literaturverzeichnis.....	114
	Anhang	
	A1: FT-IR- und Drift-Spektren von Modifizierungsreagenzien und modifizierten SWy-2-Varianten.....	119
	A2: Berechnung des theoretischen Gehaltes an Modifizierungsreagenz bei vollständigem Ionenaustausch von SWy-2.....	123
	A3: Umrechnung der CHN-Messwerte in Summenformeln.....	125
	Lebenslauf.....	126
	Veröffentlichungen.....	127
	Erklärung.....	128

Abkürzungen

A.U.	Beliebige Einheit
Aktisil™	Silanisierte Schichtsilicate der Mineral Hoffmann AG
AMEO	3-Aminopropyltriethoxysilan
ASB	Aluminium-sec-butylat
BOPP	Biaxial orientiertes Polypropylen
CEC	Cation Exchange Capacity
EAA	Ethylacetoacetat
EVA	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
Fh-ISC	Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg
GLYMO	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan
HP	Hybridpolymer
KZ	Koordinationszahl
MA	Methacrylsäure
MAPTAC™	3-Trimethylammoniumpropylmethacrylamidchlorid
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
MEQ	Milliequivalente
MG	Molekulargewicht
MONT	Montmorillonit
OLED	Organic Light Emitting Diode
OPP	Orientiertes Polypropylen
Optigel™	Organisch modifizierte Schichtsilicate der Süd-Chemie AG
ORMOCER®	Organisch-modifizierte Keramik (Organical Modified Ceramics)
OTR	Sauerstoffpermeationsrate (Oxygen Transmission Rate)
PA	Polyamid
PE	Polyethylen
PET	Polyethylenterephthalat
PLEXIMON™	2-Trimethylammoniummethacrylatchlorid
PVC	Polyvinylchlorid
SET	Single Electron Transfer
SWy-2	Montmorillonit der Charge SWy-2
TEA	Triethanolamin
Tixogel™	Organisch modifizierte Schichtsilicate der Süd-Chemie AG
TMOS	Tetramethoxysilan
WVTR	Wasserdampfpermeationsrate (Water Vapor Transmission Rate)
ZNP	Zirkon-n-propylat

1 Einleitung

1.1 Flexible Barrierefolien

Flexible Polymerfolien mit Barrierefunktion sind heute aus dem Verpackungsbereich nicht mehr wegzudenken. Angetrieben durch den hohen Wettbewerbsdruck in der Verpackungsindustrie, werden durch eine intelligente Verknüpfung von fundamentaler Polymerwissenschaft mit hoch entwickelter Prozesstechnologie rasante Fortschritte in der Materialentwicklung erzielt. Die zunehmende Leistungsfähigkeit neuentwickelter Barrierefolien erschließt auch völlig neue Anwendungsfelder: In Teilbereichen kann inzwischen unflexibles Barrierematerial wie Glas durch die neuartigen flexiblen Hochbarrierefolien ersetzt werden. Dies führt zu neuen aufregenden Produkten, wie sie derzeit vor allem im Bereich der Polymerelektronik entwickelt werden. Beispiele sind flexible LC- oder OLED-Displays [1, 2, 3, 4] oder, wie in Abb. 1- 1 gezeigt, gedruckte Schaltungen für Transponder-Chips [5].

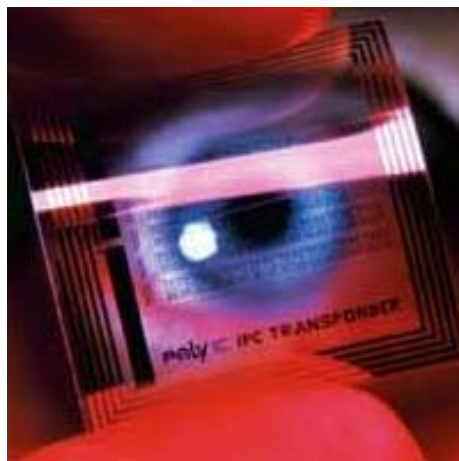


Abb. 1- 1: Gedruckter Transponder-Chip auf flexibler Polymerfolie [5]

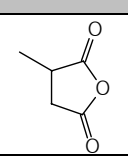
Auch andere Bauelemente, wie flexible Solarzellen [1], sind ohne Polymerfolien mit Hochbarrierefunktion nicht realisierbar. Die Suche nach immer neuen und besseren Barrierematerialien bleibt daher eine Herausforderung.

2 Stand der Technik

2.1 Hybridpolymere Barrierschichten

2.1.1 Herstellung und Struktur

Als Hybridpolymere bezeichnet man organisch-modifizierte Polysiloxane, die über den Sol-Gel-Prozess [6, 7, 8, 9, 10] gewonnen werden. Diese auch ORMOCER[®] genannte Materialklasse stellt eine Verknüpfung zwischen klassischer Polymerchemie und anorganischen keramischen Materialien dar. Grundbausteine sind neben Tetraalkoxysilanen vor allem organisch-modifizierte Alkoxysilan-Verbindungen vom Typ $R'Si(OR)_3$ oder $R'_2Si(OR)_2$. Abhängig vom Substituenten R' können diese innerhalb der silicatischen Matrix als organische Netzwerkbildner oder Netzwerkwandler fungieren (siehe Tab. 2- 1).

R'	Funktion
$\text{—O—CH}_2\text{CH—CH}_2$ —NCO 	Netzwerkbildner
—CH=CH_2 $\text{—O—C(=O)—C(=CH}_2\text{)—R}$	Netzwerkbildner
—NH_2 —SH	Netzwerkbildner/ Netzwerkwandler
—CH_3 $\text{—(CF}_2\text{)}_5\text{CF}_3$	Netzwerkwandler

Tab. 2- 1: Beispiele für Substituenten organisch-modifizierter Alkoxysilane

Der Aufbau des anorganischen Netzwerkes erfolgt über die Hydrolyse und Kondensation von Silanol-Gruppen. Durch Co-Kondensation mit hydrolysierbaren Metallalkoholaten von Aluminium, Zirkon, oder Titan kann die silicatische Matrix um Heteroatome erweitert werden. Ein organisches Netzwerk wird über photochemisch oder thermisch induzierte Polymerisation organofunktioneller Gruppen aufgebaut [11]. Durch die Materialkomposition ist dabei eine gezielte Einstellung der Materialeigenschaften, wie z. B. Härte, Brechzahl, Dichte oder Barriereigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen möglich [12].

2.1.2 Barrierewirkung

Die am Fh-ISC als Barrierematerialien entwickelten Hybridpolymere zeigen bereits in Kombination mit Kunststoff-Monofolien sehr gute Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf. Werden SiO_x-bedampfte Trägermaterialien mit diesen Beschichtungen kombiniert, können gegenüber Sauerstoff Sperrwirkungen im Hochbarrierebereich, d. h. kleiner 0,05 cm³/m² d bar, erreicht werden [10, 13, 14].

Abbildung 2- 1 zeigt exemplarisch die Sauerstoffdurchlässigkeiten von OPP-Trägerfolie mit unterschiedlichen Kombinationen von Barrierschichten [13].

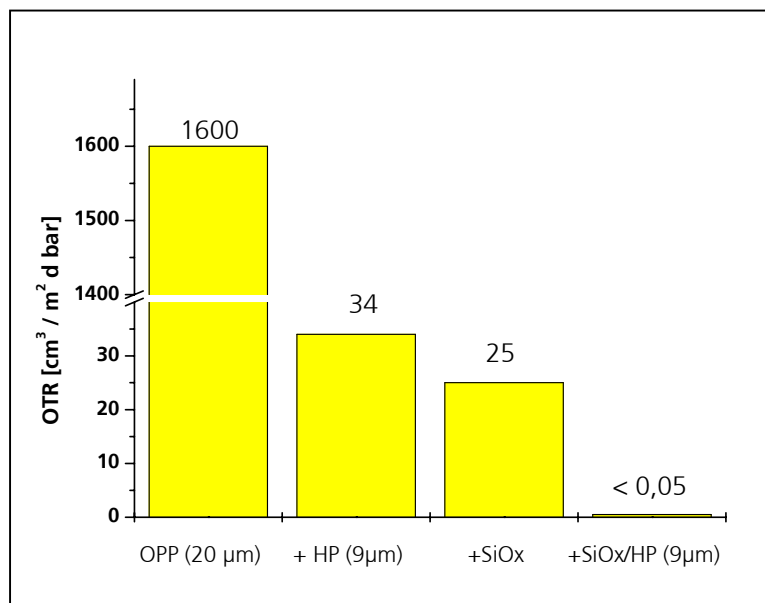


Abb. 2- 1: Vergleich der Sauerstoffdurchlässigkeit von OPP-Folie (20 μm) und verschiedener Kombinationen aus OPP-Folie mit Hybridpolymerbeschichtung (HP, Schichtdicke 9 μm) und SiO_x-Bedampfung (Bedampfungsstärke 50 nm)

Materialverbunde aus SiO_x-bedampften Trägerfolien, die nach Hybridpolymerbeschichtung mit einer weiteren SiO_x-bedampften Trägerfolie kaschiert werden, erreichen Ultra-Barriereigenschaften, wie sie zukünftig für einen Einsatz in den im Abschnitt 1.1 genannten Bereichen der Polymerelektronik benötigt werden. Die Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeiten solcher Ultra-Barriereverbunde werden exemplarisch in Abb. 2- 2 und Abb. 2- 3 gezeigt.

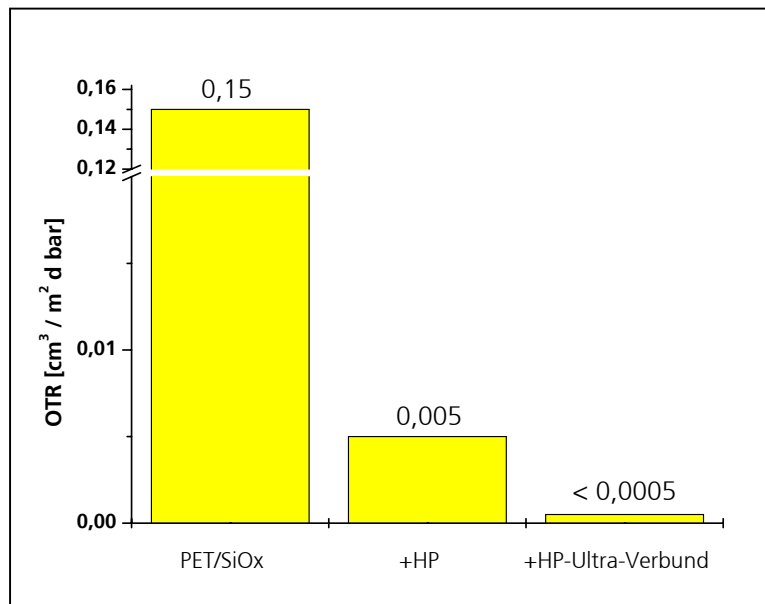


Abb. 2- 2: Sauerstoffdurchlässigkeit von SiOx-bedampfter PET-Folie, einer SiOx-bedampften PET-Folie mit Hybridpolymerbeschichtung (HP), sowie eines Ultra-Barriereverbundes (HP-Ultra-Verbund) mit dem Aufbau PET/SiOx/HP/Kaschierkleber/SiOx/PET

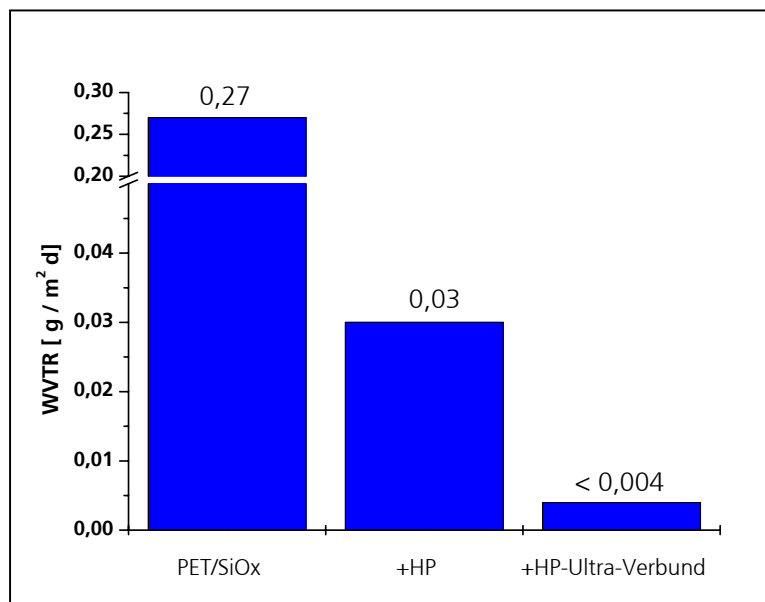


Abb. 2- 3: Wasserdampfdurchlässigkeit von SiOx-bedampfter PET-Folie, einer SiOx-bedampften PET-Folie mit Hybridpolymerbeschichtung (HP), sowie eines Ultra-Barriereverbundes (HP-Ultra-Verbund) mit dem Aufbau PET/SiOx/HP/Kaschierkleber/SiOx/PET

2.1.3 Weitere Anwendungsfelder

Hybridpolymerbeschichtungen finden auch in anderen Bereichen der Oberflächenveredelung von Kunststoffen Verwendung. Da sie einen ausgezeichneten Schutz gegenüber der Migration monomerer chemischer Verbindungen bieten [14], können z. B. PVC-Platten durch Hybridpolymerbeschichtung versiegelt und ein Ausbluten von enthaltenen Weichmachern verzögert werden (Abb. 2- 4).

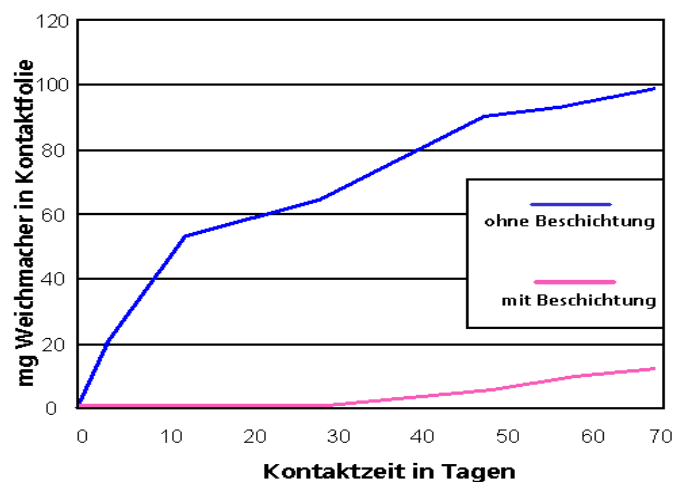


Abb. 2- 4: Einfluß einer Hybridpolymerbeschichtung auf die Weichmacher-Migration aus PVC-Platten, Weichmacher: Dioctylphthalat, Anteil: 33 Masse-%, Bestimmung nach DIN 53405

Als Anti-Schmutzbeschichtung schützen Hybridpolymere gegen Verunreinigungen von außen: Abbildung 2- 5 zeigt, wie PVC vor dem Eindringen von Karotin geschützt wird.

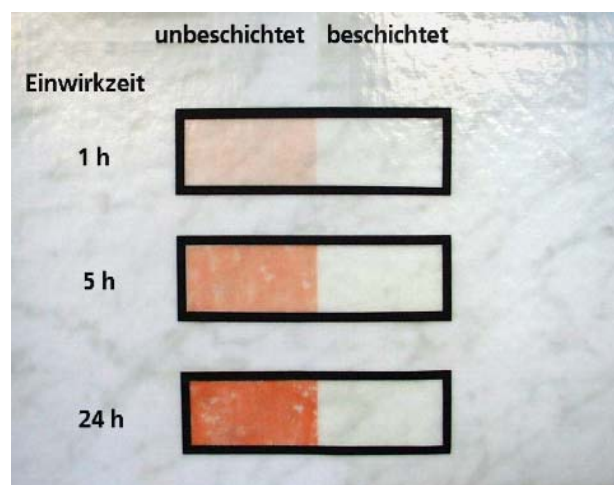


Abb. 2- 5: Hybridpolymerbeschichtung auf PVC als Migrationsschutz gegenüber Karotin, Einwirkzeiten: 1h, 5h, 24 h

Weitere Beispiele für Anwendungsgebiete hybridpolymerer Beschichtungen sind das Schützen von Kunststoffoberflächen vor Abrieb und gegen Kratzer [15], die Passivierung mikroelektronischer Bauelemente [16] und die Ausrüstung von Kunststoffteilen mit antistatischen Eigenschaften [17]. Als Kompaktmaterialien finden Hybridpolymere weiterhin auch im Dentalbereich Verwendung [18].

2.2 Quellfähige Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe

2.2.1 Barrierewirkung mineralischer Füllstoffe

Die Kombination von Polymeren mit mineralischen Füllstoffen kann neben mechanischen und thermischen Eigenschaften auch die Barrierewirkung von Polymeren verbessern: Glimmer oder Vermiculit gefüllte EVA-Polymere [19] oder Talk-PET-Kombinationen [20] zeigen bessere Sperreigenschaften gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf als die jeweiligen Ausgangspolymere.

Da die physikalisch-chemischen Grundmechanismen zur Permeation von Molekülen durch Polymere eingehend in der Fachliteratur (z. B. bei [21] und [22]) beschrieben sind, wird nachfolgend nur auf einige Grundprinzipien eingegangen: Mathematisch ist die Barrierewirkung eines Polymers gegenüber einem penetrierenden Molekül (Permeant) über die Permeationsrate beschreibbar. Die Permeationsrate (**P**) des Permeanten stellt das Produkt aus Löslichkeitskoeffizient (**S**) und Diffusionskoeffizient (**D**) dar [23].

Gleichung 2-1:

$$P = S * D$$

Eine Verringerung eines oder beider Koeffizienten führt zu einer geringeren Permeationsrate und somit zu einer verbesserten Barrierewirkung des Polymers. Die Größe von Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient wird bestimmt von der Natur des Permeanten, der Temperatur und von der physikalischen Struktur (z. B. das freie innere Volumen) und der chemischen Struktur (z. B. Polarität der Matrix) des Polymers.

Bei der Kombination eines Polymers mit einem Füllstoff treten dabei neben spezifischen Merkmalen des Füllstoffes zusätzlich auch Grenzflächeneffekte am Interface Füllstoff-Polymer hinzu. Werden bei Polymeren durch mineralische Füllstoffe Verbesserungen in

den Barriereigenschaften erzielt, so führt man diese zumeist auf einen verringerten Diffusionskoeffizienten zurück: Als kristalline Materialien sind Minerale für permeierende Gase oder Dämpfe nahezu undurchlässig [21]. Bei Einbettung dieser Minerale in eine polymere Matrix wird ein durch das Polymer permeierendes Molekül daher um den kristallinen Füllstoff herumwandern. Diese Verlängerung des Diffusionsweges führt im Idealfall zu einer Verkleinerung des Diffusionskoeffizienten D (siehe Gleichung 2-1). Weisen die mineralischen Füllstoffe eine plättchenförmige Morphologie auf, so ist die Diffusionsweg-Verlängerung dann maximal, wenn es zu einer Ausrichtung quer zur Permeationsrichtung kommt [24].

Wird der Füllstoff nicht ideal vom Polymer umhüllt, d. h. treten am Interface Diffusionskanäle auf, so kann der Permeant unter Umständen trotz eines längeren Diffusionsweges sogar schneller durch das Polymer wandern und die Permeationsrate steigt. Da diese Grenzflächeneffekte den Permeationsprozess maßgeblich bestimmen, sind Vorhersagen über den Einfluss von Füllstoffen auf die Barriereigenschaften schwierig und eine Gesamtbeschreibung der Vorgänge ist äußerst komplex.

Der „Dicke“ des eingebrachten kristallinen Füllstoffes kommt bei idealer Ausrichtung im Hinblick auf die Verlängerung des Diffusionsweges nur eine untergeordnete Bedeutung zu: Verwendet man Füllmaterialien mit einem großen Aspektverhältnis (Fläche vs. Dicke), erzielt man auch mit einem kleineren Volumeneinsatz an mineralischem Füllstoff vergleichbare Diffusionsweg-Verlängerungen. Abbildung 2- 6 skizziert vereinfacht diesen Sachverhalt: Der durch den Pfeil symbolisierte Diffusionsweg eines beliebigen Permeanten durch ein ungefülltes Polymer (Abb. 2- 6A) wird durch Füllstoffe mit unterschiedlichem Aspektverhältnis gleichermaßen verlängert (Abb. 2- 6B, Abb. 2- 6C).

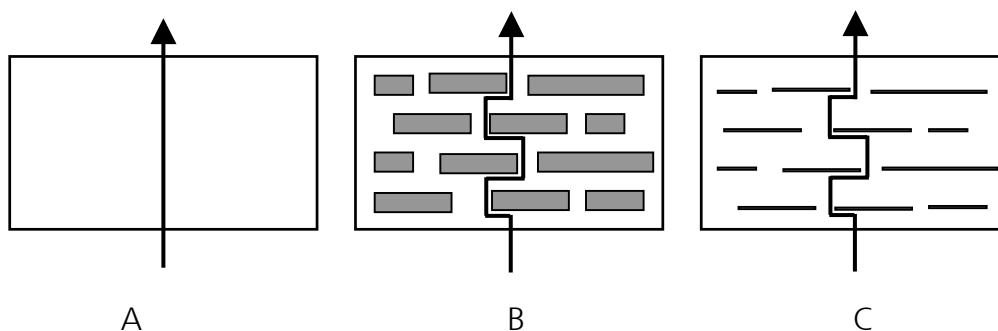


Abb. 2- 6: Verlängerung der Diffusionswege: A – ungefülltes Polymer / B – Polymer mit Füllstoff mit kleinem Aspektverhältnis / C – Polymer mit Füllstoff mit großem Aspektverhältnis

Zu mineralischen Füllmaterialien mit großem Aspektverhältnis zählen vor allem quellfähige Schichtsilicate wie z. B. Montmorillonite. Tabelle 2- 2 zeigt die Aspektverhältnisse und Primärteilchengrößen von Montmorillonit und konventionellen mineralischen Füllstoffen wie Kaolin, Talk und Feinglimmer.

Füllstoff	Form	Dimension der Primärteilchen (μm)	Aspektverhältnis	Dichte (g / cm^3)
Kaolin	Lamellen	0,5 x 5	3 – 10	2,6
Talk	Lamellen	0,5 x 5	3 – 10	2,8
Feinglimmer	Lamellen	0,45 x 15	30	2,4
Montmorillonit	Lamellen	0,001 x 0,2	100 – 500	2,6

Tab. 2- 2: Eigenschaften von unterschiedlichen mineralischen Füllstoffen

Um mit den konventionellen Füllstoffen die gewünschten Eigenschaftsänderungen bei Polymeren zu erreichen, ist zumeist ein Zusatz von 20-60 Gewichtsprozenten an Füllstoff erforderlich [25, 26]. Aufgrund des großen Aspektverhältnisses bei den Schichtsilicaten genügt hier häufig bereits ein Anteil kleiner als 10 Gewichtsprozente, um vergleichbare Wirkung zu erzielen [27]. Für das modifizierte Polymer bedeutet dieser geringere Füllgrad, dass der Materialcharakter (z. B. die Dichte) weitaus weniger durch den Füllstoff verändert wird.

Anders als die konventionellen mineralischen Füllstoffe mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich können quellfähige Schichtsilicate im Idealfall nanoskalig in ein Polymer dispergiert werden. Erste praktische Erfolge mit solchen Kombinationen gelangen bei der Polymerisation von Caprolactam mit aminolaurylsäure-modifiziertem Montmorillonit. Das so modifizierte Polyamid-6 (PA-6) zeigte bereits bei sehr geringen Füllgrad deutlich verbesserte mechanische und thermische Eigenschaften. Weiterhin findet sich eine gegenüber PA-6 deutlich gesteigerte Sauerstoff- und Wasserdampfbarrierewirkung (siehe auch Abb. 2- 7). Umfangreiche Untersuchungen zu dieser Materialkombination werden bei Okada et al. [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34] beschrieben. Ähnliche Ergebnisse wurden inzwischen auch für andere Polymer-Schichtsilicat-Kombinationen publiziert. Beispiele sind Polyamid-12 (PA-12) [35, 36], Polyethylen (PE) [37], Polyethylenoxid (PEO) [38, 39] und verschiedene Epoxidharze [40, 41, 42], die erfolgreich mit Schichtsilicaten kombiniert werden konnten.

Abbildung 2- 7 zeigt die Verbesserung der Barriereigenschaften von PA-6 durch die Kombination mit Montmorillonit [43].

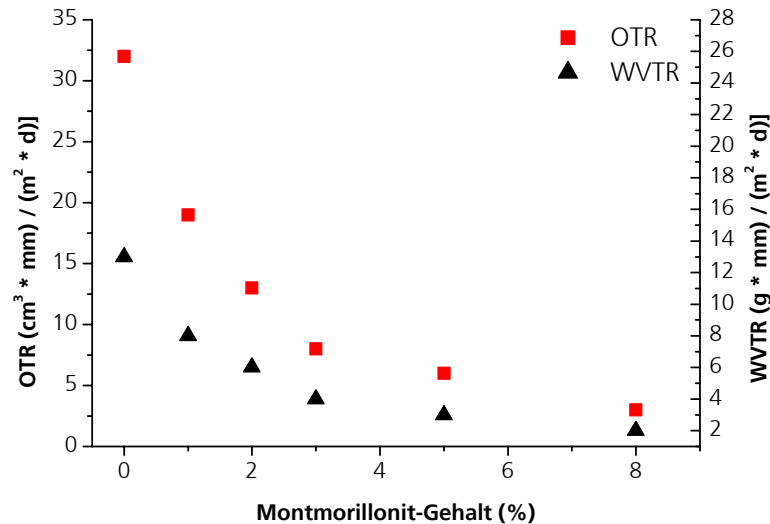


Abb. 2- 7: Sauerstoff- und Wasserdampfdurchlässigkeit von montmorillonit-modifiziertem PA-6

Nachfolgend wird am Beispiel von Montmorillonit ein Überblick über die Struktur und die Eigenschaften quellfähiger Schichtsilicate gegeben.

2.2.2 Struktur und Eigenschaften von Montmorillonit

Als quellfähige Schichtsilicate bezeichnet man in erster Linie natürlich vorkommende oder synthetisch hergestellte Tonminerale. Hierzu zählen vor allem die Tonminerale der Smectit-Gruppe (Montmorillonit, Hectorit, Saponit, Nontronit und Beidellit). Der nachfolgende Überblick beschränkt sich daher auf den industriell wichtigsten und häufigsten Vertreter der Smectit-Familie, den Montmorillonit. Weiterführende Informationen zu den übrigen Tonmineralen finden sich in den Lehrbüchern der Mineralogie (z. B. bei [44]).

Montmorillonit ist der Hauptbestandteil von Bentonit, der in Süddeutschland, in weiten Teilen des Mittelmeerraumes und in den Vereinigten Staaten als Industriemineral abgebaut wird. Je nach natürlicher Lagerstätte unterscheiden sich die Montmorillonite in Morphologie und Ionen-Zusammensetzung. Strukturell ist Montmorillonit ein

dioktaedrisches [2:1]-Schichtsilicat, bei dem an eine zentrale oktaedrisch-kooordinierte Al_2O_3 -Schicht an der Ober- und Unterseite jeweils eine SiO_4 -Tetraederschicht ankondensiert ist (Abb. 2- 8).

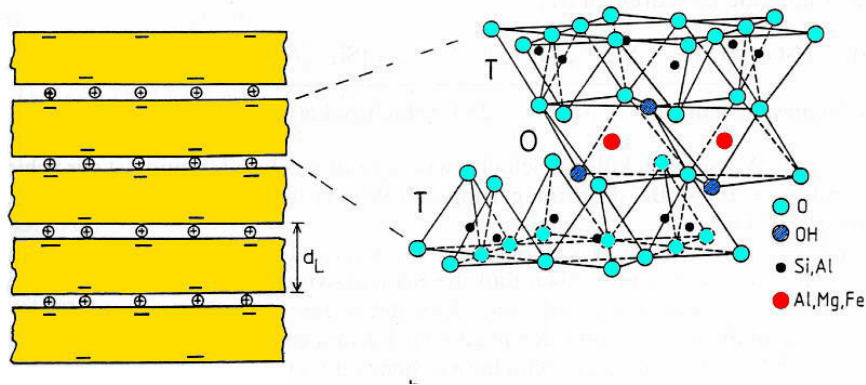


Abb. 2- 8: Struktur von Montmorillonit

Teilweiser Ersatz der dreiwertigen oktaedrisch-kooordinierten Zentralatome durch zweiwertige Atome, Besetzungsfehlstellen oder isomorpher Ersatz von Silicium in der Tetraederschicht durch Aluminium bewirken permanente negative Schichtladungen, die durch Kationen (zumeist Li^+ und Na^+ , aber auch Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} oder Fe^{3+}) an den äußeren Oberflächen der Schichten kompensiert werden.

Die einzelnen Silicatschichten, die je nach Lagerstätte blättchen- oder lamellenförmige Morphologie aufweisen, bilden durch basisparallele Anordnung große Schichtstapel bzw. lamellenförmige Aggregate.

Der strukturelle Aufbau und die damit verbundene Hydrophilie bewirkt, dass Wasser in die Zwischenräume zwischen den Silicatschichten eindringen und das Tonmineral aufquellen kann. Dispergiert man dieses unter Scherkraft-Einwirkung in Wasser, so können die Alkali-Ionen (in weit geringerem Maße auch die Erdalkali-Ionen) aus den Schichtzwischenräumen herausgelöst werden. Dies führt, ähnlich dem Lösen eines Salzes, zu einem Aufbrechen der Aggregate und resultiert in einem Zerfall in einzelne diskrete Silicatschichten. Man spricht bei diesem Vorgang von Delamination.

Die Delamination verläuft um so vollständiger, je höher der Anteil an Alkali- gegenüber den Erdalkali-Ionen in den Schichtzwischenräumen ist. Im Idealfall erhält man ein vollständig delaminiertes Schichtsilicat mit diskreten, nanoskaligen Lamellen oder

Blättchen. In Lösung bewirkt die permanente negative Schichtladung eine Abstoßung der einzelnen Silicatschichten (Abb. 2- 9).

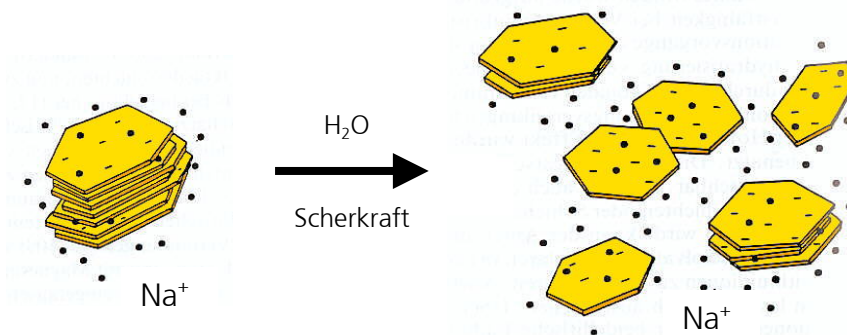


Abb. 2- 9: Delamination von Na-Montmorillonit in Wasser unter Scherkräfteinwirkung

Durch pH-Wert abhängige Re-Organisation dieser nanoskaligen Primärteilchen zu kartenhaus-ähnlichen Netzwerkstrukturen können Thixotropie-Effekte auftreten. Wässrige Schichtsilicat-Dispersionen werden daher bereits seit 1930 technisch als Spülflüssigkeiten für Bohrlöcher genutzt, um bei Bohrerstillstand ein Abdichten des Bohrloches herbeizuführen [44].

Um das Delaminationsverhalten der Schichtsilicate von wässrigen auch auf unpolare organische Medien zu übertragen, ist eine vorherige Modifizierung des Tonminerals zu so genanntem „organophilem Ton“ erforderlich.

Solche organophile Schichtsilicate werden heute in riesigen Mengen in technischen Qualitäten dargestellt. Sie finden dabei vor allem als anorganische Lackadditive (Verdicker, Thixotropiermittel etc.) Verwendung [45].

Nachfolgend wird ein Überblick über die wichtigsten Möglichkeiten zur Modifizierung von Schichtsilicaten gegeben.

2.2.3 Organophiler Montmorillonit

Die Delamination von Schichtsilicaten in unpolaren organischen Medien oder in Polymermatrizes erfordert, dass das Schichtsilicat hydrophobiert und in der gewünschten organischen Umgebung quellfähig gemacht wird. Abbildung 2- 10 zeigt die reaktiven Zentren von Schichtsilicaten der Smectit-Familie. Die äußeren Oberflächen der

Silicatlamellen weisen außer einer permanenten negativen Ionen-Ladung keinerlei reaktive Zentren auf.

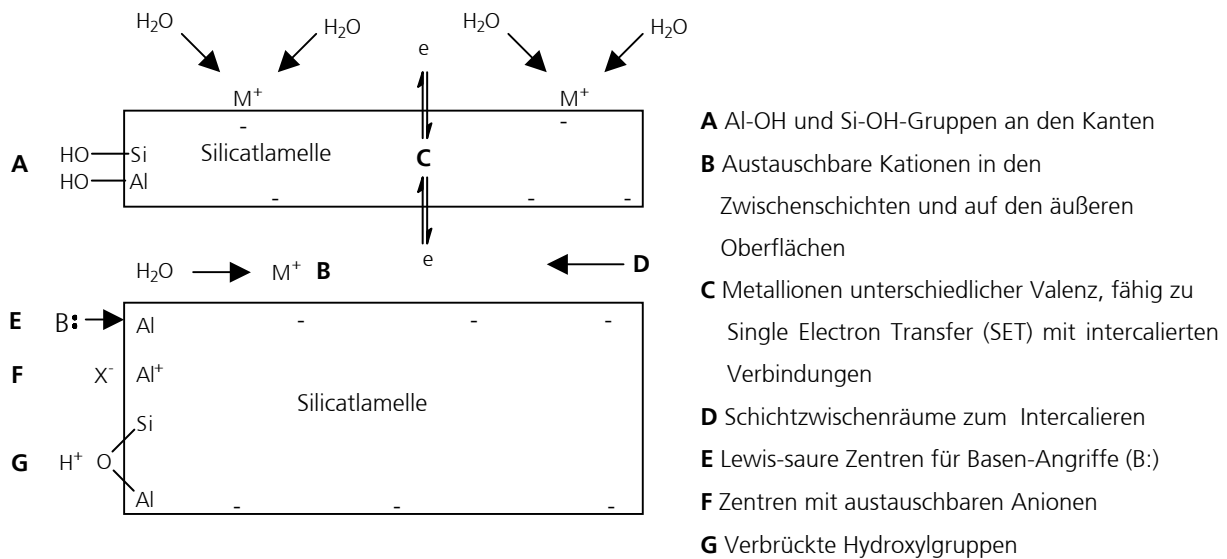


Abb. 2- 10: Reaktive Zentren von Schichtsilicaten

Modifizierungen sind ionisch über einen Austausch von Kationen (siehe B in Abb. 2- 10) oder kovalent über eine Anbindung an kantenständige Hydroxyl-Funktionalitäten (siehe A in Abb. 2- 10) möglich. In der Literatur werden daher zwei Haupttechniken zur Modifizierung von Schichtsilicaten aufgeführt [44, 46, 47, 48]: Die kovalente Modifizierung wird als „Propf-Reaktion“ bezeichnet, die ionische Modifizierung nennt man „Onium-Methode“ (Bezeichnungen nach [44]).

2.2.3.1 Kovalente Modifizierung durch die „Propf-Reaktion“

Bei der „Propf-Reaktion“ werden die kantenständigen Hydroxyl-Funktionalitäten der Schichtsilicate (siehe A in Abb. 2- 10) z. B. mit Silanen, Isocyanaten oder Metall-Alkoxiden zur Reaktion gebracht. Tragen die angehefteten Moleküle weitere funktionelle Gruppen, kann über diese eine kovalente Anbindung an die umgebende Polymermatrix herbeigeführt werden. Beispiele für die Umsetzung von Tonen nach der „Propf-Reaktion“ finden sich bei [49] und [50].

Wird die „Propf“-Reaktion durch Modifizierung im festen Zustand, d. h. durch Zugabe des Modifizierungsreagenzes zum nicht dispergierten Tonmineral durchgeführt, so werden im Regelfall nur die im Tonrohmaterial vorliegenden Agglomerate aus

zahlreichen übereinander liegenden Silicatschichten äußerlich modifiziert. Der innere Aufbau dieser Agglomerate aus einzelnen Silicatschichtlagen mit Alkali- und Erdalkalitionen in den Schichtzwischenräumen bleibt unverändert. Dies führt dazu, dass zwar oberflächlich eine Hydrophobierung durchgeführt werden kann, das Quell- und Delaminationsverhalten der Agglomerate insgesamt aber nur wenig verändert wird. Ein Dispergieren in organischen Umgebungen führt daher lediglich zu Dispersionen mit Partikeln im Größenbereich der Agglomerate, d. h. im unteren Mikrometerbereich. Eine Delamination in die nanoskaligen Silicatschichten kann im Regelfall nicht erzielt werden. Ein besseres Ergebnis erreicht man, wenn die „Propf-Reaktion“ am bereits delaminierten Tonmineral durchgeführt wird. Hier erfolgt nach Zugabe des Modifizierungsreagenzes eine vollständigere Kantenmodifizierung, da die separierten Silicatschichten für eine Anbindung des Modifizierungsreagenzes besser zugänglich sind.

Ein genereller Nachteil bei der „Propf-Reaktion“ ist, dass diese bezogen auf die Gesamtoberfläche einer Silicatlamelle nur zu einem geringen Modifizierungsgrad führt. Setzt man die modifizierbaren Kantenflächen in Relation zu den inerten äußeren Oberflächen der Silicatschichten, findet sich nur ein sehr kleiner modifizierbarer Flächenanteil. Die äußeren Oberflächen der Silicatlamellen werden nicht belegt und der hydrophile Charakter der Tonminerale bleibt in diesen Bereichen erhalten. Dies kann bei Kombination mit Polymeren zu Benetzungstörungen bis hin zu zur Ausbildung von Hohlräumen in der Polymermatrix führen.

Im Unterschied zur „Propf“-Reaktion liefert die im nächsten Abschnitt beschriebene ionische Modifizierung der Schichtsilicate eine effizientere Modifizierung, da sie vor allem an den äußeren Oberflächen der negativ geladenen Schichtsilicatlamellen wirksam wird.

2.2.3.2 Ionische Modifizierung nach der „Onium-Methode“

Bei der ionischen Modifizierung nach der „Onium-Methode“ werden die Alkali- und Erdalkali-Ionen in den Zwischenschichten und an den Basisflächen der Schichtsilicate gegen organische Kationen, zumeist quaternäre Ammonium-Ionen, aber auch Phosphonium- oder Sulfonium-Ionen, mit mindestens einem längerkettigen organischen Rest, ausgetauscht [45, 51]. Mit diesem Ionenaustausch ist in Abhängigkeit von den Substituenten der Organo-Kationen zumeist eine deutliche Aufweitung der Schichtabstände verbunden (Abb. 2- 11).

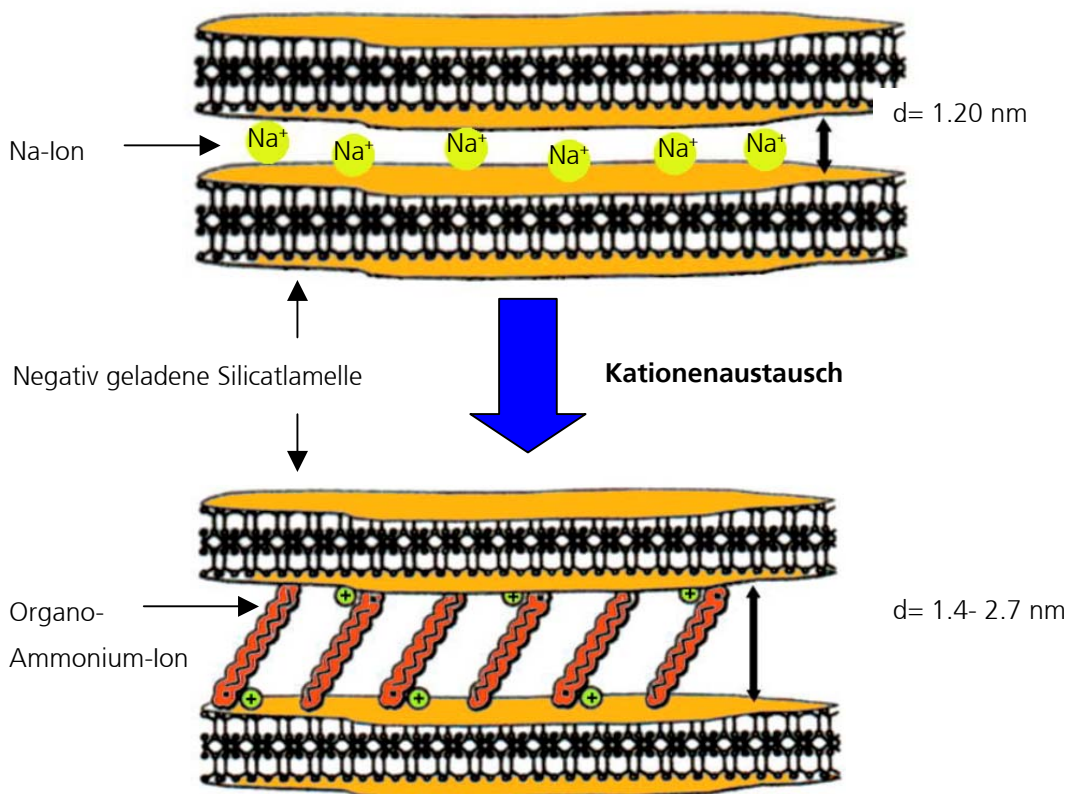


Abb. 2- 11: Aufweitung der Schichtabstände von Montmorillonit durch Austausch der Natrium-Ionen gegen quaternäre Ammonium-Ionen

Diese Aufweitung erleichtert ein Redispersieren und Delaminieren in organischen Medien, weil so Polymer-Moleküle einfacher in die Schichtzwischenräume intercalieren können.

Die ionische Modifizierung wird in der Regel an dem im wässrigen Medium dispergierten und delaminierten Schichtsilicat vorgenommen. Die Behandlung mit dem

kationischen Modifizierungsreagenz führt dabei fast schlagartig zu einer Hydrophobierung des Schichtsilicates. Dieses fällt aus der wässrigen Lösung aus und kann leicht isoliert werden. Die negative Schichtladung der Silicatlamellen, sterische Faktoren und das Modifizierungsreagenz sind dabei bestimmend für den erreichbaren Modifizierungsgrad und die Größe der Schichtaufweitung.

Wie zuvor erläutert, ist mit einer ionischen Modifizierung ein hoher Oberflächenmodifizierungsgrad zu erreichen. Durch die Schichtaufweitung wird weiterhin das Quellverhalten verbessert und damit die Delamination der modifizierten Tonminerale in nanoskalige Primärpartikel erleichtert. Aus diesen Gründen wurde die ionische Methode als Modifizierungstechnik für die im Experimenterteil dieser Arbeit durchgeführten Modifizierungen von Schichtsilicaten ausgewählt.

3 Zielsetzung der Arbeit

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, die Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungen durch unterschiedliche Maßnahmen zu verbessern.

Ein Schwerpunkt war es, die Eignung quellfähiger Schichtsilicate als Füllstoffe für hybridpolymere Barrierschichten zu untersuchen. Im Hinblick auf eine mögliche technische Anwendung waren dabei durch die Schichtsilicate folgende Anforderungen zu erfüllen:

- Kompatibilität mit bestehenden Barrierelack-Rezepturen,
- Verbesserung der Barrierewirkung von hybridpolymeren Beschichtungen,
- Beibehaltung der Transparenz der Barrierschichten.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit bestand darin, Erkenntnisse über den Einfluss einzelner Komponenten in der Lackformulierung auf die Barrierewirkung von Hybridpolymerschichten zu gewinnen. Zusätzlich wurden die Auswirkungen von Lacklagerung und Lackalterung, sowie der Einfluss unterschiedlicher Härtungsbedingungen auf die resultierenden Barriereigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck wurden durch NMR-Untersuchungen an Lacken und Barrierschichten strukturelle Daten ermittelt und mit den Sauerstoff- und Wasserdampfbarrieren der Hybridpolymerschichten korreliert. Ziel war es, ein tieferes Verständnis der für die Barrierewirkung maßgeblichen Faktoren zu ermöglichen, um damit die Barriereigenschaften von Hybridpolymeren weiter verbessern zu können.

Da Hybridpolymerschichten als Barrierschichten auch eine hohe Sperrwirkung gegenüber der Migration chemischer Komponenten (z. B. von Weichmachern in Polymere) bieten, wurden die für einen optimalen Migrationsschutz relevanten chemischen und strukturellen Eigenschaften am Beispiel einer Schutzbeschichtung auf PVC erarbeitet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe

4.1.0 Einleitung

Bei herkömmlichen Polymeren können durch die Materialkombination mit quellfähigen, modifizierten Schichtsilicaten deutliche Verbesserungen in den Gas- und Wasserdampf-Barriereigenschaften erzielt werden (siehe Kapitel 2). Beschichtungen auf Basis anorganisch-organischer Hybridpolymere bieten gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf bereits intrinsisch sehr gute Barriereigenschaften. Um diese Barrierewirkung noch weiter zu verbessern, wird in den folgenden Abschnitten das Einbringen von quellfähigen Schichtsilicaten als Barrierefüllstoff in Hybridpolymere untersucht.

Zunächst wurde die Kompatibilität kommerziell erhältlicher, modifizierter Schichtsilicate zu hybridpolymeren Barriereacken getestet. Danach wurden durch gezielte Modifizierung neue, an hybridpolymere Barriersysteme angepasste Schichtsilicate entwickelt und charakterisiert. Der Einfluss dieser Füllstoffe auf die Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungen wurde durch Messungen der Wasserdampf- und Sauerstoffdurchlässigkeiten dokumentiert und durch strukturelle Untersuchungen an den modifizierten Hybridpolymerschichten ergänzt.

4.1.1 Screening kommerzieller organophiler Schichtsilicate

In einem Screening wurden kommerziell erhältliche, mit Farben und Lacken kombinierbare Schichtsilicate getestet. Neben aktivierten natürlichen und synthetischen Bentoniten (Optigel™-Reihe, Südchemie AG) und nach der "Onium-Methode" modifizierten organophilen Schichtsilicaten (Tixogel™-Reihe, Südchemie AG) wurden auch durch die "Propf-Reaktion" silanisierte, organisch-modifizierte Schichtsilicate (Aktisil™-Reihe, Mineral Hoffmann AG) geprüft. Exemplarisch wurden diese Füllstoffe jeweils nach Herstellerempfehlung mit einem lösungsmittelbasierten Hybridpolymerlack (System 1) bzw. einem wasserbasierten Hybridpolymerlack (System 2) kombiniert und

auf Verträglichkeit geprüft. Die Zusammensetzung der Barrierelecke und die getesteten Materialkombinationen zeigt Tab. 4- 1. Weitere Angaben zu den kommerziellen Schichtsilicaten und zur Durchführung des Screenings finden sich im Kapitel 6 dieser Arbeit.

Hybridpolymerer Barriereleack	Komponenten [Anteil in mol. %]	Geprüfte Kombination (Modifiziertes Schichtsilicat)
System 1 (thermisch härtend) lösungsmittelbasiert	30 % TMOS 45 % GLYMO 10 % ASB-EAA-Komplex 10 % ASB-TEA-Komplex	Optigel SH, Optigel CK, Optigel WX, Tixogel VZ, Tixogel VP, Aktisil MM Aktisil EM
System 2 (thermisch härtend) wasserbasiert	35 % TMOS 45 % GLYMO 10 % ASB-TEA-Komplex 10 % ZNP-TEA-Komplex	Optigel SH, Optigel CK, Optigel WX, Tixogel VZ, Tixogel VP, Aktisil MM Aktisil EM

Tab. 4- 1: Screening kommerzieller organophiler Schichtsilicate: Übersicht über Lackformulierungen und getestete Materialkombinationen

Das Ergebnis dieses Screenings war, dass keines der geprüften Produkte eine ausreichende Kompatibilität und Verträglichkeit mit den getesteten Barriereleacksystemen aufwies: Die Füllstoffe zeigten schlechte Dispergierbarkeit, Agglomerationseffekte und ein schnelles Absetzen.

Aufgrund dieser Ergebnisse war es erforderlich, speziell modifizierte Schichtsilicate mit einer Kompatibilität zu bestehenden hybridpolymeren Barriereleackformulierungen zu entwickeln. Die Modifizierung wurde dabei ionisch nach der "Onium-Methode" durchgeführt (siehe Abschnitt 2.2.3.2). Die ionische Modifizierung wurde ausgewählt, weil sie gegenüber der „Propf-Reaktion“ einen höheren Modifizierungsgrad, eine einfachere Isolierung und eine erleichterte Redispergierung der modifizierten Schichtsilicate aufgrund der Aufweitung der Schichtabstände bietet.

4.1.2 Modifizierung von Montmorillonit

4.1.2.1 Montmorillonit SWy-2

Als Rohmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Modifizierungen wurde natürlicher Montmorillonit aus einer Lagerstätte in Wyoming (USA) ausgewählt. Dieser Montmorillonit trägt die Chargenbezeichnung SWy-2 und ist für ein natürliches Tonmineral besonders homogen. Montmorillonit SWy-2 wurde in der Literatur von van Olphen et. al. [52] bereits ausführlich charakterisiert. Eine Zusammenstellung der physikalisch-chemischen Daten findet sich im Abschnitt 6.1.1.

Das Kationen-Austauschvermögen von SWy-2 ist für ein natürliches Tonmineral mit 76,4 MEQ/100 g (überwiegend Natrium-Ionen) sehr hoch und begünstigt daher eine Modifizierung nach der „Onium-Methode“. SWy-2 weist weiterhin eine blättchenförmige Morphologie der einzelnen Silicatlamellen auf, was bei horizontaler Anordnung in einer Barrierschicht eine maximale Verlängerung der Diffusionswege erwarten lässt und diesen Montmorillonit speziell für Barriereanwendungen interessant macht. In der Literatur wird dieser Montmorillonit u. a. bei Pinnavaia et. al. [41] als Ausgangsmaterial für die Herstellung organophiler Schichtsilicate beschrieben.

4.1.2.2 Durchführung der Modifizierung von Montmorillonit SWy-2

Nach einem Vorreinigungsschritt zum Abtrennen natürlicher Verunreinigungen wie z. B. Quarz (siehe Abschnitt 6.4.1) wird eine Modifizierung von SWy-2 nach der „Onium-Methode“ durchgeführt. Hierzu wird das Schichtsilicat zunächst unter Scherkraft-Einwirkung im wässrigen Medium delaminiert und dann durch Zugabe eines Ammonium-funktionellen Modifizierungsreagenzes hydrophobiert. Die Umsetzung erfolgt dabei in Anlehnung an eine Vorschrift von Pinnavaia et. al. [41]. Die Durchführung wird ausführlich in Abschnitt 6.4.2 beschrieben.

Der Niederschlag wird abfiltriert und gereinigt. In Abhängigkeit von der Art der Modifizierung wird der Filterkuchen in situ weiterverarbeitet oder gefriergetrocknet.

Der allgemeine Syntheseweg ist als Schema in Abb. 4- 1 gezeigt.

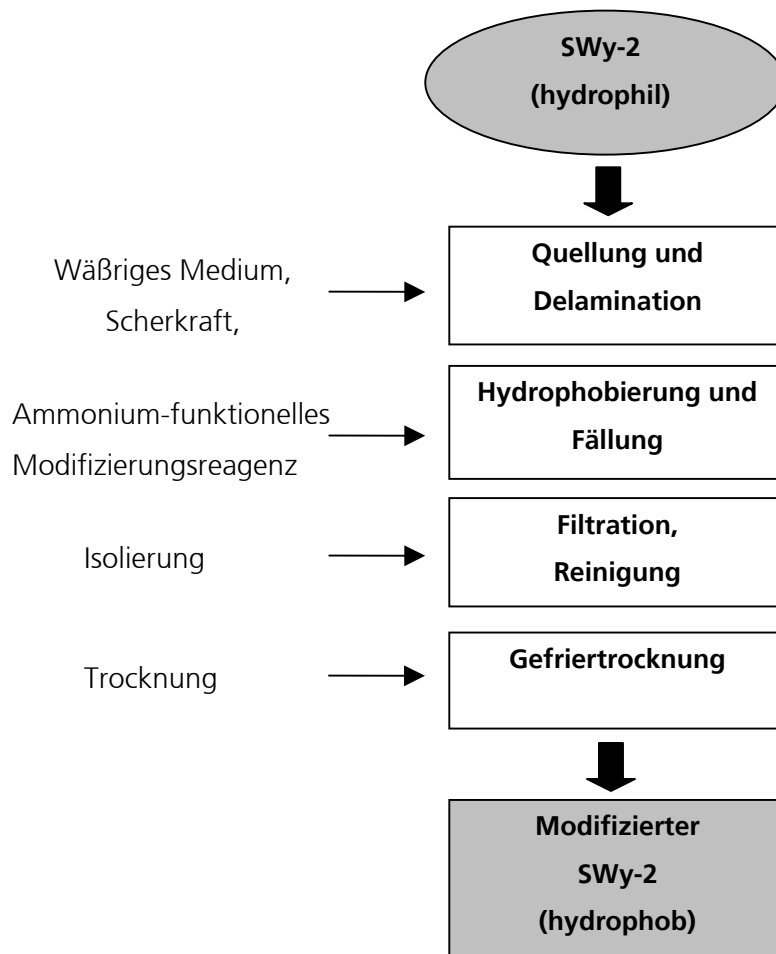


Abb. 4- 1: Herstellungsweg von organisch-modifiziertem SWy-2 nach der "Onium-Methode"

Über Modifizierungsreagenzien, die neben der Ammonium-Gruppe weitere funktionelle Gruppen tragen, kann der Montmorillonit funktionalisiert werden.

Eine Einteilung der modifizierten Montmorillonit-Varianten erfolgt nachfolgend über die durch das Modifizierungsreagenz eingebrachte Zusatzfunktionalität. Es wird dabei nach den drei Klassen A-MONT, B-MONT und C-MONT unterschieden (MONT = Abkürzung für Montmorillonit):

A-MONT: Organophiler Montmorillonit ohne weitere Funktionalität

B-MONT: Organophiler Montmorillonit mit zusätzlicher organischer Funktionalität

C-MONT: Organophiler Montmorillonit mit zusätzlichen Silanol-Gruppen

Bei den A-MONT-Varianten tragen die eingesetzten Modifizierungsreagenzien neben dem Ammonium-Ion keine weiteren funktionellen Gruppen.

Die B-MONT-Varianten werden mit ionischen Modifizierungsreagenzien dargestellt, die eine zusätzliche organische Funktionalität aufweisen. Über diese kann thermisch oder UV-induziert über Polymerisation eine Anbindung an das organische Netzwerk der Hybridpolymermatrix hergestellt werden.

Die C-MONT-Varianten können über die Alkoxysilyl-Gruppen des Modifizierungsreagenzes kovalent an das silicatische Netzwerk des Hybridpolymers anbinden.

Das Ziel bei der Darstellung der B-MONT- und C-MONT-Varianten war es, durch die Möglichkeit der kovalenten Anbindung an die Hybridpolymer-Matrix die Barrierewirkung weiter zu steigern.

Tabelle 4- 2 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit eingesetzten Modifizierungsreagenzien. Die Abkürzung setzt sich aus der oben eingeführten Klassenbezeichnung sowie einer fortlaufenden Nummer zusammen.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Modifizierungsvarianten von SWy-2-Montmorillonit werden nachfolgend mit der Abkürzung des verwendeten Modifizierungsreagenzes (siehe Tab. 4- 2) und dem Zusatz „-MONT“ abgekürzt (z. B. A1-MONT für einen mit Octadecyltrimethylammoniumchlorid modifizierten SWy-2).

4. Ergebnisse und Diskussion: Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe

Abkürzung	Name, Summenformel, MG	Strukturformel
A1	Octadecyltrimethylammoniumchlorid [C ₂₁ H ₄₆ N Cl: MG: 348,1]	
A2	Dodecyltrimethylammoniumchlorid [C ₁₅ H ₃₄ N Cl: MG: 263,9]	
B1	2-Trimethylammoniummethyl- methacrylatchlorid [C ₉ H ₁₈ NO ₂ Cl: MG: 207,7]	
B2	3-Trimethylammoniumpropyl- methacrylamidchlorid [C ₁₀ H ₂₁ N ₂ O Cl: MG: 220,7]	
B3	10-Undecenyltrimethylammonium- bromid [C ₁₄ H ₃₀ N Br: MG: 292,3]	
B4	12-Aminolaurylsäure * HCl [C ₁₂ H ₂₆ NO ₂ Cl: MG: 251,8]	
C1	3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethyl-amino)- propyltrimethoxysilan Hydrochlorid [C ₁₇ H ₃₁ N ₂ O ₃ Si: MG: 374,9]	
C2	N,N-Didecyl-N-Methyl-N-(3- trimethoxysilylpropyl)-ammonium- chlorid [C ₂₇ H ₆₀ NO ₃ Si Cl: MG: 510,3]	
C3	Octadecyldimethyl-(3-trimethoxy- silylpropyl)-ammonium-chlorid [C ₂₆ H ₅₈ NO ₃ Si Cl: MG: 496,3]	
C4	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethyl- 3-(trimethoxysilyl)-propyl-ammonium- chlorid [C ₉ H ₂₄ NO ₃ Si Cl: MG: 257,8]	

Tab. 4- 2: Übersicht über die zur Modifizierung von SWy-2 verwendeten Reagenzien

4.1.3 Charakterisierung von modifiziertem Montmorillonit SWy-2

Mittels unterschiedlicher analytischer Methoden wurde die Modifizierung von SWy-2 qualitativ und quantitativ beurteilt. Eine Beschreibung der eingesetzten Charakterisierungsmethoden findet sich im Abschnitt 7 dieser Arbeit. Nachfolgend werden exemplarisch einzelne Ergebnisse der Charakterisierungen dargestellt und erläutert. Weitere Messergebnisse finden sich im Anhang zu dieser Arbeit.

4.1.3.1 Qualitativer Nachweis der Modifizierung

Schichtsilicate werden durch die Modifizierung nach der „Onium-Methode“ hydrophobiert. Diese Hydrophobierung führt zu einer deutlichen Änderung im Lösungs- und Dispergierverhalten. Abbildung 4- 2 demonstriert diesen Unterschied am Beispiel von SWy-2 und A1-MONT, die beide in Wasser bzw. Iso-Propanol dispergiert wurden.

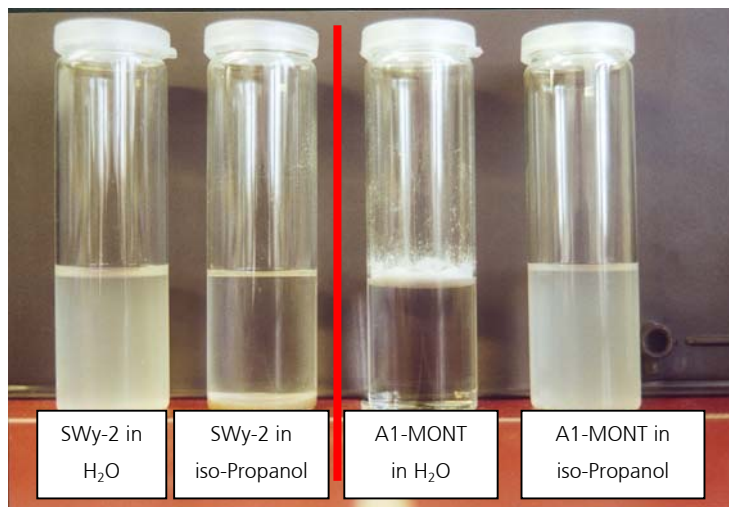


Abb. 4- 2: Dispergierverhalten von unmodifiziertem und modifiziertem SWy-2 in Wasser und iso-Propanol (Dispersionen mit jeweils 2 Gew. % Schichtsilicat nach 30 min. Standzeit)

Unmodifizierter SWy-2 ist in Wasser dispergierbar. Im mäßig polaren iso-Propanol setzt er sich schnell ab. A1-MONT wird durch die Modifizierung kompatibel zu iso-Propanol, aber inkompatibel zu Wasser.

Eine schnelle und einfache qualitative Charakterisierung eines modifizierten Montmorillonites ist durch Drift-Spektroskopie möglich. Abbildung 4- 3 zeigt zunächst das Drift-Spektrum von unmodifiziertem SWy-2 mit den für diesen Montmorillonit charakteristischen Banden.

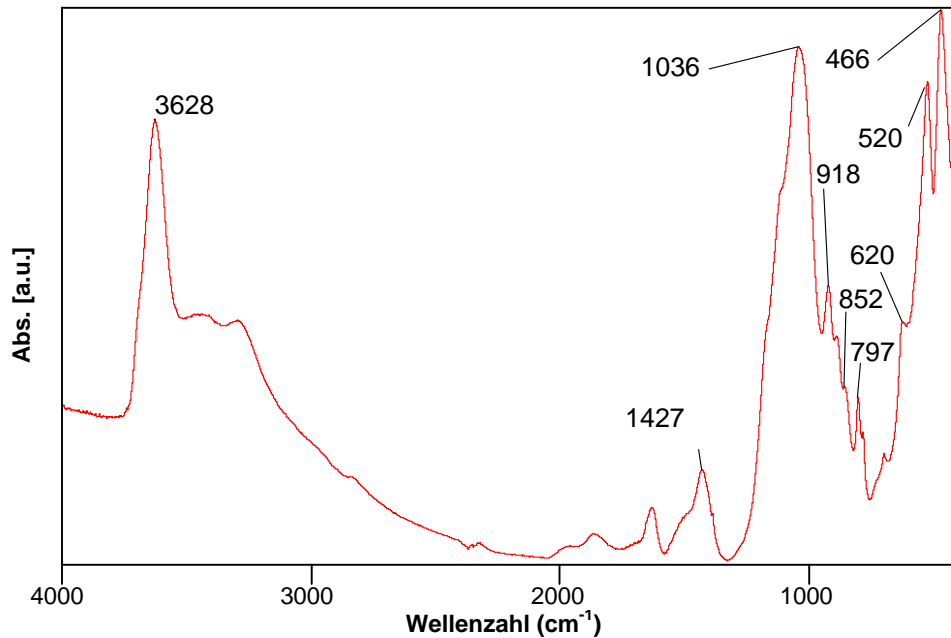


Abb. 4- 3: Drift-Spektrum von SWy-2, KBr-Verreibung

Die Bande bei 1427 cm^{-1} zeigt Restspuren von Carbonat an. Die für Montmorillonite typische scharfe Bande im Bereich von ca. 3630 cm^{-1} ist Si-OH-Streckschwingungen zuzuordnen. Weiterhin charakteristisch für Montmorillonit sind Banden bei 1036 cm^{-1} (Si-O) sowie um ca. $915, 850, 796, 620, 520$ und 467 cm^{-1} [44]. Die Schulter bei 885 cm^{-1} resultiert aus der Substitution von Al^{3+} durch Fe^{3+} in Oktaederpositionen.

Bei den modifizierten Montmorillonit-Varianten treten im Drift-Spektrum weitere Banden auf, die für das jeweilige Modifizierungsreagenz charakteristisch sind. Es kommt hierbei zu einer Überlagerung der Schwingungsbanden vom SWy-2 (siehe Abb. 4- 3) und den Signalen des Modifizierungsreagenzes. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen exemplarisch die Drift-Spektren von zwei unterschiedlich modifizierten SWy-2-Varianten. Das Transmissionsspektrum des jeweiligen Modifizierungsreagenzes und das Drift-Spektrum von unmodifiziertem SWy-2 wurden als Vergleichsmöglichkeit für die Bandenlage in die jeweilige Abbildung projiziert. Die Zuordnung der IR-Schwingungsbanden wurde nachfolgend, wenn nicht anders angegeben, nach [53]

vorgenommen. Die Doppelpfeile in den Abbildungen weisen auf die Schwingungsbanden hin, die für die Interpretation der Spektren herangezogen wurden.

Abbildung 4- 4 verdeutlicht, dass bei der Variante A1-MONT zu den Signallagen des SWy-2 Banden der Octadecyltrimethylammonium-Verbindung hinzukommen. Charakteristisch und dem Modifizierungsreagenz eindeutig zuzuordnen sind die ausgeprägten Alkylschwingungen bei 2850, 2918 und 3016 cm^{-1} sowie die C-H-Deformationschwingungen bei 1477 cm^{-1} .

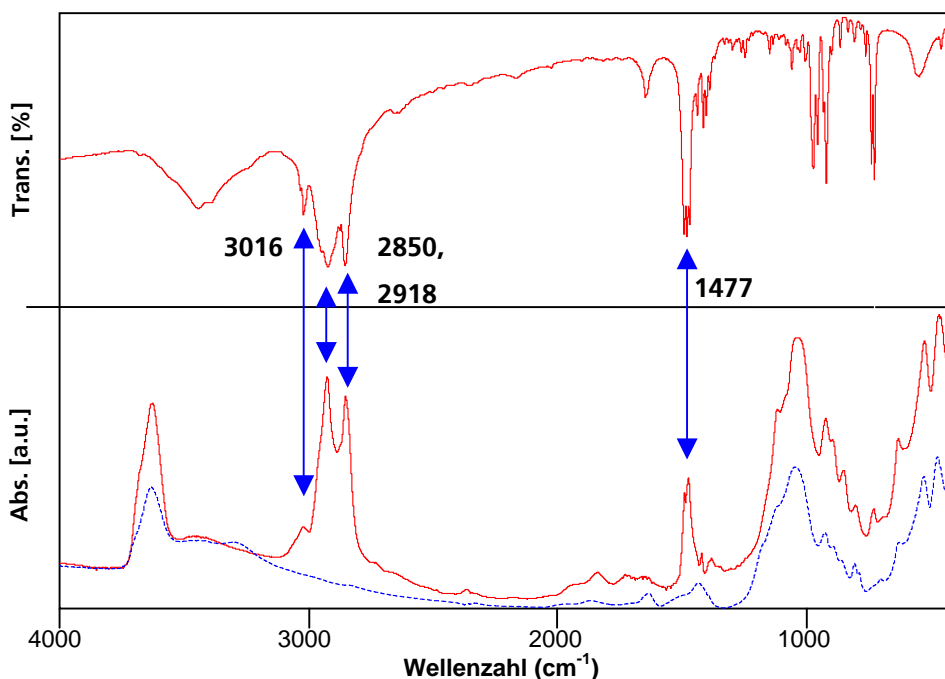


Abb. 4- 4: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz A1, NaCl-Platte, untere Bildhälfte: Drift-Spektren von A1-MONT und SWy-2 (gestrichelt), KBr-Verreibung

Der zur Aufklärung der jeweiligen Modifizierungsvariante prinzipiell geeignete Wellenzahlbereich im Drift-Spektrum, bei dem keine oder nur geringe Störungen durch die Schwingungsbanden von SWy-2 auftreten, liegt im Bereich von ca. 1200 bis etwa 3100 cm^{-1} . Dies bedeutet, dass zahlreiche charakteristische Schwingungen von funktionellen Gruppen, die außerhalb dieses Bereiches liegen, nicht eindeutig zu identifizieren sind und daher häufig nicht zur Charakterisierung des eingesetzten Modifizierungsreagenzes herangezogen werden können. Im Bereich oberhalb von etwa 3100 cm^{-1} betrifft dies z. B. typische Wasserstoff-Brücken-Schwingungen von Carbonsäuren (ca. 3200 bis 3600 cm^{-1}), im Fingerprint-Bereich unterhalb von 1200 cm^{-1}

liegen z. B. die C-O-Valenzschwingungen von Ethern (ca. 1070 bis 1150 cm^{-1}) oder die Si-O-Valenzschwingungen von Alkoxysilanen (ca. 800 bis 1200 cm^{-1} [54]).

Die sich daraus ergebende Schwierigkeit bei der eindeutigen Identifizierung modifizierten SWy-2-Varianten wird in Abb. 4- 5 dokumentiert, die das Drift-Spektrum von C3-MONT zeigt.

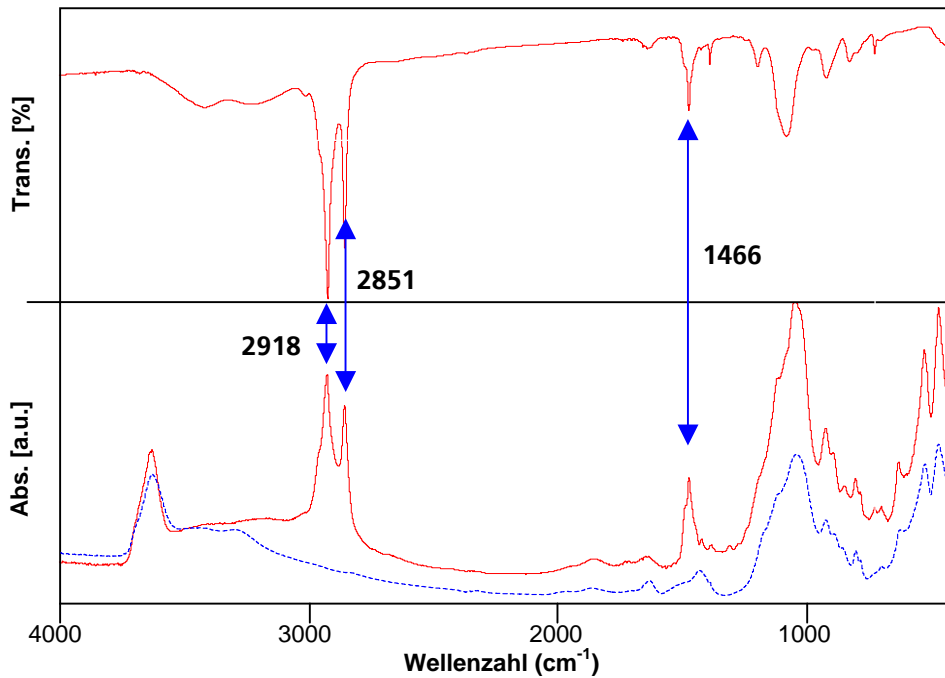


Abb. 4- 5: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz C3, NaCl-Platte, untere Bildhälfte: Drift-Spektren von C3-MONT und SWy-2 (gestrichelt), KBr-Verreibung

Die interpretierbaren Banden finden sich wieder im Bereich der ausgeprägten Alkylschwingungen bei 2851 und 2918 cm^{-1} sowie bei den Deformationsschwingungen von C-H bei 1466 cm^{-1} . Die eigentlich für das Modifizierungsreagenz charakteristische Si-O-Valenzschwingung bei 1077 cm^{-1} wird durch die Schwingungen des Silicatgerüsts des Montmorillonites vollständig überdeckt. Eine Unterscheidung zwischen den Modifizierungsvarianten A1-MONT (Abb. 4- 4) und C3-MONT (Abb. 4- 5) ist hier daher nur anhand der Schwingung bei 3016 cm^{-1} vornehmbar.

Als schnelle und einfache Methode zur qualitativen Bestimmung des Modifizierungserfolgs ist die Drift-Spektroskopie daher geeignet, eine exakte analytische Bestimmung einer unbekannt Modifizierungsvariante von SWy-2 ist jedoch nur in den Fällen möglich, bei denen durch eindeutige Bandenzuordnungen das verwendete Modifizierungsreagenz zweifelsfrei identifiziert werden kann.

4.1.3.2 Ermittlung des Modifizierungsgrades

Quantitative Ergebnisse zum Modifizierungsgrad können durch CHN-Untersuchungen gewonnen werden. Tabelle 4- 3 zeigt die Ergebnisse der CHN-Bestimmungen bei Montmorillonit SWy-2 und den modifizierten Varianten:

Probe	C-Gehalt (Masse %)	H-Gehalt (Masse %)	N-Gehalt (Masse %)	C/N-Gehalt (Masse %)*	C/N-Gehalt (Masse %) Korrigiert**
SWy-2	0,3 %	1,2 %	0,1 %	0,4 %	-
A1-MONT	19,7 %	4,1 %	1,1 %	20,8 %	20,4 %
A2-MONT	11,8 %	2,8 %	0,9 %	12,7 %	12,3 %
B1-MONT	7,8 %	2,2 %	1,1 %	8,9 %	8,5 %
B2-MONT	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
B3-MONT	10,9 %	2,5 %	1,0 %	11,9 %	11,5 %
B4-MONT	12,5 %	2,8 %	1,2 %	13,7 %	13,3 %
C1-MONT	13,7 %	2,5 %	1,9 %	15,6 %	15,2 %
C2-MONT	27,7 %	5,2 %	1,4 %	29,1 %	28,7 %
C3-MONT	21,3 %	4,2 %	1,1 %	26,6 %	26,2 %
C4-MONT	5,4 %	1,9 %	0,9 %	8,2 %	7,8 %

*Summe aus C- und N-Gehalt **C- und N-Gehalt korrigiert um 0,4% CN Ausgangsgehalt in SWy-2

Tab. 4- 3: CHN-Bestimmungen an SWy-2 und modifizierten Montmorillonit-Varianten

Unmodifizierter SWy-2 zeigt einen Restgehalt von 0,3 Masse-% Kohlenstoff. Dieser Anteil kann von natürlichen Verunreinigungen (z. B. Huminstoffe) oder Carbonaten stammen, die im Montmorillonit enthalten sind [44]. Der Gehalt von 1,2 Masse-% an Wasserstoffatomen ist vor allem auf Wassereinlagerungen und auf Hydroxyl-Gruppen des Schichtsilicates zurückzuführen. Da pH-Wert-Änderungen bei der Modifizierung und das im Zuge der Gefriertrocknung mögliche Entfernen des eingelagerten Wassers beim Wasserstoffgehalt zu deutlichen Veränderungen führen können, ist es sinnvoll, bei der Diskussion der CHN-Ergebnisse nur auf die Veränderungen beim Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt zu fokussieren. Veränderungen beim Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteil sind eindeutiger der Modifizierungsreaktion und dem verwendeten Reagenz zuzuschreiben.

Wie in Abschnitt 4.1.2.1 erläutert wird, beträgt die mittlere Ionen-Austauschkapazität von SWy-2 76,4 MEQ/100 g, d. h. für einen vollständigen Ionen-Austausch werden pro 100 g SWy-2 im Schnitt 76,4 mmol Modifizierungsreagenz benötigt.

Aus dieser Angabe lässt sich für jede Modifizierungsvariante ein Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt berechnen, den die Probe unter idealisierten Bedingungen bei einem vollständigen Ionen-Austausch aufweisen sollte. Die für den idealisierten Fall zugrunde gelegten Annahmen sind nachfolgend aufgelistet:

- Es werden pro 100 g SWy-2 76,4 MEQ Natrium-Ionen gegen das Modifizierungsreagenz getauscht.
- Es erfolgt keine Adsorption des Modifizierungsreagenzes.
- Die Reinheit des Modifizierungsreagenzes ist 100 %.
- Es erfolgen bei den Modifizierungsreagenzien C1-C4 keine Hydrolyse- oder Kondensationsreaktionen.
- Die Probe enthält nur ionisch-gebundenes Modifizierungsreagenz.

Tabelle 4- 4 stellt die berechneten Werte für den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt den experimentell bestimmten Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteilen gegenüber. Die Erläuterung zur Berechnung der theoretischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Anteile findet sich im Anhang dieser Arbeit.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass in allen Fällen Abweichungen zwischen dem berechneten und dem experimentell bestimmten Wert auftreten. Die größte Differenz gegenüber der Berechnung findet sich bei C2-MONT, das bei der experimentellen Bestimmung einen um über fünf Gewichtsprozent höheren Anteil an Kohlenstoff und Stickstoff aufweist. Gleiches gilt für C4-MONT, das etwa sechs Gewichtsprozent weniger Kohlenstoff- und Stickstoff enthält, als nach der Berechnung zu erwarten ist. Aber auch die übrigen modifizierten Schichtsilicate weichen von den berechneten Werten ab:

Insgesamt wird bei vier Varianten eine Abweichung zu einem höheren Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt festgestellt, die übrigen sechs Varianten liegen unter dem theoretischen Wert.

Probe	C und N-Anteil [Masse-%] berechnet*	C und N-Anteil [Masse-%] experimentell mit Korrektur **
A1-MONT	16,7 %	20,4 %
A2-MONT	12,8 %	12,3 %
B1-MONT	10,6 %	8,5 %
B2-MONT	11,2 %	k. A.
B3-MONT	12,2 %	11,5 %
B4-MONT	12,7 %	13,3 %
C1-MONT	19,0 %	15,2 %
C2-MONT	23,6 %	28,7 %
C3-MONT	23,1 %	26,2 %
C4-MONT	13,2 %	7,8 %

* Berechnung siehe Anhang ** Korrektur um 0,4 % C- und N-Ausgangsgelalt in SWy-2

Tab. 4- 4: Berechnete und experimentell bestimmte C- und N-Anteile bei modifiziertem SWy-2

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse muss berücksichtigt werden, dass bei der Berechnung des theoretischen Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehaltes von idealisierten Bedingungen ausgegangen wurde. In der Praxis tritt neben einer rein ionischen Anbindung auch physikalische Adsorption auf: So ist eine Intercalation des Modifizierungsreagenzes in die Schichtzwischenräume möglich [44]. Zusätzlich zum ionisch fixierten Anteil des Modifizierungsreagenzes trägt bei der experimentellen Messung auch der Anteil adsorbierter Moleküle zum Ergebnis bei. Durch unzureichende Reinigung bei der Isolierung des modifizierten Montmorillonites, wie z. B. nicht ausreichendes Auswaschen, kann sich auch überschüssiges Modifizierungsreagenz in der Probe anreichern. Auch die bei der Trocknung nicht vollständig entfernten organischen Restlösemittel können zu einem erhöhten Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt beitragen.

Liegen die Messwerte für Kohlenstoff- und Stickstoff unter den berechneten Werten, so deutet dies hingegen auf eine unvollständige Umsetzung des Montmorillonites mit dem Modifizierungsreagenz hin. Dies kann dann auftreten, wenn aufgrund von sterischen Hinderungen sperrige Liganden einen vollständigen Ionen-Austausch verhindern. Weiterhin ist möglich, dass bereits ein nur teilweiser Ionen-Austausch zu einer vollständigen Hydrophobierung des Montmorillonites führt. Dieser teilweise modifizierte

Montmorillonit fällt dann aus der wässrigen Stammlösung aus und eine vollständige Umsetzung wird verhindert.

Die Varianten C1-MONT und C4-MONT zeigen gegenüber der Berechnung einen um 3,8 Masse-% bzw. 5,4 Masse-% geringeren Kohlenstoff- und Stickstoff-Gehalt. Bei den alkoxysilylfunktionellen Modifizierungsreagenzien kann eine teilweise oder vollständige Hydrolyse zu einer Abspaltung von Methanol führen, das während der Trocknung entfernt wird. Dies resultiert bei der experimentellen Bestimmung dann in einem geringeren Kohlenstoff-Anteil als berechnet.

Für eine Fehlerbetrachtung ist es sinnvoll, aus den experimentell bestimmten Werten für den Kohlenstoff- und Stickstoffanteil die Atomverhältnisse von Stickstoff und Kohlenstoff zu berechnen und mit der Summenformel des Modifizierungsreagenzes zu vergleichen. Die Ergebnisse werden in Tab. 4- 5 dargestellt. Die Erläuterungen zur Berechnung finden sich im Anhang dieser Arbeit

Probe	Atomverhältnis C zu N beim Modifizierungsreagenz (aus Summenformel)		Atomverhältnis C zu N beim modifizierten SWy-2 (experimentell)	
A1-MONT	21	1	22,6*	1,0*
A2-MONT	15	1	16,8*	1,0*
B1-MONT	9	1	8,7*	1,0*
B2-MONT	10	2	k. A.	k. A.
B3-MONT	14	1	13,7*	1,0*
B4-MONT	12	1	12,9*	1,0*
C1-MONT	17	2	17,4**	2,0**
C2-MONT	27	1	24,6*	1,0*
C3-MONT	26	1	24,5*	1,0*
C4-MONT	9	1	7,4*	1,0*

*Normierung auf N = 1 **Normierung auf N = 2

Tab. 4- 5: C/N-Verhältnisse nach Summenformel und nach CHN-Messung (zur Berechnung siehe Abschnitt A3 im Anhang I dieser Arbeit)

Tabelle 4- 5 zeigt, dass bei den Proben B1-MONT, B3-MONT und C1-MONT gute Übereinstimmungen mit der Summenformel der jeweiligen Modifizierungsreagenzien auftreten, d. h. hier kann von einer modifizierten Probe ausgegangen werden, die im Wesentlichen nur das Modifizierungsreagenz enthält.

Die erhöhten Kohlenstoff-Anteile bei A1-MONT, A2-MONT und B4-MONT deuten hingegen darauf hin, dass neben dem Modifizierungsreagenz noch weitere organische Komponenten im Schichtsilicat vorliegen, die wahrscheinlich adsorbiert wurden.

Die im Vergleich zur Summenformel des Modifizierungsreagenzes geringeren Kohlenstoffanteile bei den Varianten C2-, C3- und C4-MONT geben einen Hinweis auf eine teilweise Hydrolyse der eingesetzten Alkoxysilyl-Modifizierungsreagenzien.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die CHN-Analyse als Methode zur Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung modifizierter Schichtsilicate und damit zur Qualitätskontrolle prinzipiell geeignet ist. Eine genaue Ableitung der tatsächlichen Verhältnisse im modifizierten Schichtsilicat, d. h. der Anteil ionisch gebundener organischer Moleküle im Verhältnis zu Adsorptionsanteilen und Fremdmolekülen ist aber nur eingeschränkt möglich.

Hilfreich könnte die CHN-Analyse bei der Abschätzung des Hydrolysegrades von alkoxy-silylfunktionellen modifizierten Schichtsilicaten sein. Andere Methoden, wie ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie versagen hier aufgrund der im Vergleich zum Silicatgerüst des Montmorillonites verschwindend kleinen Anzahl detektierbarer SiO-Gruppen des Modifizierungsreagenzes.

4.1.3.3 Bestimmung der Schichtaufweitung

Durch den Austausch der sich zwischen den Schichten befindlichen Alkali- und Erdalkalitionen gegen größere Organo-Kationen kann der Abstand der Silicatlamellen bei den Schichtsilicaten aufgeweitet werden. Der Grad der Aufweitung lässt sich bei Tonmineralien direkt durch XRD-Untersuchungen bestimmen [55, 56].

Nach Bragg ergibt sich hierbei aus dem ersten Basisreflex ($n=1$) direkt der Netzebenenabstand d (siehe Gleichung 5.1):

Gleichung 5.1:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \Rightarrow d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \sin \theta}$$

$$n = 1, \lambda = 1.581 \text{ Cu}, \theta = \text{Winkel}$$

Abbildung 4- 6 stellt eine Auswahl von Diffraktogrammen verschieden modifizierter Schichtsilicate mit Angabe der Schichtaufweitung dar.

In Abhängigkeit vom verwendeten Modifizierungsreagenz kommt es zu einer Verschiebung des Basisreflexes hin zu einem kleineren Winkel, was einer Aufweitung der Schichtabstände entspricht.

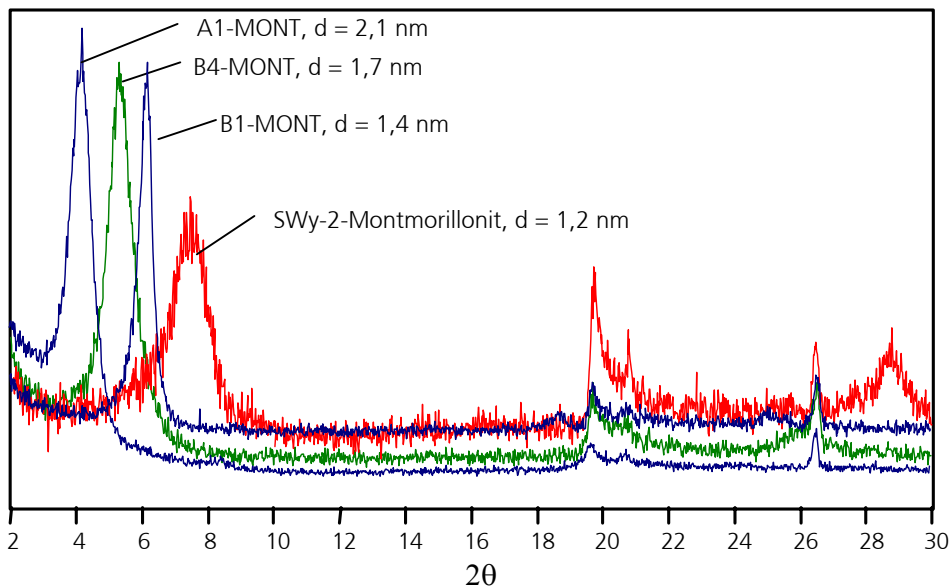


Abb. 4- 6: XRD-Messungen an unmodifiziertem und modifizierten SWy-2

Tendenziell zeigen die längerkettigen Modifizierungsreagenzien erwartungsgemäß eine stärkere Zunahme des Schichtabstandes. Tabelle 4- 6 gibt eine Übersicht über die aus XRD-Untersuchungen ermittelten Schichtaufweitungen.

Probe	d	Probe	d	Probe	d
SWy2:	1,2 nm	B1-MONT:	1,4 nm	C1-MONT:	1,6 nm
A1-MONT:	2,1 nm	B2-MONT:	1,4 nm	C2-MONT:	2,7 nm
A2-MONT:	1,6 nm	B3-MONT:	1,5 nm	C3-MONT:	2,3 nm
		B4-MONT:	1,7 nm	C4-MONT:	1,4 nm

Tab. 4- 6: Schichtabstände d bei SWy-2 (modifiziert u. unmodifiziert) aus XRD-Messungen

Tabelle 4- 6 demonstriert, dass die Modifizierung von SWy-2 bei allen untersuchten Modifizierungsvarianten zu einer Aufweitung des Schichtabstandes führt. Ursächlich für den Grad der Schichtaufweitung könnten Faktoren, wie z. B. die Größe des Modifizierungsreagenzes oder die räumliche Anordnung der längsten Seitenketten sein.

Abbildung 4- 7 gibt eine Korrelation zwischen der Aufweitung des Schichtabstandes in Nanometern und der Atomanzahl in der längsten Ligandenkette des jeweiligen Modifizierungsreagenzes wieder. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden nur strukturell ähnliche Modifizierungsreagenzien des Typs $(Me_3N-L)^+$, d. h. A1, A2, B1, B2 und B3 herangezogen. Nicht berücksichtigt sind die unterschiedlichen Bindungslängen und Bindungstypen zwischen den Kohlenstoff-Atomen bzw. den Kohlenstoff- und den Hetero-Atomen.

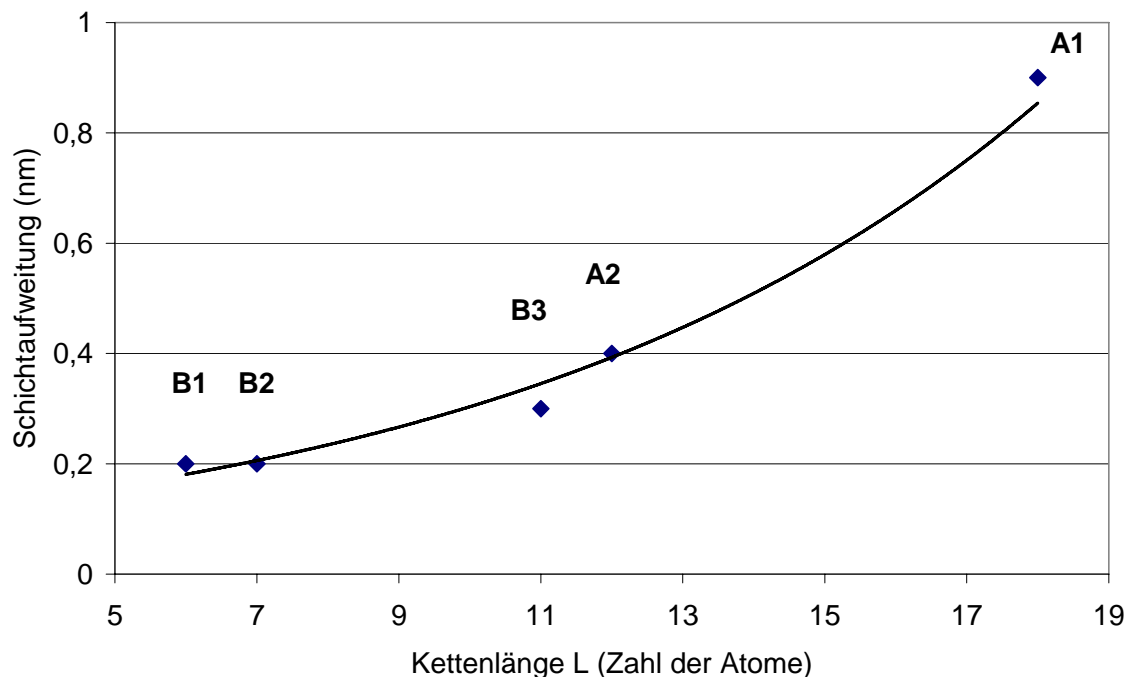


Abb. 4- 7: Korrelation von Kettenlänge (Zahl der Atome) und Schichtaufweitung in nm bei Me_3N-L -modifiziertem SWy-2 über exponentielle Regression

Trotz starker Vereinfachung bestätigt die Korrelation einen Zusammenhang zwischen maximaler Kettenlänge des Modifizierungsreagenzes und beobachteter Schichtaufweitung. Bei den Liganden A1, A2 und B3, die eine lange unverzweigte Seitenkette aufweisen, findet sich sogar ein fast linearer Zusammenhang. Dies könnte ein Beleg dafür sein, dass sich die längste Ligandenkette bei allen drei Modifizierungsreagenzien von den Schichtsilicatlamellen weg in den Raum orientiert und so die Schichtabstände aufweitet. Bei einer Ausrichtung parallel zu den Silicatlamellen wäre keine unmittelbare Abhängigkeit zwischen Kettenlänge und Schichtaufweitung zu erwarten. Bei den modifizierten Montmorilloniten der A-Gruppe korreliert bei A1-MONT und A2-MONT die Größe der Aufweitung des Schichtabstandes

mit der Länge der Molekülkette: A1 mit einer C18-Kette resultiert in 2,1 nm Aufweitung, A2 mit einer C12-Kette in einer Aufweitung um 1,6 nm.

Die modifizierten Montmorillonite der B-Gruppe folgen ebenfalls einer Korrelation zwischen Kettenlänge und Schichtaufweitung: B4 bewirkt mit einer C11-Kette und der Carboxylat-Gruppe eine Aufweitung auf 1,7 nm. Die kurzkettigen B1 und B2 zeigen nur eine Aufweitung auf 1,4 nm. Die C11-Kette von B3 führt zu 1,5 nm Schichtaufweitung. Ein Effekt der polaren Gruppen bei B1, B2 und B4, welche aufgrund von Wechselwirkungen die Ausrichtung der Molekülketten und damit die Schichtabstände beeinflussen könnten, kann nicht nachgewiesen werden.

Bei der C-Gruppe weisen C1-MONT ($d=1,6$ nm), C3-MONT ($d=2,3$ nm) und C4-MONT ($d=1,4$ nm) Schichtaufweitungen auf, die durch die Molekülgröße und die längste Ligandenkette am Stickstoff erklärbar sind.

Bei C2-MONT tritt mit einer Aufweitung auf 2,7 nm die von allen untersuchten Proben größte Zunahme des Schichtabstandes auf. Dieser sehr hohe Wert erscheint auch durch sterische Hinderungen (zwei C10-Liganden am zentralen Stickstoff-Atom) nicht erklärbar. Da die CHN-Analysen bei C2-MONT auf einen hohen Hydrolysegrad hindeuten, könnten hier Kondensationsreaktionen mit weiteren C2-Molekülen eingetreten sein. Die hierbei entstandenen Vernetzungsprodukte wären eine Erklärung für die extreme Aufweitung der Schichtabstände.

Die XRD-Untersuchungen machen deutlich, dass bei allen Proben durch die Modifizierung eine Schichtaufweitung des Montmorillonites erzielt wird. Es ist weiterhin festzustellen, dass Modifizierungsreagenzien mit langkettigen Substituenten zu großen Schichtaufweitungen führen, während kurzkettige Modifizierungsreagenzien nur geringe Schichtaufweitungen liefern. Ein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein polarer Gruppen im Modifizierungsreagenz und der gemessenen Schichtaufweitung konnte nicht festgestellt werden.

4.1.3.4 Messung der Skelett-Dichte

Die Vergrößerung der Schichtabstände durch die Modifizierung verringert die Packdichte der kristallinen Silicatlamellen, was in einer Abnahme der Skelett-Dichte resultiert. Exemplarisch wurde dies durch die Durchführung von Dichte-Messungen mittels Helium-Pyknometrie an C3-MONT und unmodifiziertem Montmorillonit bestätigt (Tab. 4- 7).

Probe	Skelett-Dichte [g/cm ³]
SWy-2-Montmorillonit	2,595 +/- 0,022
C3-MONT	1,719 +/- 0,010

Tab. 4- 7: Bestimmung der Skelett-Dichten von SWy-2 und C3-MONT durch Helium-Pyknometrie

Durch die Modifizierung hat die Skelett-Dichte von C3-MONT gegenüber unmodifiziertem SWy-2 um ein Drittel abgenommen.

4.1.3.5 Weitere Charakterisierungen

Neben Änderungen der Skelettdichte bewirkt die Modifizierung und Schichtaufweitung auch eine Vergrößerung der spezifischen äußeren Oberfläche. Dies kann durch Gas-Adsorptionsmessungen nachgewiesen werden, da durch die Aufweitung ein leichteres Eindringen von Gas-Molekülen zwischen die einzelnen Silicatlamellen ermöglicht wird. Tabelle 4- 8 zeigt exemplarisch die Veränderung der spezifischen Oberfläche am Beispiel von C3-MONT und unmodifiziertem Montmorillonit (Bestimmung durch N₂-Adsorptionsmessung nach BET). Weiterhin wird auch ein theoretischer Wert für den durchschnittlichen Porendurchmesser angegeben.

Probe	Spezifische Oberfläche (BET)	Ø Porendurchmesser (4V/A)
SWy-2	31,2968 m ² /g*	5,2985 nm
C3-MONT	60,7341 m ² /g	18,9254 nm

*Lit. [52] 31,82 +/- 0,22 m²/g

Tab. 4- 8: Spezifische äußere Oberfläche und durchschnittlicher Porendurchmesser nach BET

Man erkennt, dass die berechnete spezifische Oberfläche durch die Modifizierung fast verdoppelt wird. Gas-Adsorptionsmessungen an Schichtsilicaten erfassen nämlich auch die Öffnungen der Schichtzwischenräume in den Randbereichen der Schichtsilicat-Stapel. Stickstoff-Moleküle können so bis zu einem gewissen Grad in die Schichtzwischenräume vordringen. Bei einer Schichtaufweitung durch Modifizierung tritt dieser Effekt stärker auf, da die Abstände der Silicatlamellen (und damit auch die Zutrittsstellen) größer werden. Der Schichtzwischenraum wirkt hierbei wie eine Mikropore. Die nach dem BET-Verfahren bestimmte spezifische Oberfläche ist daher physikalisch nicht real, kann aber zum qualitativen Vergleich im Hinblick auf die Schichtaufweitung herangezogen werden [57].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei weitere, bei Partikeluntersuchungen häufig verwendete Methoden auf ihre Eignung für Messungen an modifizierten Montmorilloniten getestet:

- Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) zur Bestimmung der Partikelgröße
- Zeta-Potenzial-Messungen zur Bestimmung des Belegungsgrades.

PCS konnte aufgrund der multimodalen Verteilung und dem extremen Abweichen der Morphologie der Silicatlamellen von der sphärischen Idealform trotz Anpassung der Rechenmodelle an stäbchenförmige Moleküle [58] keine sinnvollen Ergebnisse liefern.

Zeta-Potenzial-Messungen, wie sie häufig zur Charakterisierung und zur Bestimmung des Belegungsgrades oberflächenmodifizierter SiO_2 -Partikel durchgeführt werden, kommt bei Schichtsilicat-Dispersionen generell nur eine untergeordnete Bedeutung zu: Aufgrund der Fähigkeit zur Heterokoagulation zwischen positiven Kanten und negativen Flächen treten bei dispergierten Schichtsilicaten bereits bei Vorhandensein sehr geringer Ionen-Konzentrationen starke Abweichungen von der DLVO-Theorie auf [44]. Da die Zeta-Potenzialmessung aber einen leitfähigen "Ionen-Background" benötigt, der in der Regel durch Kaliumchlorid-Lösung eingestellt wird, führt diese Ionen-Zugabe zu einer Wechselwirkung mit der Schichtsilicat-Dispersion und damit zu einer Beeinflussung der Messung.

4.1.3.6 Zusammenfassung der Charakterisierungsmethoden

Ein qualitativer Nachweis für eine erfolgte Modifizierung bei Schichtsilicaten ist durch Drift-Spektroskopie möglich. Mit dieser Methode kann das Vorhandensein des Modifizierungsreagenzes nachgewiesen werden. Aufgrund einer Überlagerung durch Schwingungsbanden des Montmorillonites wird eine exakte Identifizierung des Modifizierungsreagenzes allerdings erschwert.

Quantitative Charakterisierungen der modifizierten Schichtsilicate sind durch CHN-Analyse und XRD-Untersuchung möglich:

CHN-Analysen erlauben dabei Aussagen über die organischen Anteile im modifizierten Schichtsilicat. XRD-Untersuchungen liefern über die Lage des ersten Basisreflexes die durch die Modifizierung bewirkte Schichtaufweitung

Durch Bestimmung der Skelettdichte mittels Helium-Pyknometrie und durch Gas-Adsorptionsmessungen zur Messung der spezifischen Oberfläche können weitere Materialeigenschaften bestimmt werden.

Häufig in der Partikelforschung eingesetzte Methoden wie Zeta-Potenzialmessung oder Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) sind zur Charakterisierung von modifizierten Schichtsilicaten hingegen ungeeignet.

4.1.4 Modifizierter Montmorillonit SWy-2 und Hybridpolymere

Die in den vorangegangenen Abschnitten modifizierten und charakterisierten Schichtsilicate werden nachfolgend auf die Kompatibilität mit hybridpolymeren Barriereelacken geprüft. Die kompatiblen Systeme werden auf Kunststoffolie beschichtet und ausgehärtet. Durch die Bestimmung der Barriereigenschaften wird der Einfluss des Füllstoffanteils und der Art der Füllstoffmodifizierung auf die Barrierewirkung untersucht. Durch strukturelle Untersuchungen wird weiterhin geklärt, inwieweit die Vernetzungsdichte der Hybridpolymere durch die Zugabe von modifizierten Schichtsilicaten beeinflusst wird. Abschließend wird auf eine Beeinträchtigung der optischen Transparenz der Barrierschichten durch die Füllstoffe geprüft.

4.1.4.1 Kompatibilität zu Barriereelacken

Unter Berücksichtigung der durch das Modifizierungsreagenz zusätzlich eingebrachten Funktionalität wurden die modifizierten Varianten des SWy-2 auf ihre Eignung als Füllstoff für thermisch bzw. strahlenhärtende hybridpolymere Barriereelacke getestet.

Die Varianten der A-MONT-Reihe wurden dabei sowohl in Kombination mit thermisch als auch mit strahlenhärtenden Hybridpolymeren geprüft. Die Vinyl- bzw. Acrylat-funktionalisierten B-MONT-Varianten wurden im Hinblick auf eine mögliche kovalente Anbindung nur mit strahlenhärtenden Barriereelacken getestet. Die alkoxysilylfunktionellen Varianten C2-, C3- und C4-MONT wurden mit thermisch härtenden Hybridpolymeren kombiniert.

Da neben der Alkoxysilyl-Gruppe bei C1-MONT auch eine Vinyl-Funktionalität vorhanden ist, wurde diese Variante sowohl mit thermischen als auch mit strahlenhärtenden Hybridpolymeren getestet.

Tabelle 4- 9 zeigt die Formulierungen der getesteten Barriereelacke (System 1 bis System 5) und die Ergebnisse der Kompatibilitätsprüfung. Die Durchführung des Kompatibilitätstests wird in Abschnitt 6.5 beschrieben.

Bezeichnung	Komponenten [Anteil in mol.%]	Kombinierbar mit
System 1 (thermisch härtend) auf Lösungsmittelbasis	30% TMOS 45% GLYMO 10% ASB-EAA-Komplex 10% ASB-TEA-Komplex	A1-MONT, A2-MONT, C1-MONT, B4-MONT, C2-MONT, C3-MONT,
System 2 (thermisch härtend) auf Wasserbasis	35% TMOS 45% GLYMO 10% ASB-TEA-Komplex 10% ZNP-TEA-Komplex	A1-MONT, A2-MONT, C1-MONT, B4-MONT, C2-MONT, C3-MONT,
System 3 (thermisch härtend) auf Lösungsmittelbasis	80% GLYMO 20% ASB-EAA-Komplex	A1-MONT, A2-MONT, C1-MONT, C2-MONT, C3-MONT
System 4 (strahlenhärtend) auf Lösungsmittelbasis	33% TMOS 67% VTMO	A1-MONT, A2-MONT, B3-MONT, C1-MONT
System 5 (strahlenhärtend) auf Lösungsmittelbasis	~80% MEMO ~20% ZNP-MAA-Komplex	A1-MONT, A2-MONT, B3-MONT, C1-MONT

Tab. 4- 9: Zusammensetzung der Barriereelacke System 1 bis 5 und kompatible Modifizierungsvarianten

Trotz der bei allen Varianten nachgewiesenen Schichtaufweitung konnten nicht alle modifizierten Schichtsilicate in den getesteten Barriereelacken redispergiert werden:

Nicht redispergierbar waren die Varianten B1-MONT, B2-MONT und C4-MONT. Es ist auffällig, dass bei diesen drei Varianten auch die mit 1,4 nm geringsten Aufweitungen bei den Schichtabständen festgestellt wurden (siehe Abschnitt 4.1.3.3).

Die Variante B3-MONT mit einer gemessenen Schichtaufweitung von 1,5 nm war hingegen in den Systemen 4 und 5 dispergierbar, sodass möglicherweise 1,5 nm Schichtaufweitung das Minimum darstellen, was unter den getesteten Bedingungen eine Redispergierung des Schichtsilicates ermöglicht.

4.1.4.2 Füllstoffanteil und Barrierewirkung

Um den Einfluss modifizierter Schichtsilicate auf die Barrierewirkung hybridpolymerer Beschichtungen zu untersuchen, wurde zunächst durch eine Konzentrationsreihe versucht, die für eine optimale Barrierewirkung beste Konzentration an modifiziertem SWy-2 zu ermitteln. Exemplarisch wurde dies am System 1 durchgeführt, das hierzu mit unterschiedlichen Mengen an C3-MONT kombiniert wurde. Die Durchführung wird in Abschnitt 6.5 und Abschnitt 6.6 beschrieben.

C3-MONT ist dabei prinzipiell in der Lage, durch die Silyl-Funktionalität eine kovalente Anbindung an die silicatische Matrix des Hybridpolymers herzustellen. Die konzentrationsabhängige Änderung der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff wird in Abb. 4- 8 gezeigt.

Man erkennt eine Verbesserung der Barrierewirkung der Hybridpolymerschicht bis zu einem Anteil von ca. fünf Gewichtsprozenten an C3-MONT. Der optimale Füllstoff-Anteil liegt bei etwa zwei Gewichtsprozenten C3-MONT, was zu einer Reduktion der Sauerstoffpermeation um mehr als zwanzig Prozent gegenüber dem Ausgangssystem führt. Ein Anteil von zehn Gewichtsprozent C3-MONT verschlechtert hingegen die Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff deutlich.

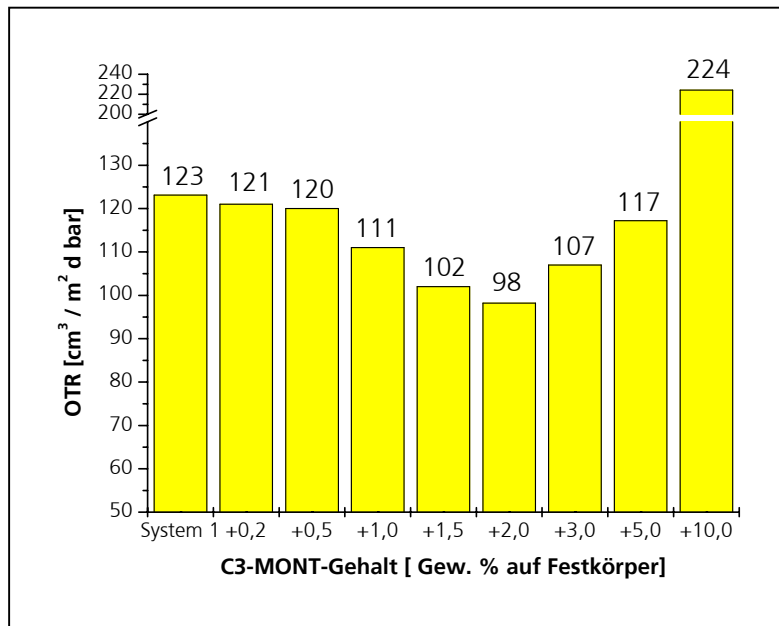


Abb. 4- 8: Sauerstoffdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 1 in Abhängigkeit vom Füllgrad mit C3-MONT, Träger: 50 µm BOPP (OTR=1850 cm³ / m² d bar), Nassfilmdicke: 30 µm

Der Einfluss der Konzentration an C3-MONT auf die Wasserdampfdurchlässigkeit wird in Abb. 4- 9 gezeigt:

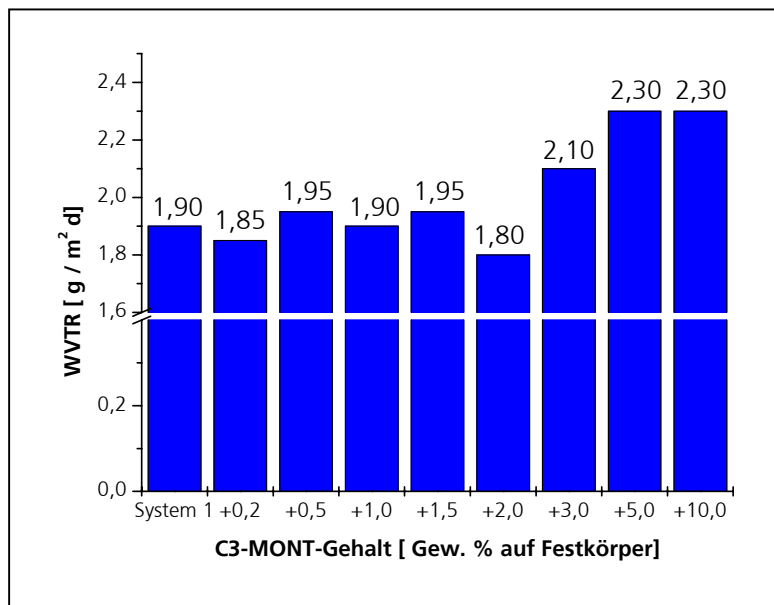


Abb. 4- 9: Wasserdampfdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 1 in Abhängigkeit vom Füllgrad mit C3-MONT, Träger: 50 µm BOPP (WVTR=2.3 g / m² * d), Nassfilmdicke: 30 µm

Es wird deutlich, dass die Wasserdampfdurchlässigkeit von System 1 durch das Einarbeiten kleinerer Konzentration von C3-MONT nicht signifikant verändert wird.

Messwertschwankungen um $0,1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ liegen dabei im Bereich der Messgenauigkeit des eingesetzten Permeationsmessgerätes. Es ist jedoch erkennbar, dass eine Konzentration von drei und mehr Gewichtsprozenten C3-MONT zu einer deutlichen Verschlechterung der Barrierewirkung gegenüber Wasserdampf führt.

Die Wirksamkeit des modifizierten Schichtsilicates als Barrierefüllstoff zeigt sich im untersuchten Beispiel also nur im Hinblick auf eine Verbesserung bei der Sauerstoffbarrierewirkung. Hierbei liegt die optimale Schichtsilicat-Konzentration bei einem Anteil von etwa zwei Gewichtsprozenten C3-MONT. Bei der Wasserdampfbarriere führt diese Konzentration zu keiner signifikanten Änderung der Sperrwirkung.

Um zu prüfen, ob der für niedrige Sauerstoffbarrierewerte ermittelte optimale Anteil an modifiziertem SWy-2 von der Materialkombination, d. h. von der Art des Hybridlackes und der Variante des modifizierten Montmorillonites abhängt, wurde eine analoge Untersuchung für ein strahlenhärtendes Hybridpolymersystem durchgeführt.

Hierzu ist das strahlenhärtende System 4 mit dem modifizierten Schichtsilicat C1-MONT kombiniert worden. C1-MONT könnte dabei sowohl über die Silyl-Funktionalität kovalent in das anorganische Netzwerk als auch über die Vinyl-Funktion kovalent in das organische Netzwerk des strahlenhärtenden Barrierelackes eingebunden werden.

Die Ergebnisse der Sauerstoffbarriere-Messungen sind Abb. 4- 10 wiedergegeben:

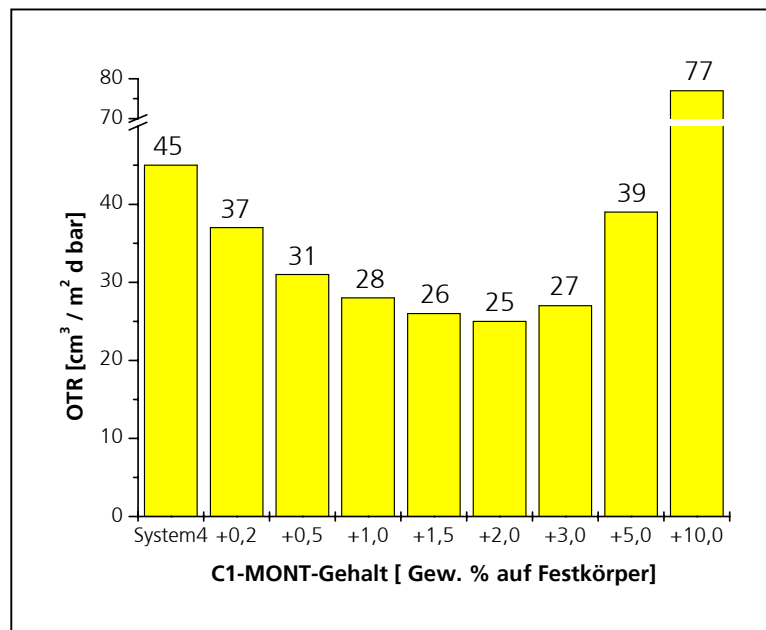


Abb. 4- 10: Sauerstoffdurchlässigkeit des strahlenhärtenden System 4 in Abhängigkeit vom Füllgrad mit C1-MONT, Träger: 50 µm BOPP (OTR=1850 cm³ / m² d bar), Nassfilmdicke: 30 µm

Wie bereits bei der Kombination von System 1 mit C3-MONT festgestellt wurde, zeigt sich auch bei der Kombination von System 4 mit C1-MONT ein deutlicher Effekt auf die Sauerstoffsperrewirkung. Auch bei dieser Kombination liegt der für eine optimale Barrierewirkung notwendige Füllstoffgehalt bei etwa zwei Gewichtsprozent Anteil. Dadurch wird die Sauerstoffdurchlässigkeit bei diesem System sogar auf fast die Hälfte reduziert.

Die Wirkung von C1-MONT auf die Wasserdampfdurchlässigkeit von System 4 wird in Abb. 4- 11 dargestellt.

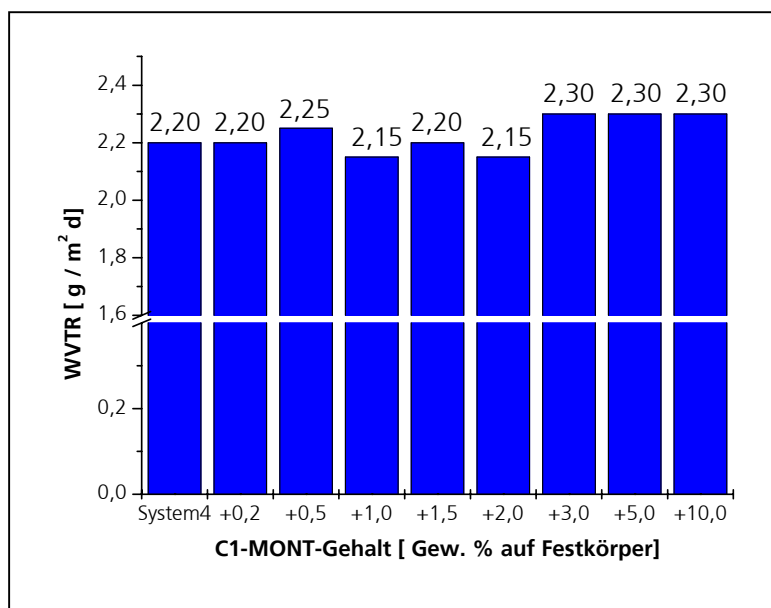


Abb. 4- 11: Wasserdampfdurchlässigkeit des strahlenhärtenden System 4 in Abhängigkeit vom Füllgrad mit C1-MONT, Träger: 50 µm BOPP (WVTR=2.3 g / m² * d), Nassfilmdicke: 30 µm

Analog zu den Beobachtungen bei der Kombination von System 1 mit C3-MONT zeigt sich auch hier bei kleinen Füllstoff-Konzentrationen kein signifikanter Effekt auf die Wasserdampfbarriere. Bei Konzentrationen ab ca. drei Gewichtsprozenten C1-MONT findet sich tendenziell wieder eine Verschlechterung der Sperreigenschaften.

Als Ergebnis ist festzustellen, dass bei den beiden untersuchten Materialkombinationen das modifizierte Schichtsilicate jeweils zu einer deutlichen Verbesserung der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff führen kann. Die Wasserdampfbarrierewirkung wird hingegen nicht signifikant verbessert.

Der für eine maximale Sauerstoffbarriere optimale Anteil an modifiziertem Schichtsilicat beträgt sowohl für System 1 als auch für System 4 jeweils ca. zwei Gewichtsprozent.

Höhere Füllstoff-Anteile verschlechtern sowohl die Sauerstoff- als auch die Wasserdampfbarriere der Beschichtungen. Es ist bekannt, dass die resultierende Barrierewirkung hybridpolymerer Schichten in hohem Maß vom Vernetzungsgrad des anorganisch-organischen Netzwerkes abhängt [59]. Eine mögliche Erklärung für die Verschlechterung der Barriereigenschaften ist daher, dass das Einbringen größerer Mengen an Schichtsilicat zu einer Behinderung der Vernetzungsreaktionen im Hybridpolymer im Zuge der thermischen oder Strahlenhärtung führt. Dies kann durch eine vergleichende Untersuchung der anorganischen und organischen Vernetzungsdichten in Hybridpolymersystemen geprüft werden.

4.1.4.3 Einfluss des Füllstoffanteils auf die Vernetzungsdichte

Die Vernetzungsdichten hybridpolymerer Barrierschichten lassen sich durch ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Festkörperspektroskopie bestimmen. Erläuterungen zur Anwendung dieser Messmethode für die Strukturaufklärung hybridpolymerer Schichten finden sich im Abschnitt 4.2.1 dieser Arbeit.

Abbildung 4- 12 vergleicht die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren einer hybridpolymeren Barrierschicht des zuvor diskutierten thermisch härtenden System 1 mit einer Barrierschicht bestehend aus einer Materialkombination von System 1 und zwei Gewichtsprozent C3-MONT-Anteil. Zu Vergleichszwecken ist zusätzlich das ^{29}Si -NMR-Spektrum von C3-MONT mit seinem scharfen Q^4 -Peak bei -110 ppm abgebildet.

Aufgrund des geringen Anteils von nur 2 Gew.% an C3-MONT in der Barrierschicht werden die Signale des Schichtsilicates vollständig durch das Hybridpolymer überlagert.

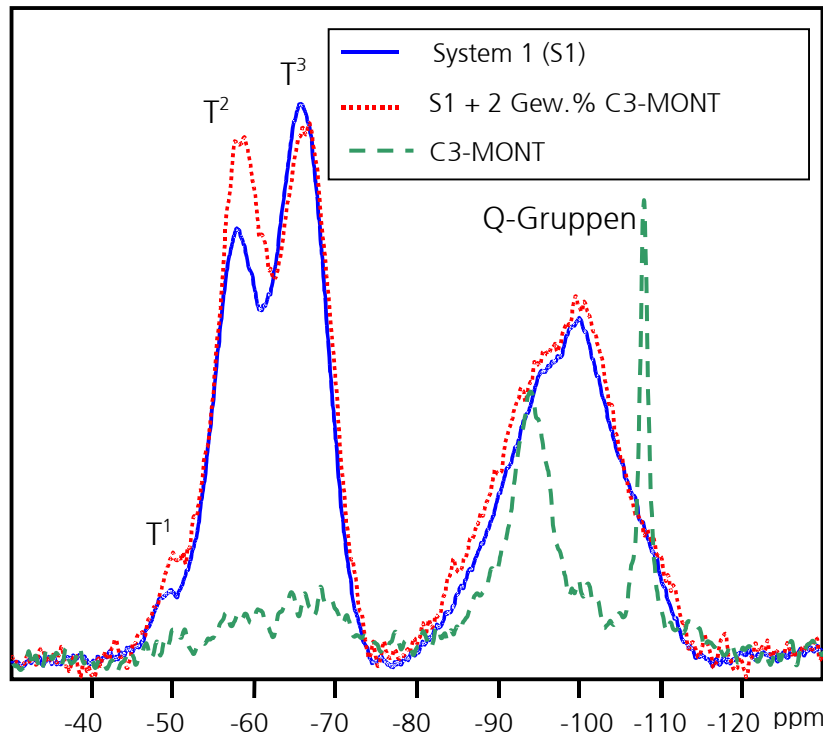


Abb. 4- 12: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - System 1 und System 1 mit 2 Gew.% C3-MONT

Am T-Gruppenverhältnis der beiden Spektren ist erkennbar, dass bereits ein Füllgrad von nur zwei Gewichtsprozenten C3-MONT zu einer Verringerung der anorganischen Vernetzungsdichte führt: Der Anteil der T¹- und T²- gegenüber T³-Gruppen zeigt sich beim modifizierten System gegenüber dem Ausgangssystem deutlich erhöht.

Aufgrund des geringen Anteils an Schichtsilicat werden die Q-Gruppen-Signale des Silicatgerüsts vom Montmorillonit bei der untersuchten Probe durch die Q-Gruppen-Signale des Barrierelackes vollständig überlagert.

Der Einfluss des Schichtsilicates auf die organische Netzwerkdichte in der Hybridpolymermatrix kann über ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie ermittelt werden. Abbildung 4- 13 zeigt die zum System 1 und zur Materialkombination mit C3-MONT korrespondierenden ^{13}C -NMR-Spektren. Die Interpretation der organischen Netzwerkdichte erfolgt über eine Bewertung Restgehaltes an Epoxid in der Barrierschicht sowie über die Art der entstandenen Produkte aus der Ringöffnung. Eine genauere Erläuterung zur Interpretation und den Reaktionswegen vom Epoxid im Hybridpolymer wird zu einem späteren Zeitpunkt in Abschnitt 4.2.1.2 gegeben.

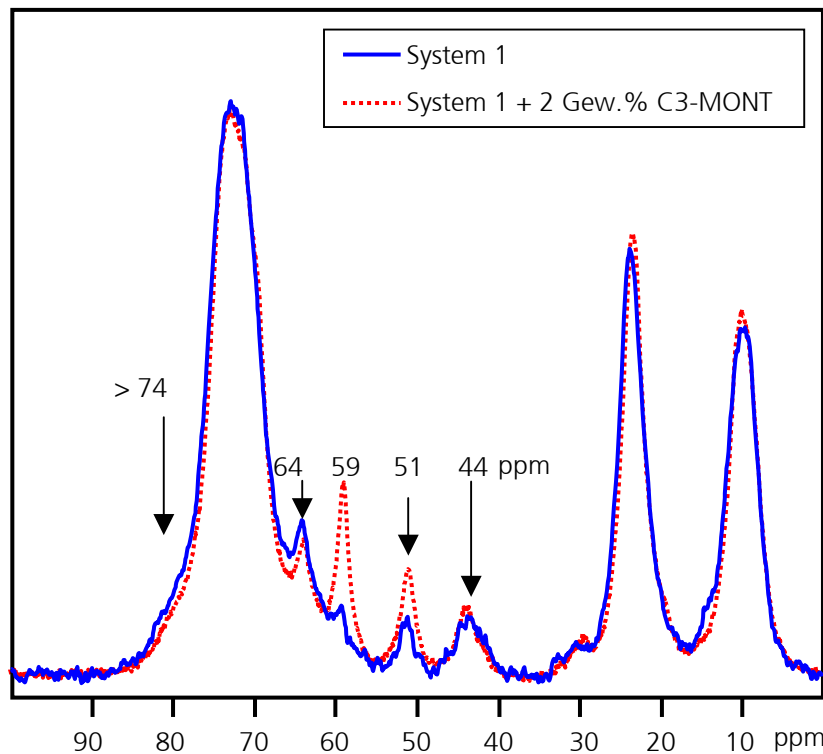


Abb. 4- 13: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren - System 1 und System 1 mit 2 Gew.% C3-MONT

Die Signale bei 51 und bei 44 ppm zeigen den Restgehalt an Epoxid in der Barrierschicht an. Man erkennt, dass die mit Schichtsilicat modifizierte Probe mehr Epoxid enthält als die unmodifizierte Barrierschicht. Analysiert man die Ringöffnungsprodukte, so fällt bei der mit C3-MONT modifizierten Probe das starke Signal bei 59 ppm auf. Dieses wird Methylethern zugeschrieben, die eines der Folgeprodukte der Ringöffnungsreaktion vom Epoxid sein können. Weiterhin können Diole entstehen, die über den Peak bei 64 ppm identifiziert werden können. Die eigentlichen Polymerisationsprodukte des Epoxides zeigen sich als Schulter im Bereich > 74 ppm. Insgesamt liefert Abb. 4- 13 deutliche Hinweise darauf, dass neben der anorganischen auch die organische Vernetzungsdichte durch die Kombination mit C3-MONT verringert wird.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass trotz der in diesem Abschnitt beobachteten Abnahme von anorganischer und organischer Vernetzungsdichte, die Materialkombination aus Hybridpolymer und zwei Gewichtsprozenten Anteil an modifiziertem Montmorillonit zu einer deutlichen Verbesserung der Sauerstoffbarriere führt. Die Wasserdampfbarriere bleibt bei diesem Füllgrad konstant.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, führt das Einbringen kristalliner Bereiche in eine polymere Matrix zu einer Verlängerung der Diffusionswege. Dieser Effekt sollte – da unabhängig von der Natur des Permeanten - sowohl Sauerstoff- als auch Wasserdampfbarriere erhöhen.

Die oben beschriebenen Untersuchungen an Hybridpolymer-Schichtsilicat-Kombinationen zeigen jedoch, dass bei Füllgraden bis zwei Gewichtsprozenten nur Verbesserungen im Hinblick auf die Sauerstoffbarriere erzielt werden können. Die Wasserdampfbarriere bleibt konstant. Höhere Anteile an Schichtsilicat verschlechtern dann sowohl Sauerstoff- als auch Wasserdampfbarriere.

Anders als bei Polymeren, wie z. B. Polyamid, wo steigender Anteil an Schichtsilicat die Barriereigenschaften verbessert (siehe Abb. 2- 7 in Abschnitt 2.2.1), beeinflussen bei Hybridpolymeren offensichtlich noch andere Faktoren die Barrierewirkung.

Da die Ausgangssperrwirkung der hybridpolymeren Matrix von der Dichte des anorganischen und organischen Netzwerkes abhängt, die Vernetzungsdichte aber wie oben gezeigt, durch die Zugabe von Schichtsilicat herabgesetzt wird, treten bei Hybridpolymeren durch die Kombination mit Schichtsilicat wahrscheinlich folgende gegengerichtete Effekte auf:

- a) Verbesserung der Sperrwirkung durch Verlängerung der Diffusionswege
- b) Verschlechterung der Sperrwirkung durch Verringerung der Netzwerkdichte

Der im Hinblick auf die Barrierewirkung positive Effekt einer Verlängerung der Permeationswege wird durch den negativen Effekt einer aufgrund gesunkener Netzwerkdichte für den Permeanten zunehmend durchlässigeren Hybridpolymermatrix kompensiert.

4.1.4.4 Einfluss der Füllstoff-Modifizierung auf die Barrierewirkung

Am Beispiel vom hybridpolymeren System 1 wurde geprüft, ob eine Abhängigkeit zwischen resultierender Barrierewirkung und der eingesetzten Variante des modifizierten Montmorillonites besteht. Hierzu wurde der Barriere Lack jeweils mit zwei Gewichtsprozenten der kompatiblen modifizierten SWy-2-Varianten kombiniert und nach Applikation und Aushärtung auf die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff untersucht. Abbildung 4- 14 zeigt die Sauerstoffbarriereigenschaften der Materialkombinationen von System 1 mit den verschiedenen modifizierten SWy-2-Varianten.

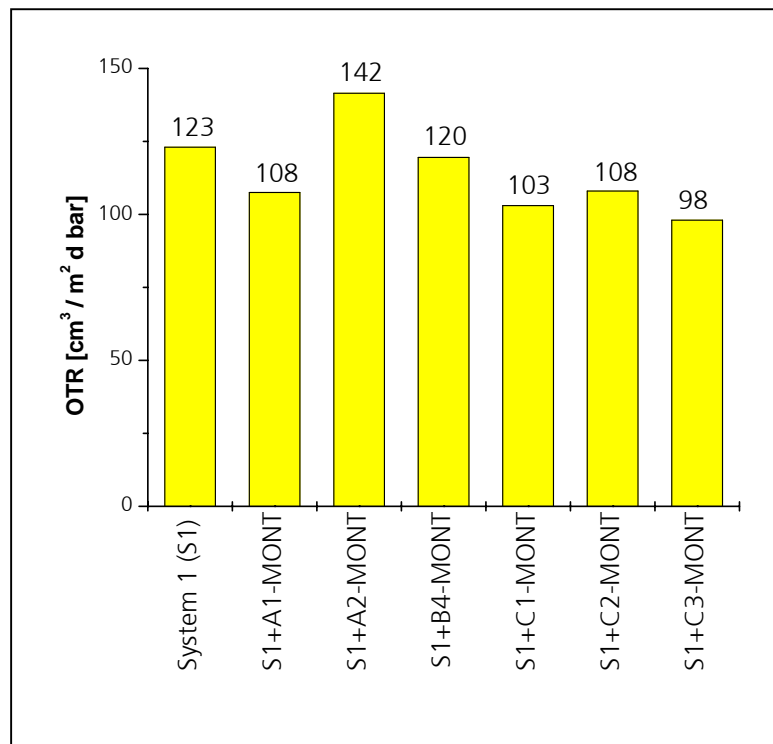


Abb. 4- 14: Sauerstoffdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 1 in Abhängigkeit vom Füllstoff (je 2 Gew. %), Träger: 50 µm BOPP (OTR=1850 cm³ / m² d bar), Naßfilmdicke: 30 µm

Abbildung 4- 14 macht deutlich, daß nur A2-MONT zu einer Verschlechterung der Barrierewirkung von System 1 führt. B4-MONT zeigt keinen deutlichen Effekt auf die Sauerstoffbarriere Wirkung, alle anderen Kombinationen führen zu einer Verbesserung der Barrierewirkung gegen Sauerstoff. Die deutlichste Verbesserung wird dabei von der Kombination von System 1 mit C3-MONT erzielt: Die Sauerstoffbarriere wird hier von 123 cm³/m²*d*bar auf 98 cm³/m²*d*bar abgesenkt.

Anders als die A- und B-MONT-Varianten bieten die C-MONT-Varianten die Möglichkeit, über vorhandene Silyl-Funktionalitäten kovalent an die hybridpolymere Matrix anzubinden. Wird der Füllstoff zusätzlich an die Matrix fixiert, könnte dies zu einer weiteren Verbesserung in der Barrierewirkung führen. Da über ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie ein solcher Nachweis nicht möglich ist, weil die Anzahl der zum Modifizierungsreagenz zugehörigen, detektierbaren SiO-Gruppen im Vergleich zur Hybridpolymermatrix zu gering ist, könnte ein Nachweis möglicherweise indirekt über die Barrierewirkung geführt werden.

Hierzu bietet sich ein Vergleich der Sauerstoffbarrierewerte der beiden C18-Ketten tragenden Schichtsilicat-Varianten A1-MONT und C3-MONT an (siehe Abb. 4- 14). Die C3-MONT-Kombination ($\text{OTR}= 98 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) weist hier einen etwas niedrigeren Barrierewert auf als die A1-MONT-Variante ($\text{OTR}= 103 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$).

Die Wasserdampfbarriere dieser beiden Varianten wird in Abb. 4- 15 dargestellt:

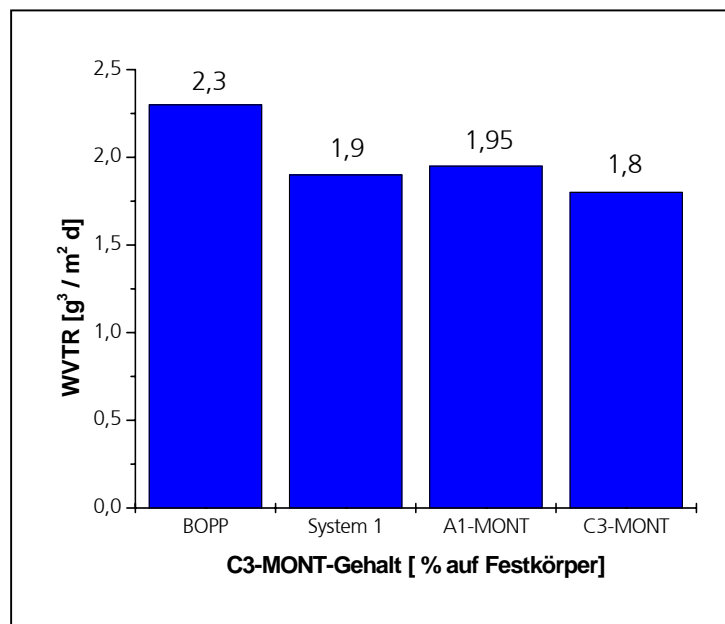


Abb. 4- 15: Wasserdampfdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 1 in Abhängigkeit vom Füllstoff (je 2 Gew. %), Träger: 50 μm BOPP ($\text{WVTR}=2.3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$), Naßfilmdicke: 30 μm

Auch bei der Wasserdampfbarriere zeigt sich bei der Kombination System 1 mit C3-MONT ($\text{WVTR}= 1,8 \text{ g}/\text{m}^2 \text{ d}$) ein leichter Vorteil gegenüber der Kombination von System 1 mit A1-MONT ($\text{WVTR}= 1,95 \text{ g}/\text{m}^2 \text{ d}$). Die Verbesserung liegt hier aber im Bereich möglicher Messwertschwankungen.

Zusammenfassend ist festzustellen: Unterschiede zwischen den eingesetzten Varianten des modifizierten SWy-2 werden besonders bei der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff sichtbar. Tendenziell zeigt sich hier, dass eine geeignete Zusatzfunktionalität des modifizierten Schichtsilicates, über die eine kovalente Anbindung an die Hybridpolymer-Matrix möglich ist, die resultierenden Barriereigenschaften noch weiter verbessern kann.

Da bei der Kombination von Hybridpolymeren mit modifizierten Schichtsilicaten die deutlichsten Verbesserungen in den Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff gemessen werden konnten, wird abschließend für jedes der fünf hybridpolymeren Barriersysteme die auf maximale Sauerstoffbarriere optimierte Füllstoffkombination vorgestellt.

4.1.4.5 Optimierung der Sauerstoffbarriere bei Hybridpolymeren

Die besten Sauerstoffbarriereigenschaften bei den thermisch härtenden hybridpolymeren Systemen 1, 2, und 3 (siehe Abschnitt 4.1.4.1) wurden durch Kombination mit je zwei Gewichtsprozenten an C3-MONT erzielt (Abb. 4- 16).

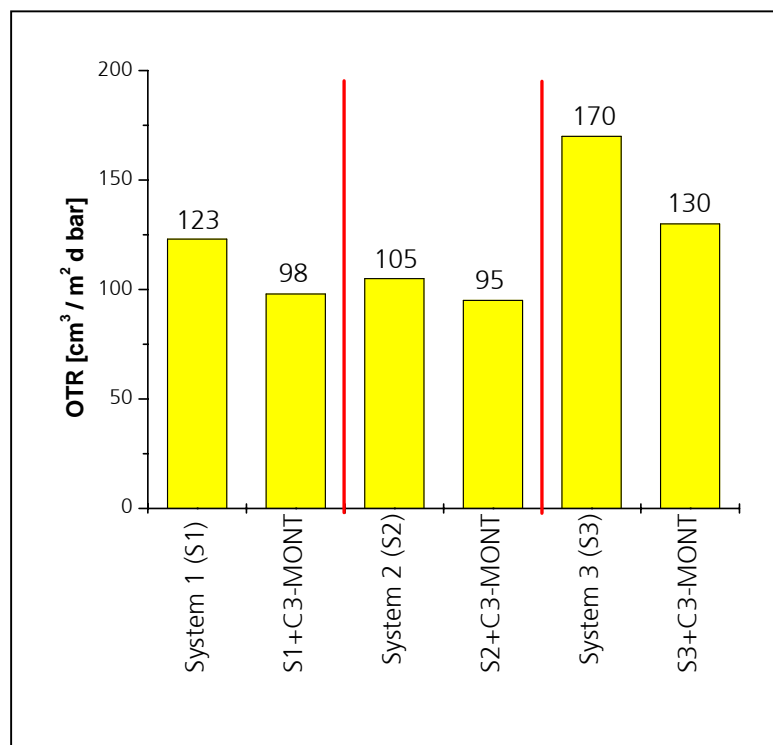


Abb. 4- 16: Sauerstoffdurchlässigkeiten thermisch härtender Hybridpolymer-Montmorillonit-Kombinationen, C3-MONT-Anteil 2 Gew. %, Träger: 50 µm BOPP (OTR=1850 cm³ / m² d bar), Naßfilmdicke: 30 µm

Gegenüber den unmodifizierten Ausgangssystemen wurde dabei in allen Fällen eine teils deutliche Steigerung der Sauerstoffbarriere erreicht: Die Permeationsraten werden bei System 1 und System 3 auf ca. 75 % und bei System 2 auf ca. 90 % des Ausgangswertes reduziert.

Bei den strahlenhärtenden Hybridpolymer-Systemen 4 und 5 konnten mit jeweils 2 Gew.% an C1-MONT die höchsten Sauerstoffbarrierewerte erzielt werden. Die Veränderungen bei der Sauerstoffbarriere gegenüber dem Ausgangssystem sind in Abb. 4- 17 gezeigt.

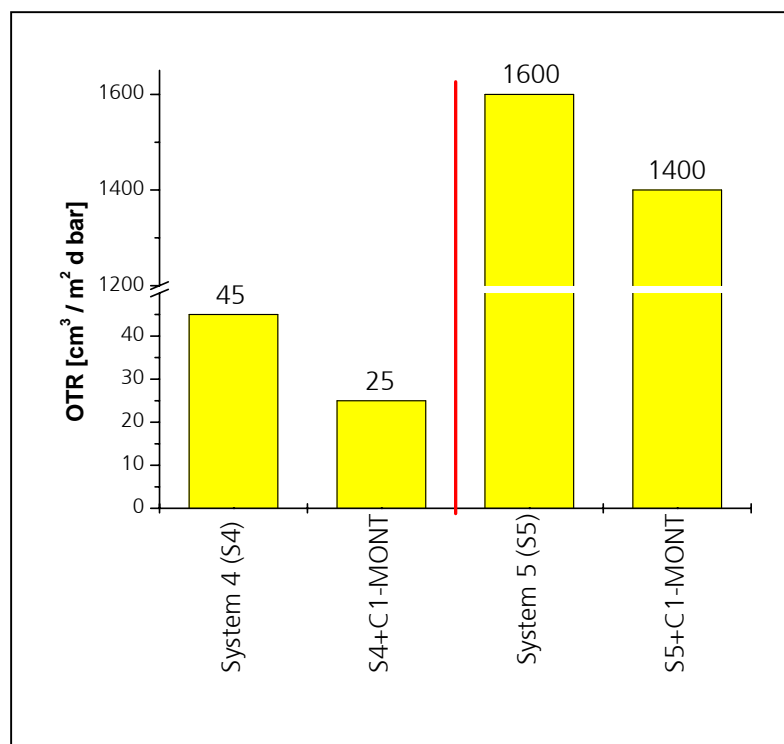


Abb. 4- 17: Sauerstoffdurchlässigkeiten strahlenhärtender Hybridpolymer-Montmorillonit-Kombinationen, C1-MONT-Anteil 2 Gew. %, Träger: 50 µm BOPP (OTR=1850 cm³ / m² d bar), Naßfilmdicke: 30 µm

Gegenüber dem Ausgangswert konnten die Sauerstoff-Permeationsraten auf 87 % bei System 5 und auf nur 55 % bei System 4 minimiert werden.

Unabhängig von der Barriereackformulierung und von der Art der Aushärtung (strahlenhärtend oder thermisch) führt die Kombination der Hybridpolymers mit modifiziertem SWy-2 zu einer teils deutlichen Reduzierung der Sauerstoffdurchlässigkeit hybridpolymerer Barrierschichten. Der Einfluss der Schichtsilicate auf die optischen Eigenschaften der Barrierschicht wird im nächsten Abschnitt untersucht.

4.1.4.6 Einfluß auf die Transparenz von Barrierschichten

Da die Anwendungsfelder von Barrierschichten häufig transparente Beschichtungen erfordern, sind pigmentiert oder matt wirkende Schichten unerwünscht.

Abbildung 4- 18 vergleicht die UV-VIS-Transmissionsspektren einer hybridpolymeren Beschichtung des System 3 mit einem Anteil von 5 Gew. % an C3-MONT mit einer unmodifizierten Hybridpolymer-Schicht gleichen Typs. Die Trockenschichtdicke beträgt in beiden Fällen 10 µm. Die Interferenz-Effekte oberhalb von 650 nm sind meßtechnisch bedingt.

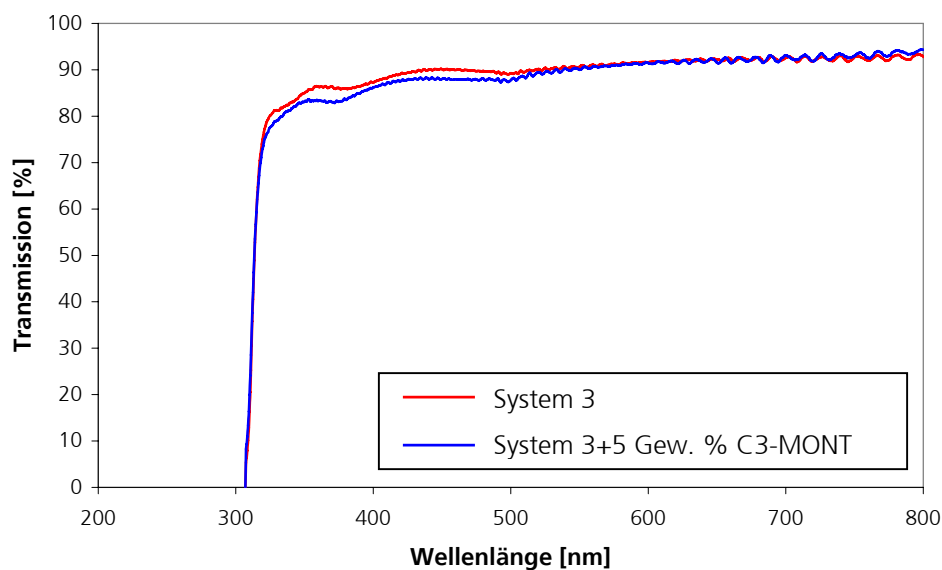


Abb. 4- 18: UV-VIS-Spektren von hybridpolymer beschichtetem 12 µm-PET-Träger. Gezeigt: System 3, System 3 mit 5 Gew.% und 12 µm-PET-Träger ohne Beschichtung. Trockenschichtstärke: 10 µm

Der Vergleich der Transmissionsspektren zeigt, dass die Transparenz der Hybridpolymerbeschichtung auch bei einem Füllgrad von 5 Gew.% C3-MONT nur geringfügig abnimmt. Die Materialkombination von Hybridpolymer und modifiziertem Schichtsilicat führt also in dem Füllbereich, der die Barrierewirkung verbessert, zu keiner nennenswerten Beeinträchtigung der optischen Eigenschaften. Dies ist eine wichtige Grundvoraussetzung für einen technischen Einsatz dieser Materialkombination.

4.1.5 Zusammenfassung: Schichtsilicate als Barrierefüllstoffe

Durch Modifizierung nach der „Onium-Methode“ kann natürlicher Montmorillonit vom Typ SWy-2 modifiziert und zu bestehenden hybridpolymeren Barriere Lackformulierungen kompatibel gemacht werden. Die Modifizierung führt zu einer Aufweitung der Schichtabstände, wodurch ein Redispersieren erleichtert und ein Delaminieren in den hybridpolymeren Lacksystemen ermöglicht wird.

Die Sauerstoffbarriere hybridpolymerer Beschichtungen wird durch die Kombination mit den modifizierten Schichtsilicaten deutlich gesteigert. Der Einfluß der Füllstoffe auf die Wasserdampfbarriere bleibt allerdings gering. Die größte Verbesserung bei der Barrierewirkung wird mit einem Anteil von ca. zwei Gewichtsprozenten an modifiziertem Schichtsilicat erreicht. Die Möglichkeit zu einer kovalenten Anbindung an die Hybridpolymer-Matrix wirkt sich dabei günstig für die Barrierewirkung der resultierenden Schicht aus. Größere Anteile an Schichtsilicat verringern sowohl Sauerstoff- als auch Wasserdampfbarriere.

Als maßgebliche Schlüsselfaktoren für die Barrierewirkung konnte der Schichtsilicat-Gehalt und die dadurch bedingten Auswirkungen des Füllstoffes auf die anorganische und organische Vernetzungsdichte in der Hybridpolymerschicht identifiziert werden. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß die Sperreigenschaften von Hybridpolymeren mit der Vernetzungsdichte korrelieren [59]. Hohe Vernetzungsdichten bewirken dabei bessere Barriereigenschaften. Es konnte gezeigt werden, dass eine Implementierung von nur zwei Gewichtsprozenten an Schichtsilicat in die Hybridpolymer-Matrix zu einer signifikanten Verringerung von anorganischer und organischer Netzwerkichte im Hybridpolymer führt. Dennoch kann bis zu einem Füllstoffanteil von ca. zwei Gewichtsprozenten eine Verbesserung der Sauerstoffbarriere erzielt werden. Der durch die modifizierten Schichtsilicate bewirkte barrieresteigernde Effekt (Verlängerung der Diffusionswege) wird bei höheren Schichtsilicat-Anteilen durch die resultierende Abnahme der Vernetzungsdichte im Hybridpolymer kompensiert: Anders als bei herkömmlichen Kunststoffen mit geringer intrinsischer Barrierewirkung, bei denen das Einbringen kristalliner Bereich in das Polymer zumeist direkt in einer Steigerung der Barriereigenschaften resultiert, muß bei hybridpolymeren Barrierschichten zusätzlich auch der Einfluß des Schichtsilicates auf die Vernetzungsdichte berücksichtigt werden.

4.2 Hybridpolymere Barriersysteme

4.2.0 Einleitung

Wie der Abschnitt 4.1 zeigt, wird bei der Implementierung von modifiziertem SWy-2 in hybridpolymere Barrierschichten die resultierende Barrierewirkung nicht allein durch das eingebrachte kristalline Füllmaterial bestimmt. Eine entscheidende Rolle spielt weiterhin die intrinsische Sperrwirkung der hybridpolymeren Matrix, die im Zusammenspiel mit dem kristallinen Füllstoff zu einer verbesserten Barrierewirkung führen kann. Für ein genaueres Verständnis der Faktoren, welche die Sperrwirkung von Hybridpolymerschichten bestimmen, werden nachfolgend grundlegende Untersuchungen über die Einflüsse von Härtingsbedingungen, Lackalterung und Lackformulierung auf die Struktur und Barrierewirkung durchgeführt. Korreliert werden dabei die Netzwerkichten und die daraus resultierenden Barrierewirkungen der hybridpolymeren Matrix.

4.2.1 Bestimmung der Vernetzungsdichten bei Hybridpolymeren

Für Strukturuntersuchungen an Hybridpolymeren stellt ^{29}Si -, ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie eine wertvolle Methode dar: Messungen in flüssiger Phase am Barrierelack und Festkörpermessungen an ausgehärteten Schichten ermöglichen strukturelle Einblicke in das anorganische und organische Netzwerk der Hybridpolymere.

4.2.1.1 ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Der Kondensationsgrad der Alkoxysilane in hybridpolymeren Barrierschichten kann über ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie bestimmt werden [60, 61, 62, 63, 64]. Die chemischen Verschiebungen der ^{29}Si -Kerne sind dabei unabhängig davon, ob in flüssiger oder fester Phase gemessen wurde, d.h., es tritt kein „Solid State-Effekt“ auf [65].

Abbildung 4- 19 zeigt das in flüssiger Phase aufgenommene ^{29}Si -NMR-Spektrum von GLYMO, einem Bestandteil vieler hybridpolymerer Barrierelecke. Der Peak bei -41.8 ppm gibt die Signallage des Silicium-Kerns der unhydrolysierten Alkoxysilyl-Gruppe wieder.

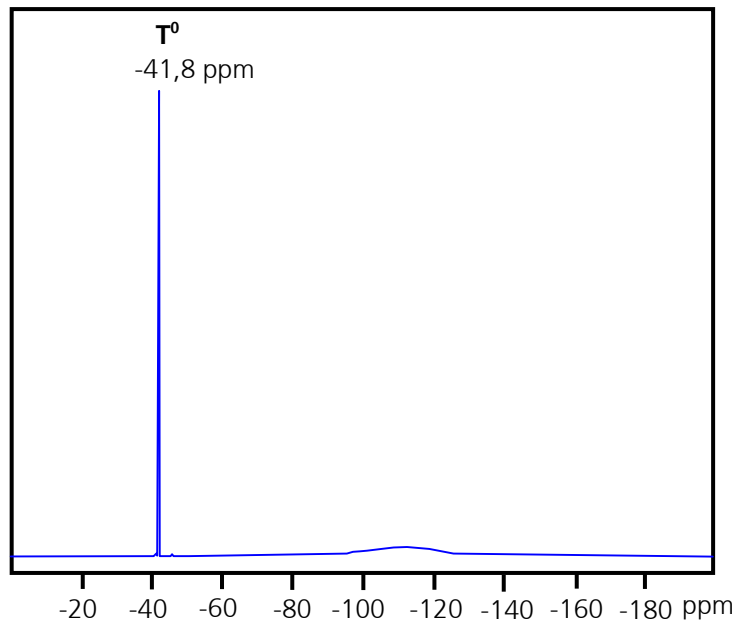


Abb. 4- 19: ^{29}Si -NMR-Spektrum - GLYMO (flüssige Phase)

Nach Hydrolyse und Kondensation der Silanol-Gruppen des GLYMO kommt es zu einer Verschiebung und Aufspaltung des Signals (Abb. 4- 20).

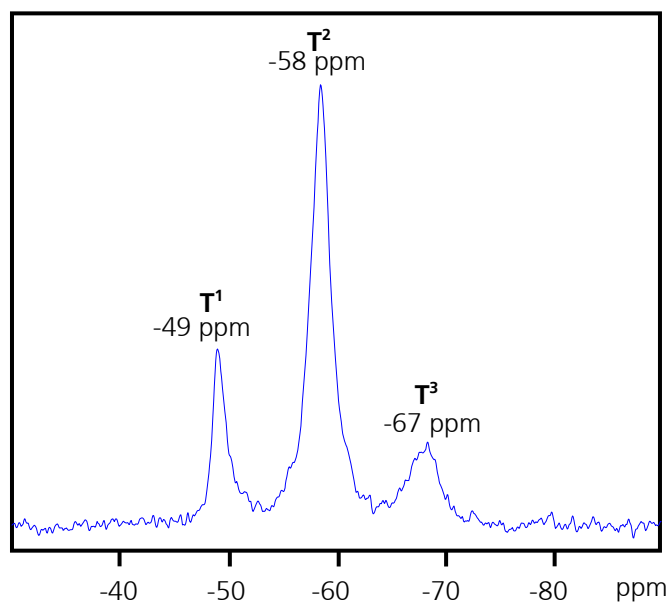


Abb. 4- 20: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum - hydrolysiertes und thermisch gehärtetes GLYMO

Aus der Größe der Verschiebung kann auf die unterschiedlichen Kondensationszustände geschlossen werden. Abbildung 4- 21 gibt einen Überblick über die als T- und Q- Gruppen bezeichneten unterschiedlichen Kondensationszustände und die chemischen Verschiebungen.

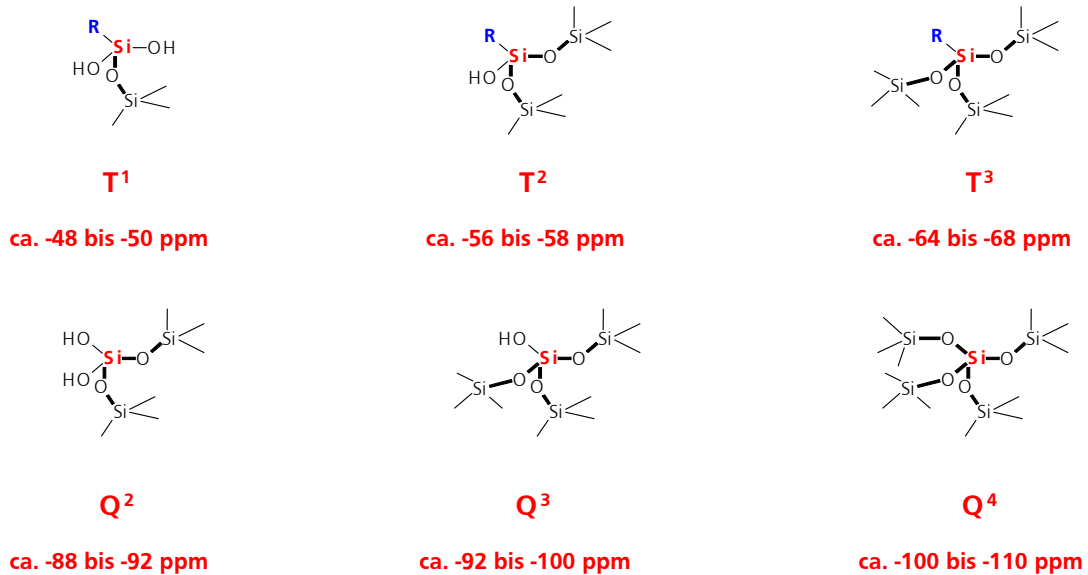


Abb. 4- 21: Bausteine des anorganischen Netzwerkes und Verschiebung im ^{29}Si -NMR-Spektrum

Die Auswertung der ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren hängt von der Messmethode ab: Bei MAS (magic angle spinning)-Messungen werden Silicium-Kerne direkt detektiert. Aufgrund der geringen Isotopenhäufigkeit von ^{29}Si mit 4,7 % aller Si-Kerne können diese Messungen aber mehrere Tage bis Wochen dauern, ehe ein vernünftiges Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird.

Bei der CP (cross-polarization)-MAS Messung wird über Kopplungen mit benachbarten Wasserstoff-Kernen eine Signalverstärkung erreicht. Dadurch kann die Messdauer extrem verkürzt werden [66]. Der Einfluss der chemischen Umgebung auf die Messung führt bei dieser Methode allerdings dazu, dass im Fall von Q-Gruppen keine, im Fall von T-Gruppen nur eingeschränkt quantitative Auswertungen möglich sind [67].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden alle nach der CP-Methode durchgeführt. Abschätzungen der anorganischen Vernetzungsdichte, die aus den T-Gruppen-Verhältnissen abgeleitet werden, werden daher nur bei chemisch vergleichbaren Systemen getroffen. Quantitative Auswertungen sind für Messungen nach der CP-Methode, wie oben beschrieben, nicht zulässig.

4.2.1.2 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Aussagen über die Zusammensetzung und Struktur des organischen Netzwerkes bei hybridpolymeren Schichten können über ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie gewonnen werden. Da es sich bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie um keine quantitative Messmethode handelt, werden Abschätzungen hinsichtlich organischer Netzwerkdichten nur bei chemisch vergleichbaren Systemen getroffen.

Hauptnetzwerkbildner für ein organisches Netzwerk ist bei den in dieser Arbeit untersuchten thermisch härtenden Hybridpolymeren das Epoxid-funktionelle GLYMO. Am Beispiel der Ringöffnungsreaktion wird nachfolgend die Interpretation von ^{13}C -NMR-Spektren im Hinblick auf den organischen Vernetzungsgrad bei Hybridpolymeren erläutert.

Abbildung 4- 22 zeigt die Strukturformel und das ^{13}C -NMR-Spektrum von GLYMO. Um die Kohlenstoff-Atome den NMR-Peaks zuordnen zu können, wurden diese mit Ziffern versehen. Die Zuordnung der Signale erfolgte nach [68].

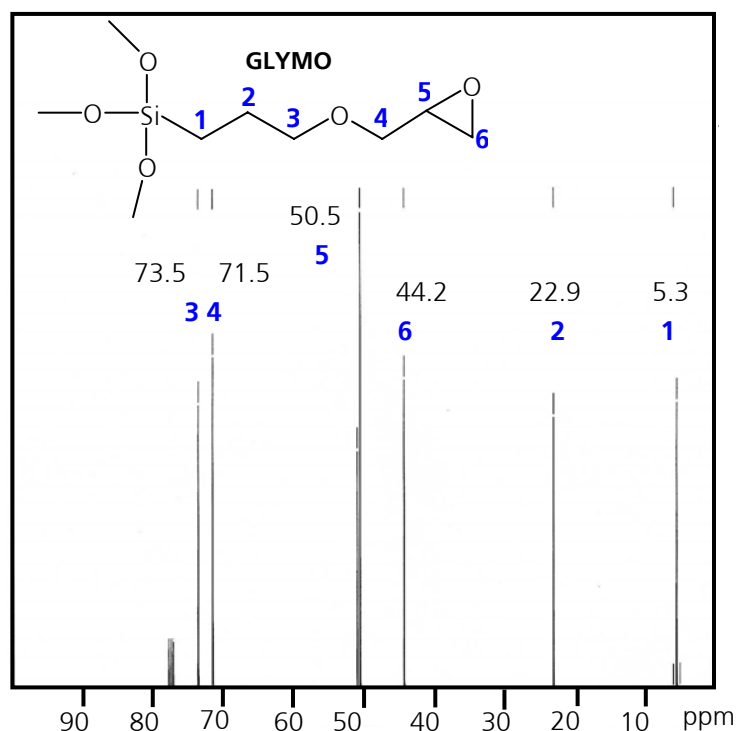


Abb. 4- 22: Strukturformel und ^{13}C -NMR-Spektrum - GLYMO (flüssige Phase)

Die Ringöffnungsreaktion des Epoxides im Hybridpolymer führt zu unterschiedlichen Reaktionsprodukten [68]. Diese sind in Abb. 4- 23 dargestellt:

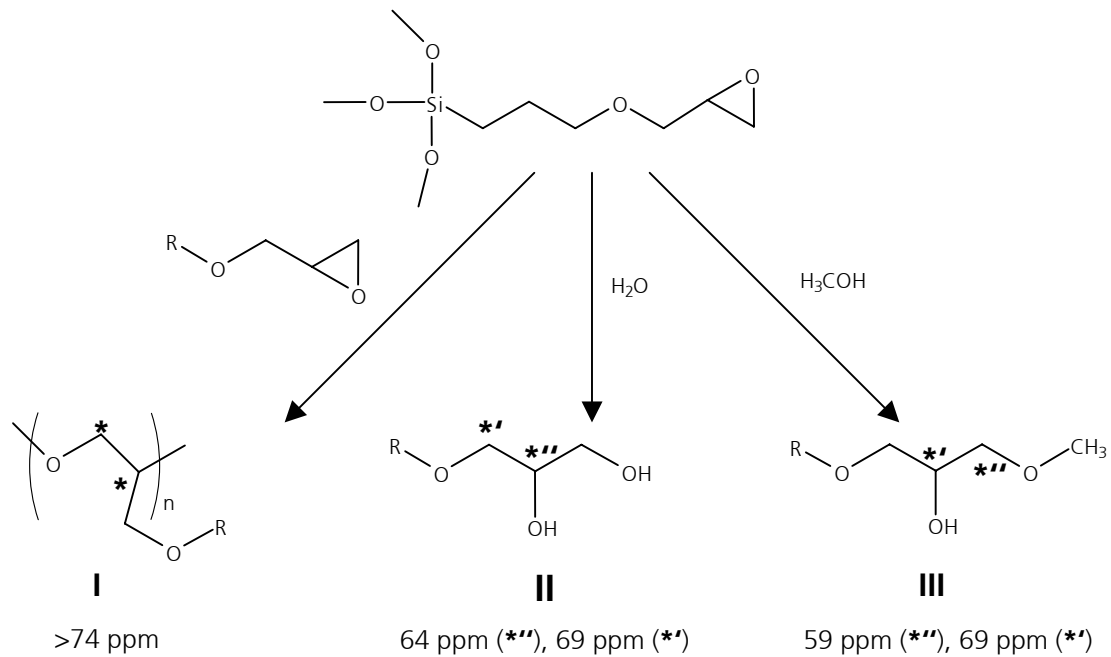


Abb. 4- 23: Mögliche Reaktionswege des Epoxid-Ringes in hybridpolymeren Beschichtungssystemen und Angabe der chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum

Die Polymerisation mit weiteren Epoxid-Gruppen führt zur Bildung von Oligo- oder Polyether-Einheiten (Reaktionsprodukt I). Diese formen das organische Netzwerk des Hybridpolymers.

Wasser, das für die Hydrolyse der Alkoxysilyl-Gruppen zugesetzt wird und auch bei der Kondensation von Silanol-Gruppen frei wird, kann zu Bildung von Diolen führen (Reaktionsprodukt II).

Methanol, das als Lösungsmittel enthalten ist und auch bei der Hydrolyse freigesetzt wird, kann zur Bildung von Methylethern führen (Reaktionsprodukt III). Einmal gebildete Methylether können dabei nach [69] nicht mehr zum Aufbau eines organischen Netzwerkes beitragen.

Mittels ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie können anhand der festgestellten Reaktionsprodukte Rückschlüsse auf die Art und Ausprägung des organischen Netzwerkes innerhalb der hybridpolymeren Schichten gezogen werden. Abbildung 4- 24 zeigt beispielhaft das ^{13}C -NMR-Spektrum von ausgehärtetem GLYMO. Die Reaktionsprodukte sind über die oben eingeführten Ziffern erläutert.

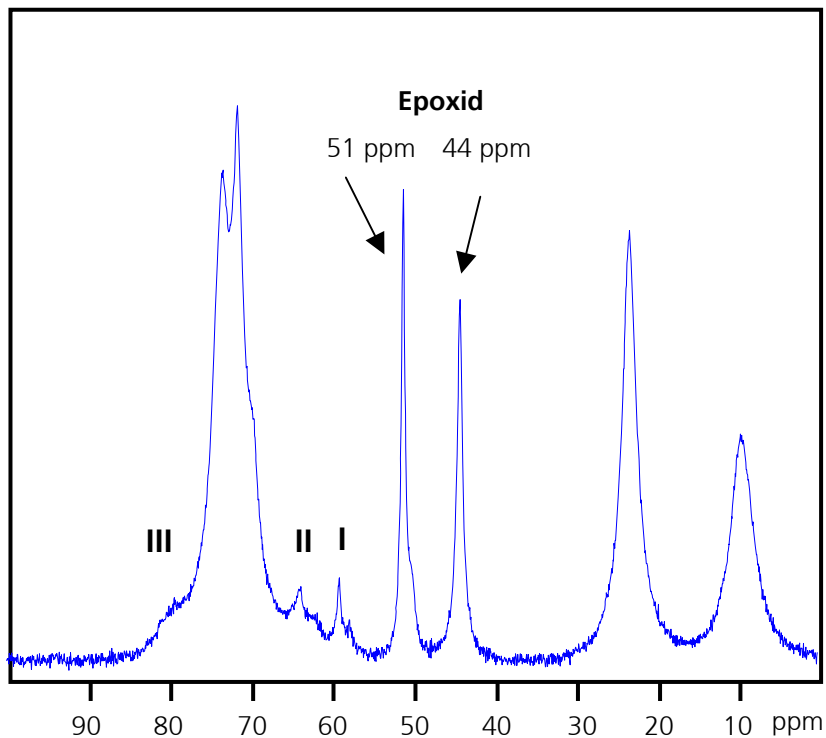


Abb. 4- 24: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum - hydrolysiertes und thermisch gehärtetes GLYMO

Der hohe Restgehalt an Epoxid sowie die nur schwach ausgeprägte Schulter oberhalb 74 ppm weisen im Spektrum auf eine nur sehr geringe organische Netzwerkdicke hin.

4.2.1.3 ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie

Bei aluminiumhaltigen Hybridpolymerschichten kann ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektroskopie zusätzliche Informationen zum Aufbau des anorganischen Netzwerkes liefern [70, 71]. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum zeigt über die chemische Verschiebung direkt die Koordinationszahl des Aluminiums, was Rückschlüsse auf die chemische Einbindung in die Hybridpolymer-Matrix erlaubt. Aluminium ist ein Vollkern, d.h. eine quantitative Auswertung des Spektrums über die Flächen unter den Peaks ist zulässig.

4.2.2 Einfluss der Vorvernetzung im Lack auf die Barriereigenschaften

Nach dem Sol-Gel-Prozess hergestellte hybridpolymere Lacksysteme haben nach der Synthese häufig nur eine begrenzte Topfzeit. Das Fortschreiten der anorganischen Vernetzungsreaktionen und der mögliche Start organischer Polymerisationsreaktionen können dabei formulierungsabhängig zu einem deutlichen Anstieg in der Viskosität des Barriere Lackes führen, was in einer vorzeitigen Vergelung resultieren kann. Da hohe anorganische und organische Netzwerkichten Grundbedingungen für gute Sperrwirkungen gegenüber Gasen und Dämpfen darstellen, ist es naheliegend, über einen hohen Vorvernetzungsgrad im Lacksystem, Barrierschichten mit hohem Vernetzungsgrad nach der Aushärtung zu generieren. In diesem Abschnitt wird exemplarisch das hybridpolymere System 3 betrachtet. Die Hauptkomponenten dieses Barriere Lackes werden in Abb. 4- 25 gezeigt.

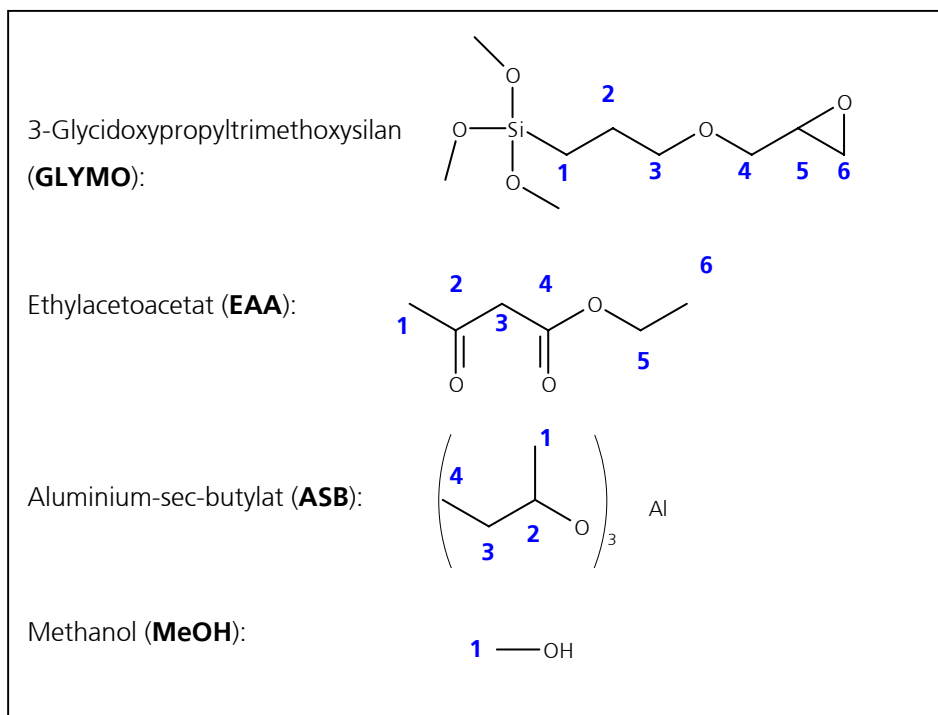


Abb. 4- 25: Komponenten des Systems 3

Abbildung 4- 26 vergleicht die Sauerstoffbarriere von zwei Hybridpolymerschichten des System 3. Bei der ersten Beschichtung wurde der Lack unmittelbar nach der Synthese appliziert und ausgehärtet. Bei der zweiten Beschichtung wurde der Lack für sieben Tage bei Raumtemperatur gelagert, bevor er appliziert und gehärtet wurde. Man erkennt, dass die Lagerung des Lackes zu einer deutlichen Verschlechterung der Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff führt.

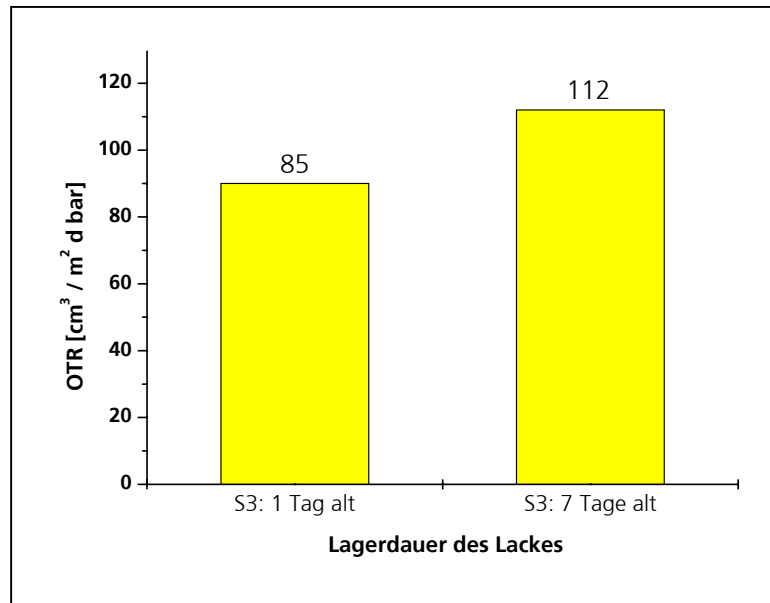


Abb. 4- 26: Sauerstoffdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 3. Unterschiedliche Lagerdauer des Beschichtungslackes, Träger: 12 µm PET (OTR=130 cm³ / m² d bar), Nassfilmdicke: 30 µm

Um die während der Lacklagerung ablaufenden Vernetzungsreaktionen zu bestimmen, wurden ²⁹Si-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an Lackproben vorgenommen.

Abbildung 4- 27 zeigt die ²⁹Si-NMR-Spektren des System 3. Am deutlichen Anwachsen des T³-Gruppen-Signals erkennt man den Fortschritt der anorganischen Kondensationsprozesse während der Lagerung. Das Fehlen eines Signals bei ca. -42 ppm weist auf die vollständige Hydrolyse des eingesetzten GLYMO hin. Die Spektren des flüssigen Lacksystems zeigen weiterhin ein Signal bei -46 ppm, das nach [68] einer RSi-(OAl)₃-Gruppierung zugeordnet werden kann.

Das Signal bei -49 ppm ist T¹-Gruppierungen, die breite Schulter im Bereich um -69 ppm ist T³-Gruppen zuzuordnen.

Überraschend ist das Auftreten eines Gabelsignals bei ca. -57 und -59 ppm. In diesem Bereich sind üblicherweise T^2 -Gruppierungen lokalisiert. Möglicherweise resultiert diese Signalaufspaltung aus T^2 -Gruppierungen mit unterschiedlicher Anzahl an Al-Atomen in der zweiten Koordinationssphäre. Betrachtet man das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum einer hydrolysierten und ausgehärteten GLYMO-Probe (siehe Abb. 4- 20 im Abschnitt 4.2.1.1), findet sich für die T^2 -Gruppierung nur ein Signal bei ca. -58 ppm. Dies ist einer Si-O-Si-Gruppierung ohne benachbartes Aluminium zuzuschreiben. Wird ein benachbarter Silicium-Kern durch Aluminium ersetzt, so führt dies nach [60] zu einem Shift zu kleineren Verschiebungen.

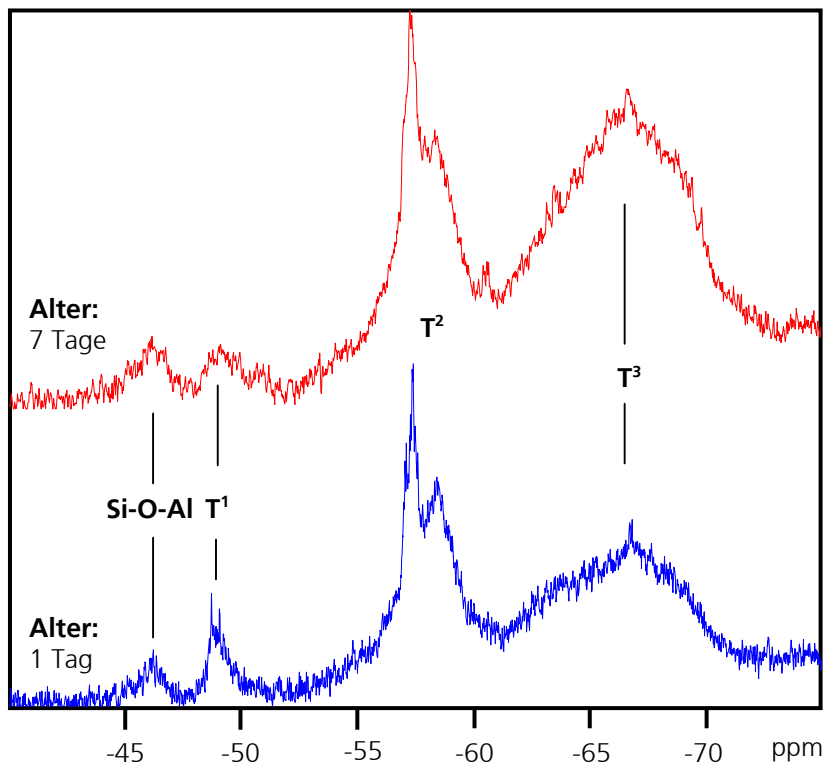


Abb. 4- 27: ^{29}Si -NMR-Spektren - System 3 nach der Synthese und nach 7 Tagen Lagerung bei RT. NMR-Messung in flüssiger Phase

Abbildung 4- 28 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum des System 3 kurz nach der Synthese. Das Spektrum des gleichen Lacksystems nach sieben Tagen Lagerung bei RT ist in Abb. 4- 29 dargestellt. Die ^{13}C -NMR-Spektren weisen nach, dass alle der im Abschnitt 4.2.1.2 aufgeführten Reaktionswege der Epoxid-Gruppe des GLYMO, d.h. Polymerisation, Diol- und Methylether-Bildung, bereits im Zuge der Lackalterung einsetzen.

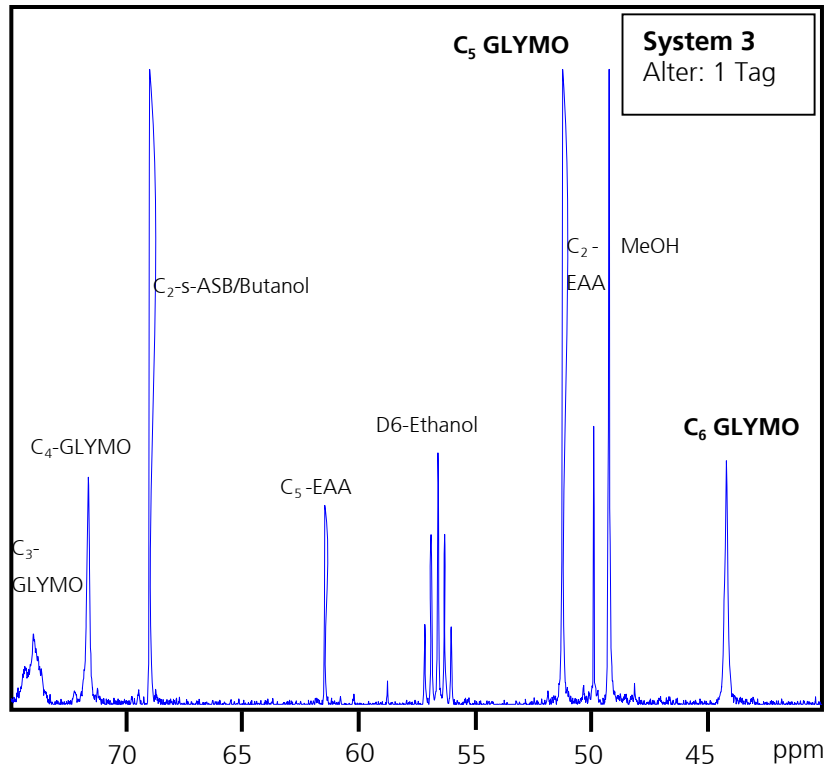


Abb. 4- 28: ^{13}C -NMR-Spektrum - System 3 nach Synthese (flüssige Phase, Signalzuordnung: ACD-Labs)

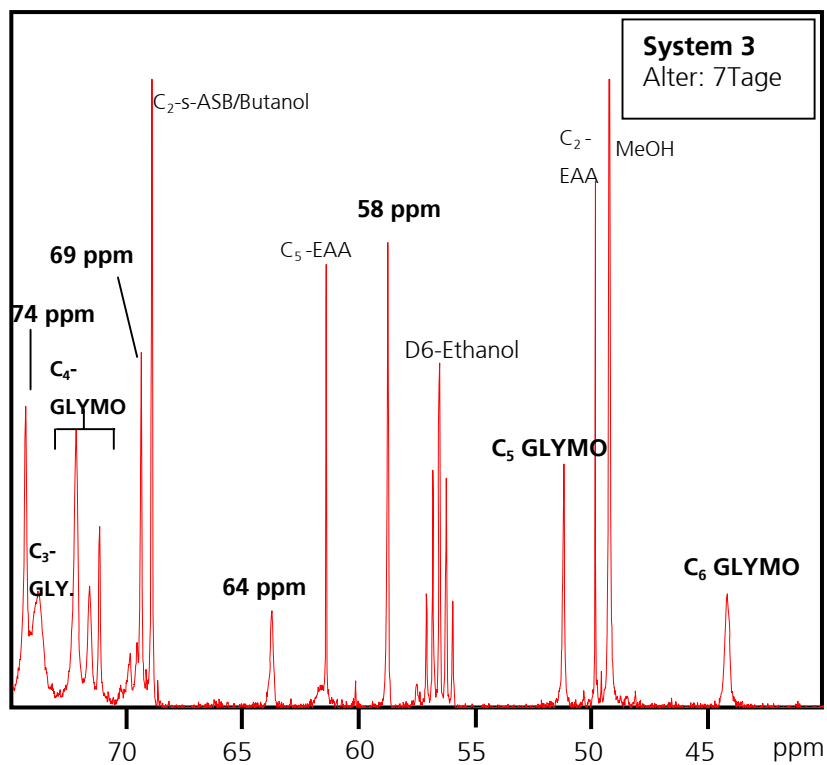


Abb. 4- 29: ^{13}C -NMR-Spektrum - System 3; nach 7 Tagen Lagerung bei RT (flüssige Phase, Signalzuordnung: ACD-Labs)

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Spektren der unterschiedlich alten Lackproben, so wird das Voranschreiten der Ringöffnung beim Epoxid durch die Abnahme der Intensität der Epoxid-Signale bei 51 und 44 ppm, aber auch durch das Auftreten neuer Peaks belegt: Im Bereich von 58 ppm finden sich Methylether, bei 64 ppm zeigen sich Hinweise auf Dirole. Polymerisationsreaktionen von Epoxid-Gruppen werden durch ein Signal bei 74 ppm belegt.

Die quantitative Deutung der Produktverhältnisse anhand der beobachteten Signalintensitäten weist auf eine bevorzugte Bildung von Methylethern hin. Dies steht im Einklang mit der methanolischen Lösungsumgebung im Lack, entspricht aber einem unerwünschten Reaktionsweg, da die so gebildeten Reaktionsprodukte nicht mehr für die Ausbildung eines hochvernetzten, organischen Netzwerkes zur Verfügung stehen [69].

Abbildung 4- 30 zeigt die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren, der aus den unterschiedlich gelagerten Lacken hergestellten Hybridpolymerschichten.

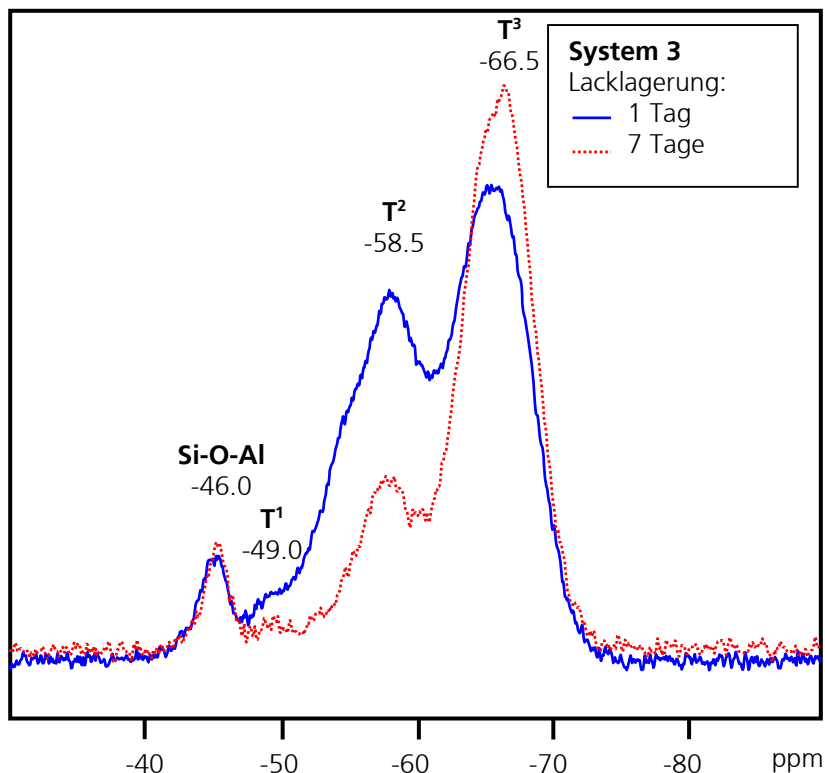


Abb. 4- 30: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - System 3: Lackalter bei Applikation 1 Tag und 7 Tage (Lagerung bei RT)

Es wird deutlich, dass der erhöhte Vorvernetzungsgrad der 7 Tage lang gelagerten Lackprobe in einer sehr hohen anorganischen Vernetzungsdichte der gehärteten Schicht

resultiert. Dies ist aus den Verhältnissen der T³-, T²- und T¹-Gruppierungen zueinander abzuleiten.

Abbildung 4- 31 zeigt die korrespondierenden ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren. Diese belegen, dass bei der sieben Tage gelagerten Lackprobe bei der Epoxid-Öffnung die Bildung von Methylethern (Peak bei 58 ppm) der Hauptreaktionsweg ist. Der Polymerisationsgrad (Schulter oberhalb 74 ppm) fällt bei der Schicht aus der sieben Tage gelagerten Lackprobe insgesamt deutlich geringer aus, als bei der frisch applizierten Lackprobe.

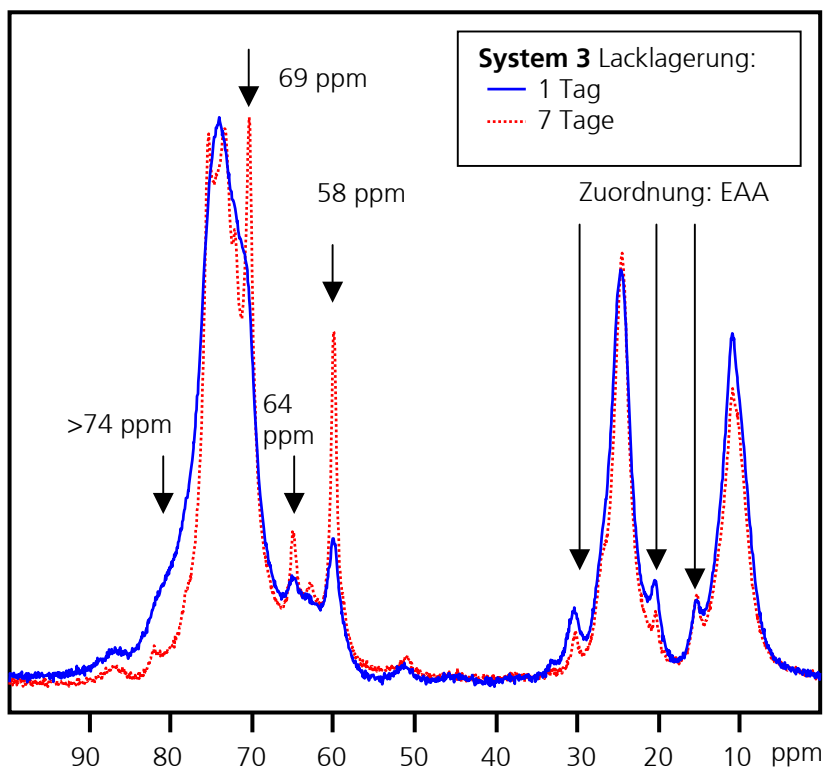


Abb. 4- 31: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren - System 3: Lackalter bei Applikation 1 Tag und 7 Tage

Der deutliche Unterschied im organischen Vernetzungsgrad lässt sich wie folgt erklären: Zum einen beobachtet man einen hohen Grad an bereits geöffneten und daher nicht mehr für Polymerisationsreaktionen zur Verfügung stehenden Epoxid, weiterhin kann aber auch die hohe anorganische Vorvernetzung eine Polymerisation des nach der Lagerung verbliebenen Epoxids erschweren. Durch das bereits sehr ausgeprägte anorganische Netzwerk sind die Moleküle in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt und erlauben nur noch Ringöffnungsreaktionen unter Bildung von Ethern (58 ppm) und Diolen (64 ppm und 69 ppm).

Die Untersuchungen belegen, dass bei dem betrachteten hybridpolymeren System 3 durch Lagerung ein hoher anorganischer Vorvernetzungsgrad erzielt werden kann. Dieser hohe anorganische Vernetzungsgrad zeigt sich auch in der applizierten und ausgehärteten Schicht. Die Lagerung führt jedoch auch zu einer gesunkenen organischen Netzwerkdicke in der Schicht.

Wie die Messungen der Sauerstoffbarriere zeigen (siehe Abb. 4- 26), resultiert aus der Lagerung des Lackes eine Abnahme der Barrierewirkung. Für eine optimale Barrierewirkung sollte das hybridpolymere System 3 daher unmittelbar nach der Synthese appliziert werden. Alternativ kommt eine gekühlte Lagerung in Frage, die Vorvernetzungsreaktionen im Lack verlangsamt.

4.2.3 Einfluss des Komplex-Liganden auf die Barrierewirkung

Metall-Alkolate wie Aluminium-sec-butylat (ASB) oder Zirkon-n-propylat (ZNP) sind Bestandteile vieler Hybridpolymer-Lacke. Um die Reaktivität dieser Metall-Alkolate beim Sol-Gel-Prozess den Hydrolysegeschwindigkeiten der eingesetzten Alkoxysilane anzupassen, ist häufig eine zusätzliche Vorkomplexierung erforderlich. Bei vielen Barriere Lacken werden als Komplexierungsmittel Ethylacetoacetat (EAA) oder Triethanolamin (TEA) verwendet. Nur einige wenige Rezepturen kommen ohne diese stabilisierende Maßnahme aus.

Am Beispiel des Systems 3, das einen Aluminium-sec-Butylat/Ethylacetoacetat-Komplex (abgekürzt: ASB/EAA) enthält und einer modifizierten Variante, bei der das Ethylacetoacetat (EAA) durch Triethanolamin (TEA) ersetzt wurde und einen Aluminium-sec-Butylat/Triethanolamin-Komplex formt (abgekürzt: ASB/TEA), wird der Einfluss auf Struktur und Barriere untersucht.

Beschichtungen beider Varianten werden dazu 2 Stunden bei 130°C ausgehärtet und mittels ^{29}Si - und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die ^{29}Si - und ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Varianten werden in Abb. 4- 32 und Abb. 4- 33 dargestellt.

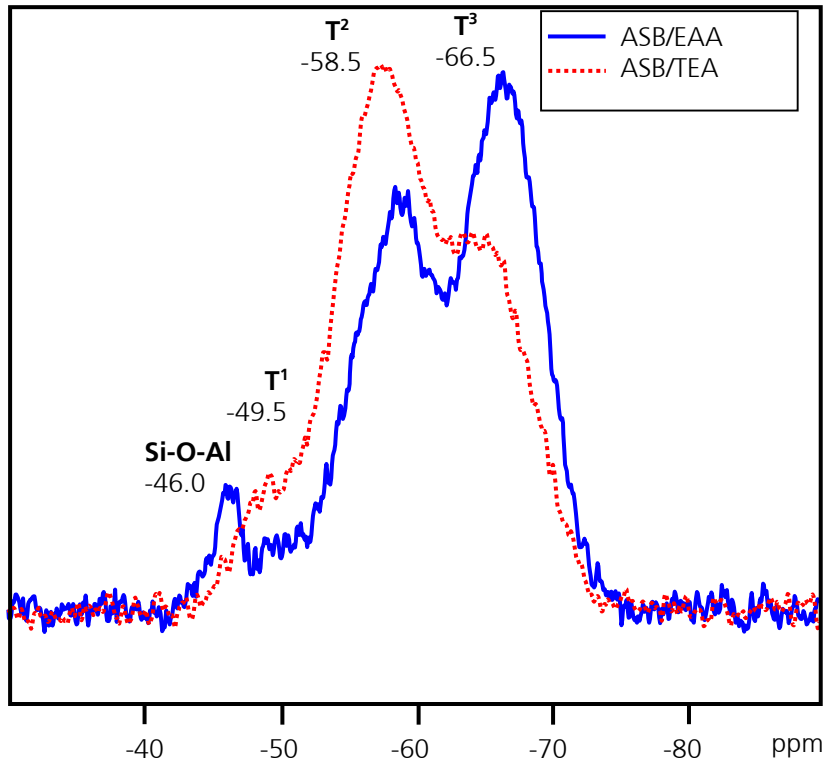


Abb. 4- 32: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - System 3 (ASB/EAA) und mod. System 3 (ASB/TEA)

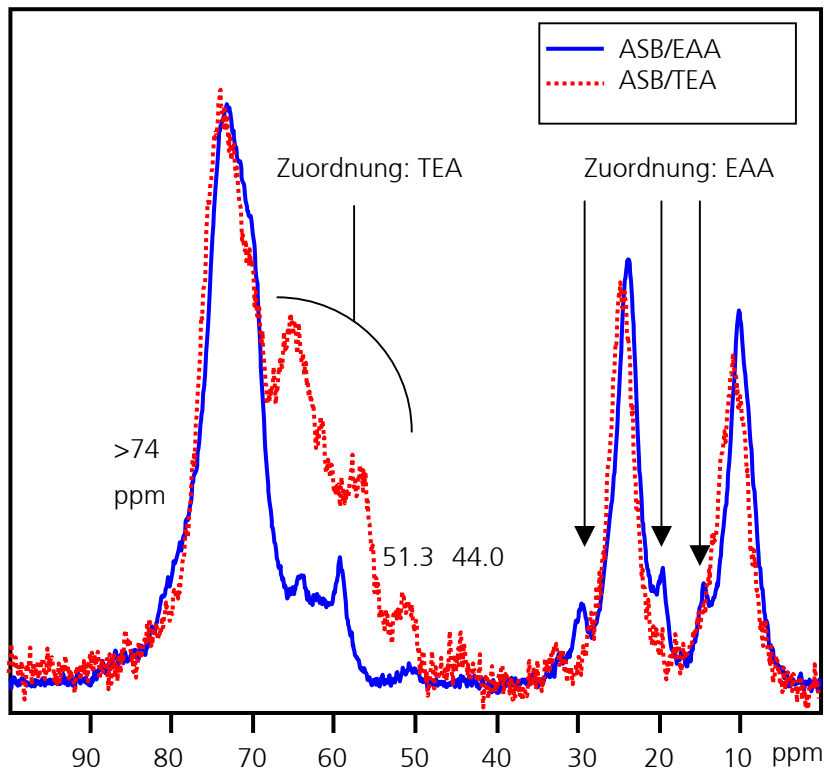


Abb. 4- 33: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren - System 3 (ASB/EAA) und mod. System 3 (ASB/TEA)
Zuordnung der TEA- und EAA-Signale gemäß NMR-Software ACD-Labs

Vergleicht man die ^{29}Si -NMR-Spektren aus Abb. 4- 32 stellt man folgende Unterschiede fest: Das ^{29}Si -NMR-Spektrum von System 3 weist ein Signal bei ca. -46 ppm auf, das auf RSi-(OAl₃)-Gruppierungen hinweist **[68]**. Dieses Signal fehlt bei dem mit Triethanolamin modifizierten System 3. Weiterhin fällt auf, dass die anorganische Vernetzungsdichte im unmodifizierten System 3 deutlich höher ist: Hier überwiegen T³-Gruppen gegenüber den T²-Gruppen. T¹-Gruppen treten nur beim ASB/TEA-modifizierten System 3 auf.

Betrachtet man auch die korrespondierenden ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren, die in Abb. 4- 33 gezeigt werden, so ist festzustellen, dass der Grad der Ringöffnung des Epoxides (Signale bei 51 und 44 ppm) beim TEA-komplexierten System im Vergleich zum Standardsystem niedriger ausfällt. Deutlich zu erkennen sind auch die Signale des jeweiligen Komplexmittels (siehe Markierungen in Abb. 4- 33): Bei Verwendung von EAA treten Peaks bei 14, 21 und 29 ppm auf, bei Verwendung von TEA finden sich breite Signalbanden im Bereich von ca. 57 und ca. 64 ppm. Diese können aufgrund der Intensität eventuell vorhandene Methylether- und Diol-Signale überlagern und erschweren die Auswertung der Spektren. Die Schulter oberhalb 74 ppm, welche die Bildung der Polymerisationsprodukte des Epoxids anzeigt, tritt beim Spektrum des System 3 stärker auf. Insgesamt weist das auf einem ASB/EAA-Komplex basierende System 3 sowohl anorganisch als auch organisch eine höhere Vernetzungsdichte auf.

Abbildung 4- 34 zeigt die ^{27}Al -Spektren des Systems 3 und der mit ASB/TEA-modifizierten Variante. Die Spektren geben die in der Literatur für die jeweiligen flüssigen Komplexe beschriebene Koordination des Aluminiums wieder **[60]**. Während beim Amin-komplexiertem Aluminium eine vierfach Koordination beobachtet wird, bilden EAA und Aluminium ein komplexes System, bei dem 4-, 5- und 6-fach koordiniertes Aluminium nebeneinander vorliegen.

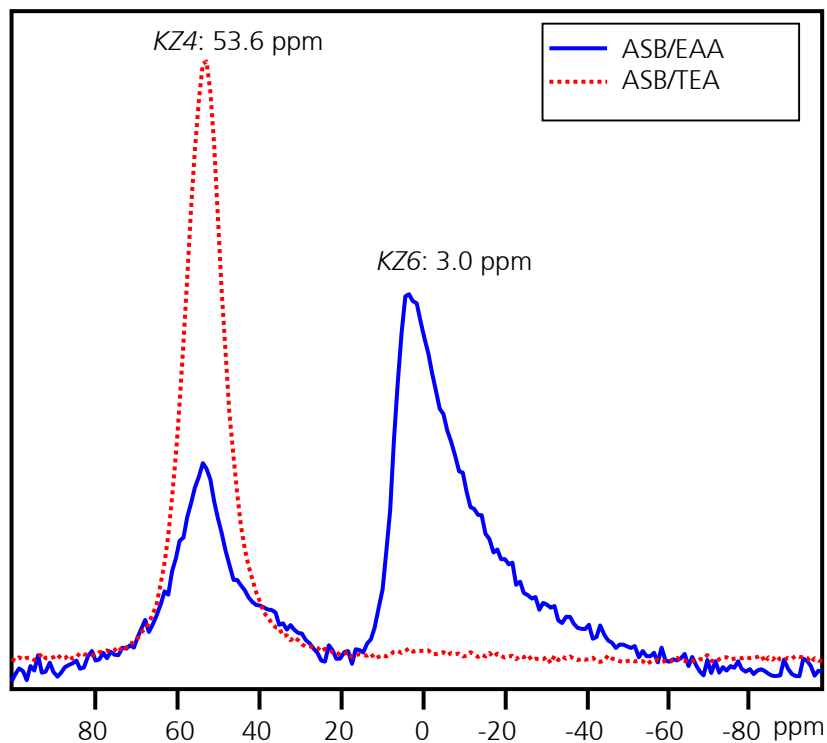


Abb. 4- 34: ^{27}Al -Festkörper-NMR-Spektren - System 3 (ASB/EAA) und mod. System 3 (ASB/TEA)

Die Ergebnisse der ^{29}Si -NMR-, ^{13}C -NMR- und ^{27}Al -NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass das Aluminium sowohl beim System 3 als auch bei der modifizierten Variante auch nach der Aushärtung zumindest teilweise noch in komplexierter Form in der Hybridpolymerschicht vorliegt. Dies bedeutet, dass durch die Aushärtung die chelatisierenden Komplex-Liganden nicht vollständig entfernt werden konnten.

Bei der Variante des System 3 mit ASB/EAA-Komplex kann im ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum ein Signal bei -46 ppm nachgewiesen werden kann (Zuordnung zu $\text{RSi}-(\text{OAl})_3$ -Gruppierungen [68]). Hier ist davon auszugehen, dass zumindest teilweise eine Anbindung des Aluminiums an die silicatische Matrix erfolgt. Bei der Variante mit dem ASB/TEA-Komplex ist diese Anbindung nicht nachzuweisen. Das Aluminium wird durch den Komplexliganden TEA offensichtlich zu stark abgeschirmt.

Triethanolamin ist in der Lage, einen besonders stabilen Chelatkomplex mit Aluminium zu bilden. Dieser wird als Alumatran bezeichnet (Abb. 4- 35) [72, 73].

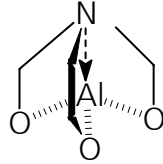


Abb. 4- 35: Struktur von Alumatran

Die TEA-Komplexierung ist dabei offensichtlich so stabil, dass das Aluminium weder wirksam als Lewis-Säure die Ringöffnung des Epoxides katalysieren kann, noch eine Anbindung an das silicatische Netzwerk erfolgt.

Aufgrund der höheren Vernetzungsdichten ist beim System 3 mit ASB/EAA-Komplex daher eine bessere Sauerstoffbarriere als bei der Variante mit ASB/TEA-Komplex zu erwarten. Messungen der Sauerstoffbarriere an Schichten beider Varianten bestätigen dies (Abb. 4- 36).

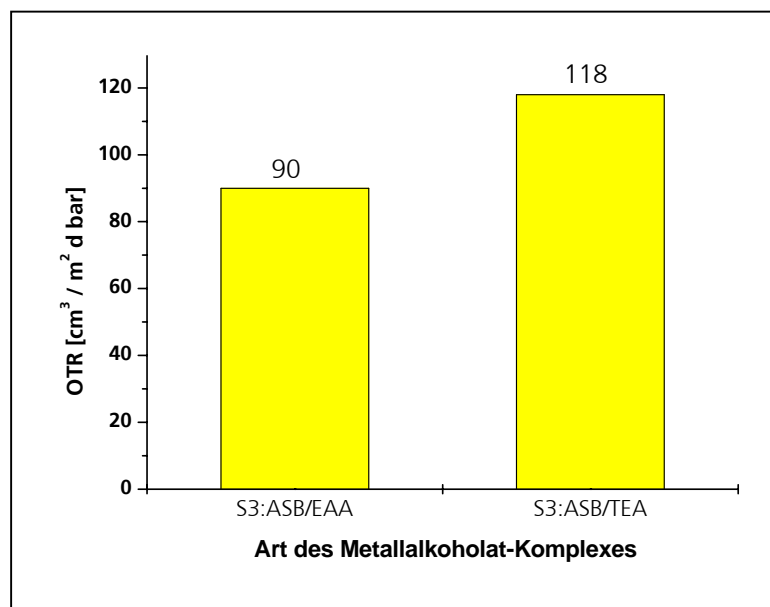


Abb. 4- 36: Sauerstoffdurchlässigkeit des thermisch härtenden System 3 (S3) mit vergleichbaren Anteilen an ASB/EAA- bzw. ASB/TEA-Komplex, Träger: 12 µm PET (OTR=130 cm³ / m² d bar), Nassfilmdicke: 30 µm

ASB/EAA-Komplexe sind zum Erzielen hoher Vernetzungsdichten und guter Barriereigenschaften in GLYMO-haltigen Systemen damit geeigneter als ASB/TEA-Komplexe.

4.2.4 Einfluss vernetzender Amin-Liganden auf die Barriereigenschaften

Abschnitt 4.2.3 hat gezeigt, dass Aluminium-Alkolate mit Amin-funktionellen chelatisierenden Liganden wie Triethanolamin (TEA) stabile Komplexverbindungen bilden. Diese Komplexe führen allerdings bei GLYMO-basierten Hybridpolymeren einerseits zu einer geringeren organischen Vernetzungsdichte, da die Lewisacidität des Aluminiums durch die Ligandenabschirmung verringert wird, andererseits wird auch die anorganische Netzwerkdichte verringert. Dies wird zum einen deutlich durch die Abnahme der T³-Gruppen im ²⁹Si-NMR-Spektrum (siehe Abb. 4- 32), zum anderen verhindert die stabile Komplexierung aber auch eine Anbindung des Aluminiums an das silicatische Netzwerk, wie durch das Fehlen des Signals bei -46 ppm dokumentiert wird. Eine stabile Amin-Komplexierung des Aluminiums kombiniert mit einer Anknüpfungsmöglichkeit an das anorganische Netzwerk könnte aber über eine Erhöhung der anorganischen Vernetzungsdichte und über eine Fixierung des Komplexes z.B. über Silyl-Funktionen des Komplexliganden zu verbesserten Barriereigenschaften führen. Um den Einfluss dieser Maßnahme zu untersuchen, wurde daher beim System 3 ein Teil des Komplexierungsmittels EAA durch das deutlich reaktivere 3-Aminopropyltrimethoxysilan (AMEO) ersetzt.

Tabelle 4- 10 zeigt die verschiedenen Modifikationen des Systems 3. Aufgrund der hohen Reaktivität von AMEO und der rasch einsetzenden Vergelung kann maximal die Hälfte des EAA durch AMEO als Komplexierungsmittel ersetzt werden.

Modifikation	3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan (GLYMO)	3-Aminopropyl-trimethoxysilan (AMEO)	Ethylacetoacetat (EAA)	Aluminium-sec-butylat (ASB)
System 3	80 %	0 %	20 %	20 %
V 1	80 %	5 %	15 %	20 %
V 2	80 %	10 %	10 %	20 %

Tab. 4- 10: Variation der Zusammensetzung bei System 3 (alle Angaben in mol.%)

Abbildung 4- 37 gibt die Sauerstoffbarriere-Werte für die mit AMEO modifizierten Varianten des Systems 3 wieder. Die Wasserdampfbarriere-Werte sind in Abb. 4- 38 dargestellt.

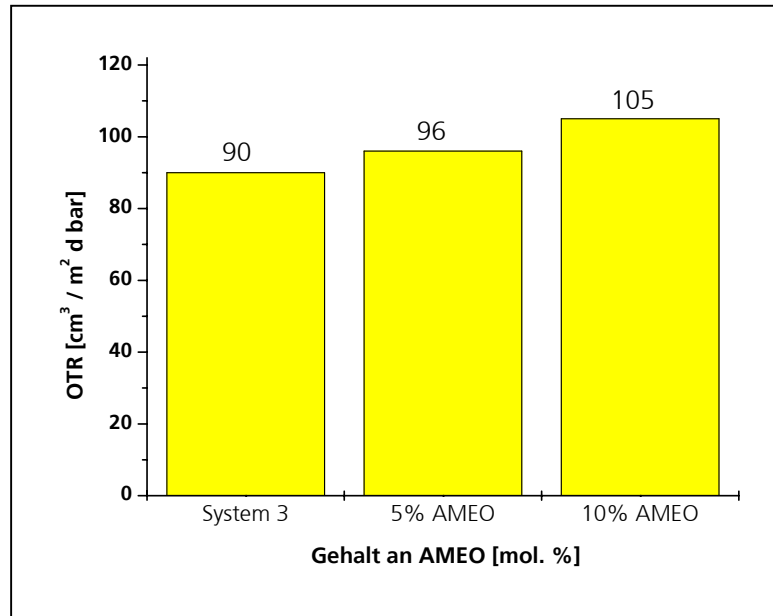


Abb. 4- 37: Sauerstoffdurchlässigkeit von Varianten des thermisch härtenden System 3 mit unterschiedlichem Gehalt an AMEO, Träger: 12 μm PET (OTR=130 $\text{cm}^3 / \text{m}^2 \text{ d bar}$), Nassfilmdicke: 30 μm

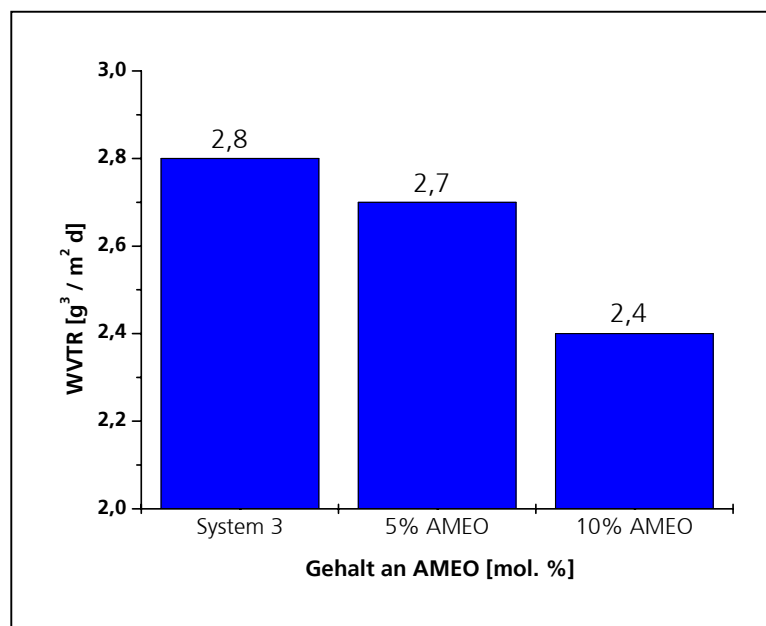


Abb. 4- 38: Wasserdampfdurchlässigkeit von Varianten des thermisch härtenden System 3 mit unterschiedlichem Gehalt an AMEO, Träger: 100 μm PET (WVTR=3.0 $\text{g} / \text{m}^2 * \text{d}$), Nassfilmdicke: 30 μm

Die Barriereergebnisse zeigen, daß sich der AMEO-Anteil negativ auf die Sauerstoffbarriere, aber positiv auf die Wasserdampfbarriere der Hybridpolymerschichten auswirkt.

Der Einfluss von AMEO auf die anorganische Vernetzungsdichte wird durch die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren in Abb. 4- 39 wiedergeben.

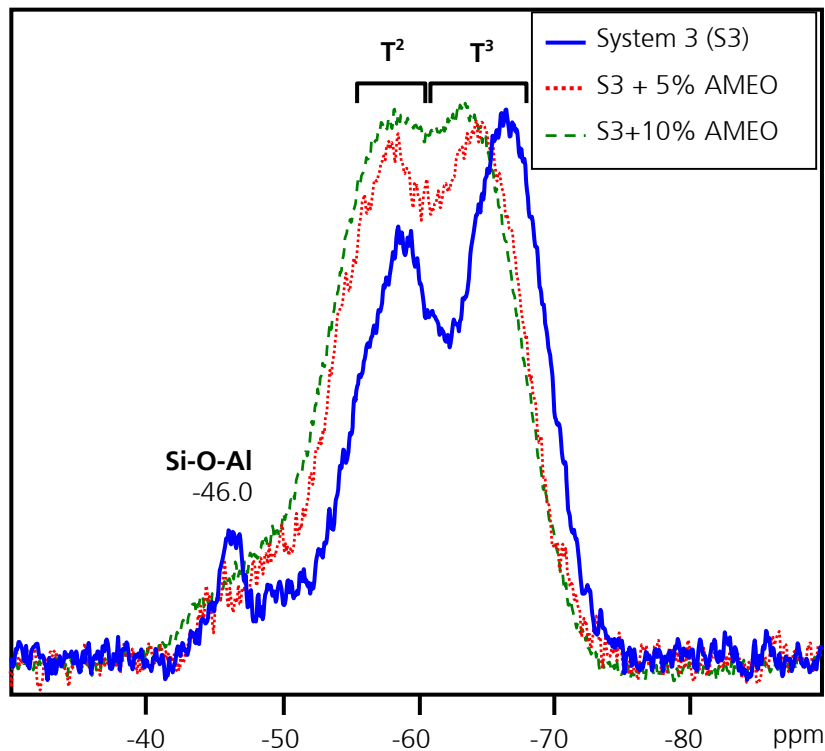


Abb. 4- 39: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - Modifikationen des Systems 3 mit unterschiedlichem Anteil an AMEO; Angaben in mol. %

Die Veränderung des Gehaltes an vernetzbaren Silanol-Gruppen in der Ausgangsformulierung des Barriereackes sowie die starke Signalverbreiterung aufgrund der zunehmenden Rigidität der Matrix erschweren allerdings eine qualitative Beurteilung der anorganischen Vernetzungsdichte. Auffällig ist jedoch die Abnahme des Signals bei -46 ppm mit zunehmendem Gehalt an AMEO. Diese Abnahme bestätigt erneut, dass eine Amin-Komplexierung des Aluminiums offensichtlich eine Anbindung des Aluminiums an die silicatische Matrix verhindert.

Der Einfluss von AMEO auf die organische Vernetzungsdichte wird durch die ^{13}C -NMR-Spektren in Abb. 4- 40 dargestellt. Fokussiert wird hierbei auf die Änderungen bei den Reaktionsprodukten, die sich im Zuge der Ringöffnung des Epoxides bilden.

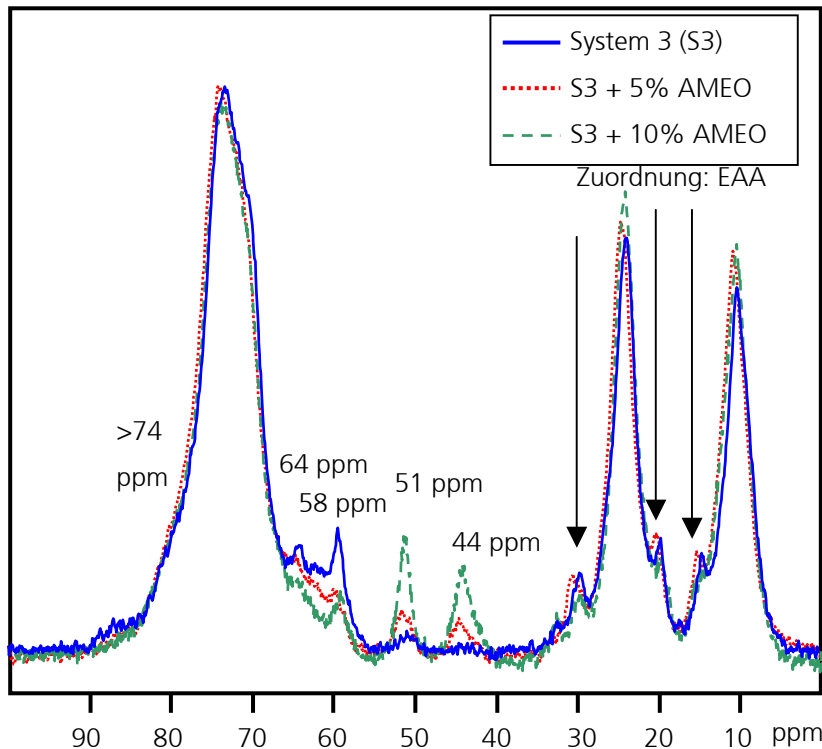


Abb. 4-40: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren - Modifikationen des Systems 3 mit unterschiedlichem Anteil an AMEO; Angaben in mol.%

Durch den Restgehalt an Epoxid (Signale bei 51 und 44 ppm) wird deutlich, dass der Grad der Epoxidöffnung mit steigendem Anteil an AMEO abnimmt. Dies bestätigt das Ergebnis aus Abschnitt 4.2.3: Die Ringöffnung des Epoxids wird durch Amin-komplexiertes Aluminium offensichtlich weitaus weniger katalysiert. Im Bereich der Polymerisationsprodukte des Epoxides, d.h. oberhalb von 74 ppm, finden sich bei den untersuchten Proben allerdings keine signifikanten Unterschiede. Die Proben unterscheiden sich im Wesentlichen bei den Anteilen von Methylethern (58 ppm) und Diolen (64 ppm), die neben der Polymerisation als weitere Produkte der Ringöffnungsreaktion entstehen können.

Die unterschiedlich starke Ausprägung der Epoxidöffnung in Abhängigkeit vom AMEO-Anteil führt, wie in den vorangegangenen Abschnitten mehrfach beobachtet, zu einer Abnahme der Sauerstoffbarrierewirkung. Im Hinblick auf die Wasserdampfbarriere wird mit steigendem AMEO-Anteil jedoch eine Verbesserung festgestellt. Wahrscheinliche Ursache hierfür ist das dichtere anorganische Netzwerk, dass durch die Erhöhung des Alkoxysilananteils durch AMEO-Zugabe generiert wird. Dies steht im Einklang mit früheren Untersuchungen von Hoffmann **[13]** über die Zusammenhänge zwischen anorganischer Netzwerkdichte und Wasserdampfdurchlässigkeit von Hybridpolymeren.

4.2.5 Einfluss des Anteils an Metallkomplex auf die Barrierewirkung

Der Einfluss des Anteils des Metallkomplexes in der Lackformulierung auf die Struktur und Sauerstoffbarriere der Hybridpolymermatrix wird anhand von Variationen des ASB/EAA-Anteils im System 3 untersucht. Tabelle 4- 11 zeigt die getesteten Systeme:

Variante	3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan (GLYMO)	Aluminium-sec-butylat/ Ethylacetoacetat-Komplex (ASB/EAA)
V 1	99 %	1 %
V 2	95 %	5 %
V 3	90 %	10 %
System 3	80 %	20 %
V 4	70 %	30 %

Tab. 4- 11: Variation des Gehaltes an ASB/EAA-Komplex im System 3; Angaben in mol. %

Die Sauerstoffbarrierewerte dieser Varianten sind in Abb. 4- 41 dargestellt.

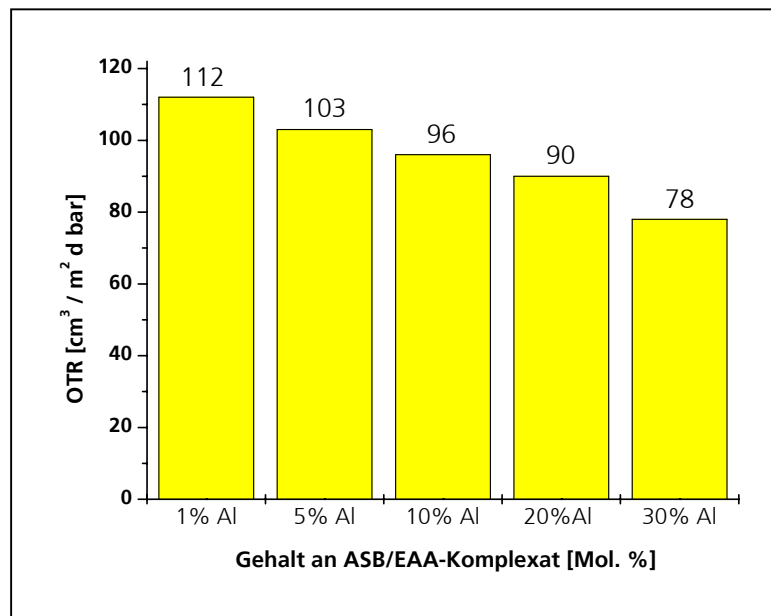


Abb. 4- 41: Sauerstoffdurchlässigkeit von Varianten des thermisch härtenden System 3 mit unterschiedlichem Gehalt an ASB/EAA-Komplex, Angaben in Mol.%, Träger: 12 µm PET (OTR=130 cm³ / m² d bar), Nassfilmdicke: 30 µm

Man erkennt, dass die Sauerstoffbarriere mit zunehmendem Gehalt an komplexiertem Aluminium-sec-butylat zunimmt.

Der Einfluss des geänderten Anteils des ASB/EAA-Komplexes auf die anorganische Netzwerkdicke verdeutlicht Abb. 4- 42. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden hier nur drei Varianten dargestellt.

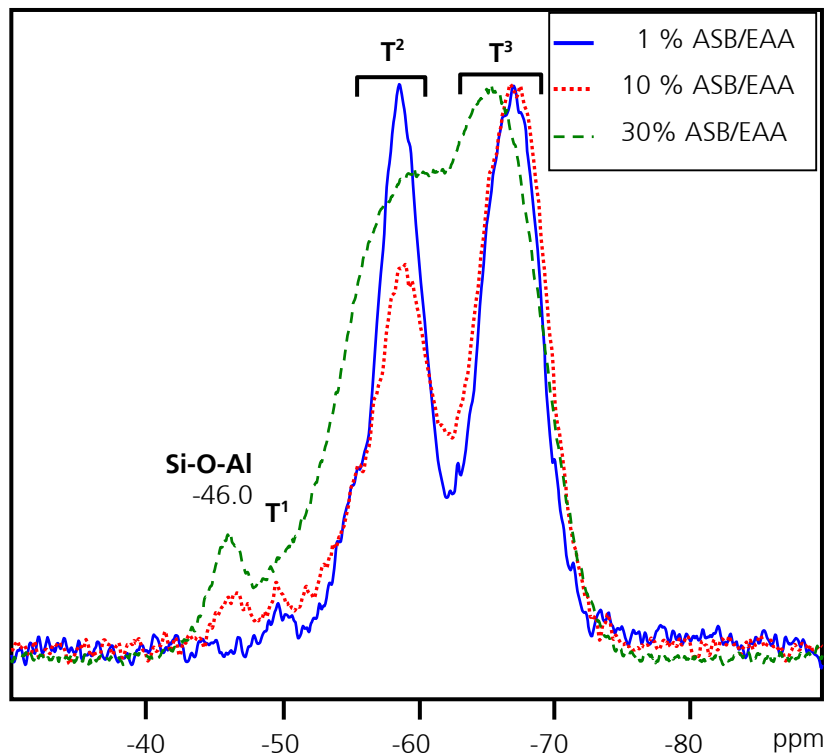


Abb. 4- 42: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - Modifikationen des Systems 3 mit unterschiedlichem Gehalt an ASB/EAA; Angaben in mol. %

Aufgrund des stark unterschiedlichen Anteils an GLYMO können die anorganischen Netzwerkdichten hier nicht unmittelbar miteinander verglichen werden. Auf eine qualitative Bewertung der Netzwerkdicke wird daher verzichtet.

Man erkennt, dass sich die Halbwertsbreite der Silicium-Signale mit zunehmendem Anteil an Aluminium-Komplex vergrößert. Dies weist auf eine Zunahme der Rigidität der Matrix hin [67]. Das Signal bei -46 ppm wird $\text{RSi}-(\text{OAl})_3$ -Einheiten zugeordnet [68] und wächst erwartungsgemäß mit steigendem Aluminiumgehalt der Probe.

Bei der Probe mit einem Anteil von einem Mol.% Aluminium-Komplex handelt es sich um eine Beschichtung, die nahezu auf reinem GLYMO basiert. Man stellt hier ein ausgeglichenes Verhältnis von T^2 - und T^3 -Gruppierungen fest. Überraschend ist der geringe Restanteil an T^1 -Gruppen (vergleiche hierzu Abb. 4- 20 in Abschnitt 4.2.1.1).

Die Probe mit zehn Mol.% Aluminium-Komplex weist einen hohen Anteil an T³-Gruppen auf, was als hohe anorganische Vernetzungsdichte zu interpretieren ist.

Bei der Probe mit 30 mol. % Komplex-Anteil ist die Halbwertsbreite der Peaks so groß, dass die Signale für T²- und T³-Gruppierungen nicht mehr eindeutig zu trennen sind.

Die korrespondierenden ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren sind in Abb. 4- 43 dargestellt.

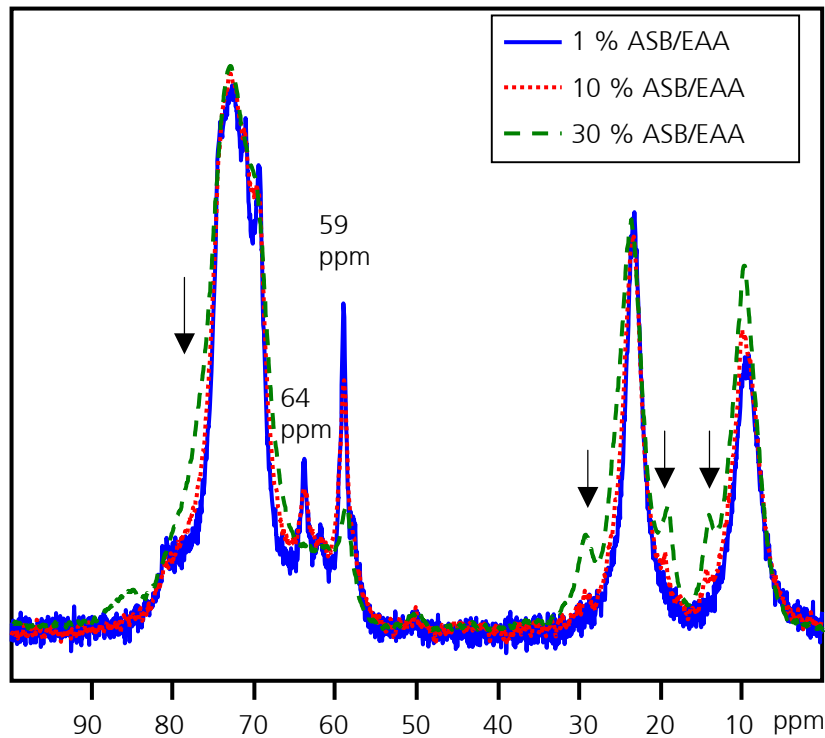


Abb. 4- 43: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren - Modifikationen des Systems 3 mit unterschiedlichem Gehalt an ASB/EAA; Angaben in mol. %

Auch bei den ¹³C-NMR-Spektren ist ein direkter Vergleich nicht zulässig. Man erkennt jedoch, dass bei den drei dargestellten Varianten eine nahezu vollständige Öffnung des Epoxids erfolgt ist. Die mit Pfeilen markierten Stellen im Spektrum weisen auf den zunehmend erhöhten Restanteil an sec-Butylat in der Beschichtung hin (die Zuordnung der Banden zu sec-Butylat erfolgte durch die Software ACD-Labs). Erkennbar ist weiterhin, dass mit abnehmendem Gehalt an ASB/EAA-Komplex eine Zunahme an Diolen (64 ppm) und Methylethern (59 ppm) als Reaktionsprodukte der Öffnungsreaktion des Epoxids auftritt. Dies könnte auf eine Abnahme der organischen Vernetzungsdichte mit sinkendem Gehalt an ASB/EAA-Komplex hinweisen.

Die Verhältnisse der Koordinationszahlen des Aluminiums in der Hybridpolymerschicht verändern sich in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an ASB/EAA-Komplex. Dies belegen die in Abb. 4- 44 dargestellten ^{27}Al -NMR-Festkörper-Spektren.

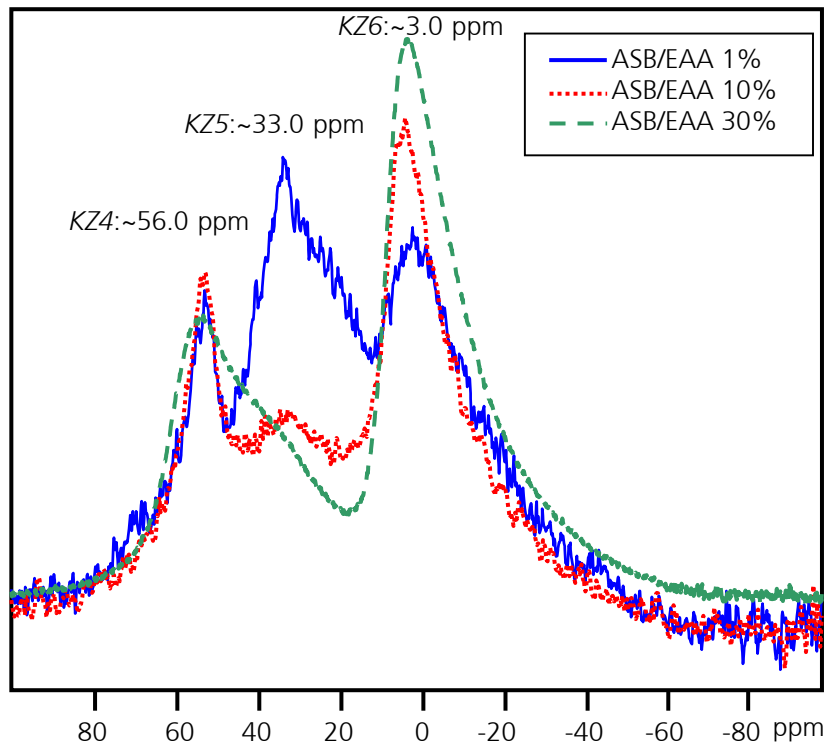


Abb. 4- 44: ^{27}Al -NMR-Festkörper-Spektren - Modifikationen des Systems 3 mit unterschiedlichem Gehalt an ASB/EAA; Angaben in mol. %

Mit zunehmendem Gehalt an ASB/EAA-Komplex findet eine Verschiebung der Hauptkoordination des Aluminiums zur KZ 6 statt. Dies lässt den Schluss zu, dass eine Erhöhung des Aluminiumgehaltes nicht unmittelbar auch zu einer gleichmäßigen Verteilung und erhöhten Einbindung des Aluminiums in die silicatische Matrix führt. Aluminium, das in die silicatische Matrix eingebunden werden kann, weist die KZ 4 auf. Wie durch den steigenden Anteil von sec-Butylat in der Beschichtung (siehe Abb. 4- 43) gezeigt wird, bilden sich mit höherem ASB/EAA-Komplex-Anteil im Barriereleck wahrscheinlich zunehmend Phasen im Hybridpolymer aus, in denen das Aluminium noch komplexiert vorliegt. Die mit steigendem Aluminium-Gehalt festgestellte Verbesserung bei der Sauerstoffbarriere könnte daher einerseits auf eine möglicherweise höhere organische Vernetzungsdichte, andererseits aber auch auf die Erhöhung der Polarität innerhalb der Hybridpolymerschicht aufgrund von Komplex-Phasen zurückzuführen sein. Zum Einfluss der Polarität auf die Sauerstoffbarriere siehe auch Abschnitt 4.3.1.

4.2.6 Einfluss der Härtingsbedingungen auf die Netzwerkdicke

Die bestmögliche Sperrwirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf kann bei Hybridpolymeren nur durch optimale Aushärtung, d.h. bei maximalen Vernetzungsdichten erzielt werden. Bei Beschichtungen auf PET wird im Labor üblicherweise für 120 Minuten bei 130°C gehärtet. Diese Trocknungszeiten können bei industriellen Applikationsverfahren, bei denen kontinuierlich von Rolle-zu-Rolle beschichtet wird, nicht erreicht werden.

Abbildung 4- 45 zeigt die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren eines optimal gehärteten Labormusters (120 Minuten bei 130°C) und eines Produktionsmusters, das mit einer Geschwindigkeit von 30 m/min. bei 100°C durch einen 15 m langen Trocknungskanal gefahren wurde. Dies entspricht einer Trocknungsdauer von ca. 30 s bei 100°C. Der niedrigere anorganische Vernetzungsgrad des Produktionsmusters ist durch die geringere Anzahl an T^3 -Gruppen deutlich erkennbar.

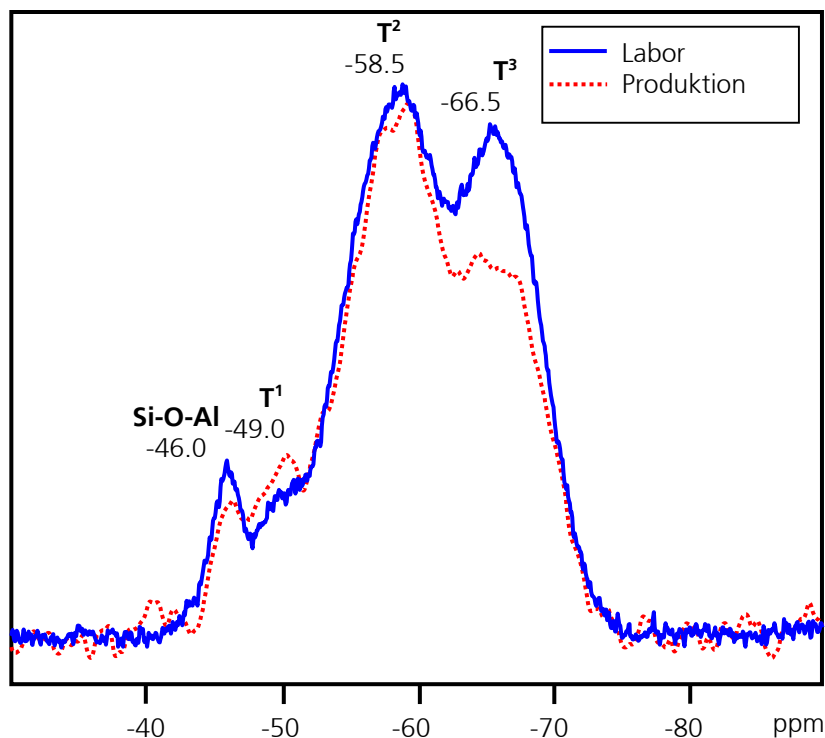


Abb. 4- 45: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - System 3. Labormuster System 3 (120 min. bei 130°C gehärtet) und Produktionsmuster System 3: (30 s 100°C)

Um auch bei der Rolle-zu-Rolle-Fertigung auf einen optimalen, den Labormustern vergleichbaren Vernetzungsgrad zu kommen, sind verschiedene Maßnahmen denkbar:

- a) Erhöhung der Trocknertemperaturen.
- b) Vergrößerung der Trocknerkapazität durch längere Trocknerstrecken.
- c) Nachhärtung durch Lagerung bei erhöhten Temperaturen.
- d) Einsatz zusätzlicher Trocknungsverfahren.

Punkt a) wird limitiert durch die verwendeten Trägerfolien, die nur eine eingeschränkte Temperaturstabilität aufweisen.

Den Punkten b) und c) stehen wirtschaftliche Überlegungen entgegen: Trockenkanalstrecken an den Lackiermaschinen sind zumeist vorgegeben und längere Lagerzeiten, speziell unter kontrollierten Lagerbedingungen sind teuer.

Als zusätzliches Trocknungsverfahren gemäß d) ist IR-Trocknung eine im industriellen Fertigungsprozess einsetzbare Alternative.

Um den Einfluss von IR-Trocknung bzw. kombinierter thermischer und IR-Trocknung auf den Vernetzungsgrad von Hybridpolymeren zu untersuchen, wurden Beschichtungsproben des System 3 unterschiedlichen Trocknungsverfahren unterzogen und mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie auf die Vernetzungsdichte untersucht. Die geprüften Trocknungsvarianten werden in Tab. 4- 12 dargestellt.

Trocknungsvarianten:
2 h thermische Trocknung bei 130°C (Referenz)
20 min. thermische Trocknung bei 100°C
IR-Trocknung
20 min. thermische Vortrocknung bei 100°C und IR-Nachtrocknung

Tab. 4- 12: Übersicht Trocknungsvarianten

Abbildung 4- 46 zeigt ^{29}Si -Festkörper-Spektren des System 3 nach unterschiedlicher Aushärtung. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf das T^2 -Signal normiert.

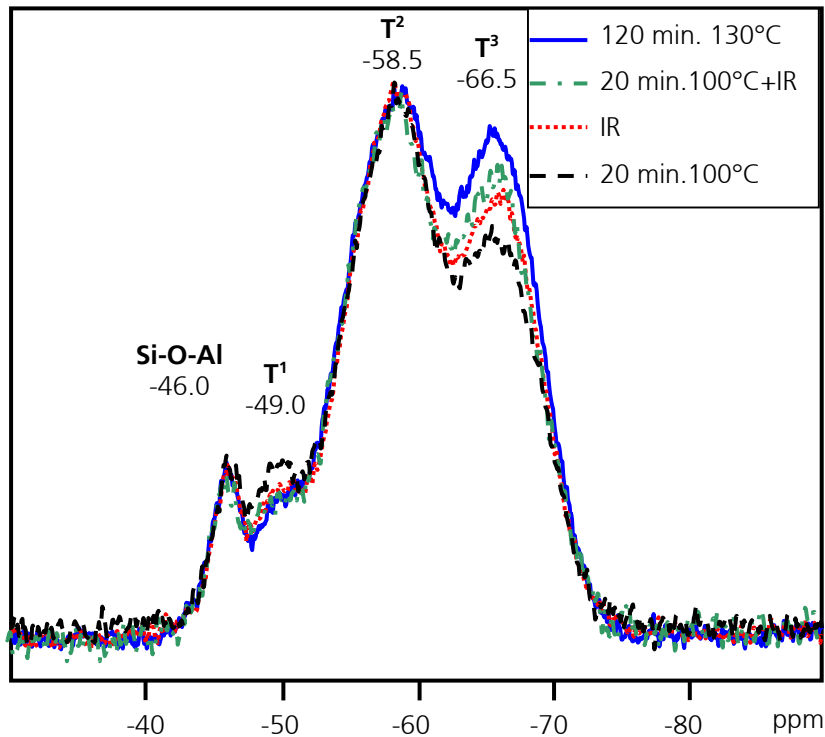


Abb. 4- 46: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - System 3 (unterschiedliche Aushärtung)

Die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren zeigen, dass die anorganische Vernetzungsdichte nach 120 Minuten thermischer Behandlung am weitesten fortgeschritten ist (eine vollständige Vernetzung, d.h. nur T³-Gruppen kann nicht erreicht werden, da die wachsende anorganische und organische Netzwerkdicke zu einer zunehmenden Fixierung der $[\text{RSiO}]_3$ -Einheiten in der Matrix führt).

Im Vergleich zeigt die nur 20 Minuten thermisch gehärtete Probe deutliche Restanteile an T¹-Gruppen sowie die geringste Anzahl an T³-Gruppen.

Die IR gehärtete Probe weist weniger T¹-Gruppen und bereits deutlich mehr T³-Gruppen auf.

Eine noch höhere und fast an die Referenz-Probe heranreichende Vernetzungsdichte wird durch eine Kombination von thermischer Härtung mit IR-Nachtrocnung erzielt.

Das bei allen Trocknungsvarianten nach Normierung auf den T²-Peak überraschenderweise in gleicher Intensität auftretende Signal bei - 46 ppm kann $[\text{Si-O-Al}]$ -Gruppierungen zugeschrieben werden [68]. Die Ausbildung dieser Gruppen ist dabei offensichtlich unabhängig von den Trocknungsbedingungen.

Bei der Betrachtung der organischen Vernetzungsdichte zeigt sich, dass die unterschiedlichen Härtingsbedingungen zu geringeren Unterschieden führen, als dies bei der anorganischen Netzwerkichte der Fall war. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in Abb. 4- 47 nur drei Proben gezeigt.

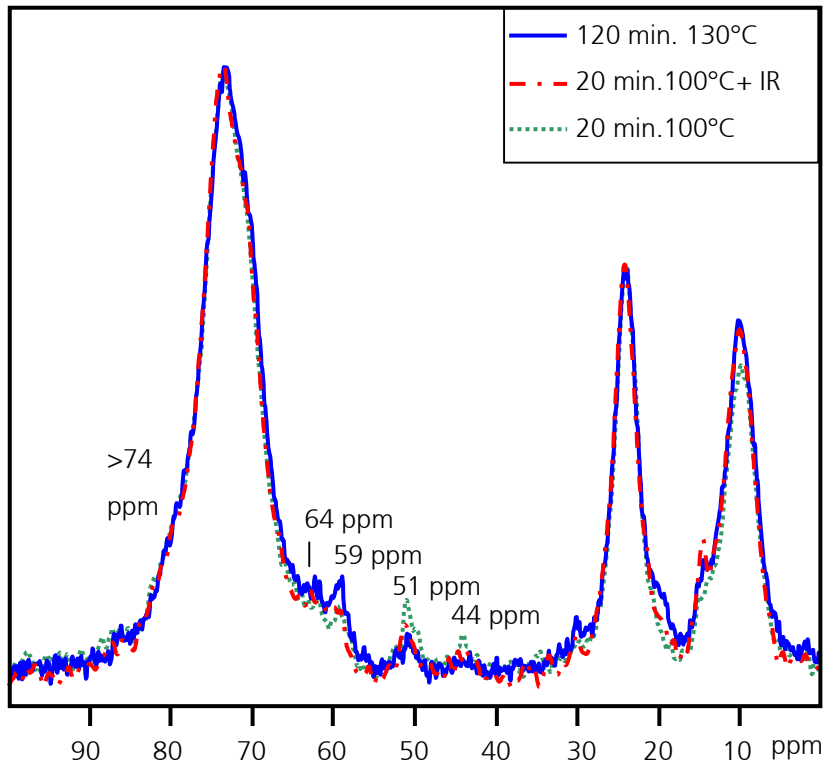


Abb. 4- 47: ¹³C-Festkörper-NMR-Spektren - System 3 (unterschiedliche Aushärtung)

Der Aufbau des organischen Netzwerkes verläuft beim GLYMO-haltigen System 3 unter Öffnung des Epoxid-Ringes (siehe Abschnitt 4.2.1.2). Der Restanteil an Epoxid (Signal bei 51 und 44 ppm) liefert daher einen ersten Hinweis auf den Fortschritt der organischen Vernetzung. Die möglichen Produkte der Ringöffnungsreaktion, wie z.B. Oligomere (im Bereich oberhalb 74 ppm), Methylether (59 ppm) und Diole (64 ppm) sind den vorangegangenen Abschnitten eingehend erläutert worden. An dieser Stelle wird auf eine weitere Diskussion verzichtet, da die Spektren keine neuen Erkenntnisse liefern.

Am wenigsten Epoxid lässt sich bei der für 120 Minuten bei 130°C ausgehärteten Probe nachweisen. Die 20 Minuten bei 100°C gehärtete Probe zeigt hingegen den höchsten Restgehalt an Epoxid. Wird bei diesen Härtingsbedingungen zusätzlich mit IR nachgetrocknet, sinkt der Epoxid-Gehalt bereits auf einen mittleren Wert. Die ausschließlich IR-getrocknete Probe (aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht

gezeigt) zeigt dabei ein vergleichbares Spektrum, wie die 20 Minuten bei 100°C gehärtete und dann IR-nachgetrocknete Probe.

Aus diesen strukturellen Untersuchungen kann abgeleitet werden, dass die Härtingszeit hybridpolymerer Beschichtungen durch Einsatz von IR-Trocknung deutlich verkürzt werden kann. Als besonders effektiv hat sich dabei das Nachschalten einer IR-Trocknungseinheit herausgestellt, mit der auch bei nur kurzen Aushärtezeiten durch IR-Nachhärtung fast eine optimale Aushärtung erzielt werden kann. Dies bedeutet, dass auch bei industriellen Applikationsprozessen, bei denen die Trockenkanallängen nicht für eine optimale Aushärtung der Hybridpolymere ausreichen, durch Nachschalten einer IR-Trocknung höhere Vernetzungsdichten und damit bessere Barriereigenschaften bei Hybridpolymer-Beschichtungen erzielt werden können.

4.2.7 Zusammenfassung: Hybridpolymere Barriersysteme

In den vorangegangenen Abschnitten wurde untersucht, wie die Barriereigenschaften hybridpolymerer Schichten durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden.

Es zeigte sich dabei, dass ein hoher Vorvernetzungsgrad im Lack, wie er durch Lagerung bei Raumtemperatur entstehen kann, zu einer Verschlechterung bei den Sauerstoffbarriereigenschaften führt.

In Bezug auf die Lackformulierung wurde ermittelt, dass Amin-funktionelle Verbindungen wie Triethanolamin mit Aluminium-sec-butylat sehr stabile Alumatran-Komplexe bilden. Diese führen zu Hybridpolymerschichten mit herabgesetzten Vernetzungsdichten und verringerter Sauerstoffbarriere.

Wird als Komplexligand das Amin-funktionelle Alkoxy-silan AMEO eingesetzt, verschlechtert sich die Sauerstoffbarrierewirkung, bei den Barriereigenschaften gegenüber Wasserdampf stellt sich jedoch eine Verbesserung ein. Dies kann auf eine stark erhöhte anorganische Vernetzungsdichte zurückgeführt werden.

Hohe Anteile an ASB/EAA-Komplexen verbessern in Epoxid-basierten Hybridpolymersystemen die Sauerstoffbarriere. Strukturelle Untersuchungen deuten darauf hin, dass nicht nur die Vernetzungsdichte, sondern auch die Erhöhung der Polarität innerhalb der Beschichtung die Sauerstoffbarriereigenschaften steigern kann.

Um Hybridpolymere auch in industriellen Produktionsprozessen einsetzen zu können, ist eine optimale Aushärtung auch bei nur kurzen Trockenzeiten erforderlich. Es konnte

demonstriert werden, dass eine Kombination aus thermischer Vortrocknung und IR-Nachrocknung, wie sie in einem industriellen Produktionsprozess umsetzbar ist, zu einer deutlichen Verkürzung der Trocknungszeiten und dennoch zu einem hohem Vernetzungsgrad führen kann.

Hybridpolymere bieten nicht nur gute Barriereigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen, sondern können auch als Schutzschicht gegen die Migration weiterer chemischer Verbindungen fungieren. Im nächsten Abschnitt sollen die für einen optimalen Migrationsschutz relevanten chemischen und strukturellen Eigenschaften ermittelt werden.

4.3 Migrationsschutzschichten

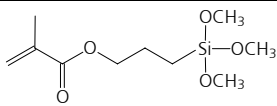
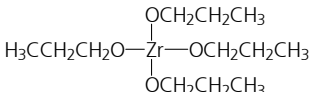
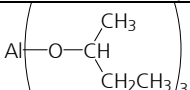
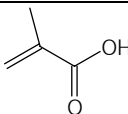
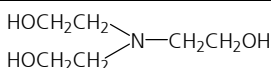
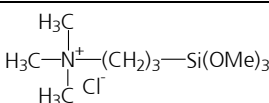
4.3.0 Einleitung

Hybridpolymere Barrierschichten bieten einen hohen Schutz gegenüber der Migration chemischer Substanzen, wie z.B. Weichmachern (siehe Abschnitt 2.1.3). Nachfolgend wird am Beispiel einer hybridpolymeren Schutzbeschichtung für PVC erarbeitet, welche chemischen und strukturellen Eigenschaften für einen optimalen Migrationsschutz relevant sind. Da der im PVC enthaltene Weichmacher bei höheren Temperaturen, wie sie z. B. bei thermischen Trocknungsprozessen auftreten, zum Ausmigrieren neigt und dies zu Geruchsbelästigung, vorzeitiger Materialversprödung und Zwischenschichthaftungsproblemen führen kann, stehen für die Beschichtung des PVC strahlenhärtende Hybridpolymer-Systeme als Migrationsschutzschichten im Blickpunkt.

4.3.1 Hybridpolymere Beschichtungen als Migrationsschutz

Am Beispiel von Variationen des strahlenhärtenden System 5 wird der Einfluss der Lackformulierung auf die Weichmachermigration untersucht. Hierbei wird die Art des Metall-Komplexes, der Anteil an UV-vernetzendem Alkoxysilan, sowie der Einfluss einer weiteren Ammonium-funktionellen Alkoxysilan-Komponente untersucht. Die Ausgangsformulierung System 5 wird nachfolgend als Variante 1a bezeichnet.

Tabelle 4- 13 gibt einen Überblick über die Zusammensetzungen der untersuchten Varianten:

Alkoxysilane und Metalalkoxide	Variante 1 (a, b)	Variante 2 (a, b, c)	Variante 3 (a)
 <p>Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO)</p>	a: 80, b: 80	a: 80, b: 70, c: 60	a: 40
 <p>Zirkon-<i>n</i>-propoxid (ZNP)</p>	a: 20, b: 20		
 <p>Aluminum-sec-butoxid (ASB)</p>		a: 20, b: 30, c: 40	a: 20
 <p>Methacrylsäure (MA)</p>	a: 20		
 <p>Triethanolamin (TEA)</p>	b: 20	a: 20, b: 30, c: 40	a: 20
 <p>N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid</p>			a: 40

Tab. 4- 13: Variationen der Zusammensetzung des Systems 5 (=Variante 1a). Angaben in mol. %

Die Bestimmung der Weichmachermigration in den mit unterschiedlichen Lackvarianten beschichteten PVC-Proben, wurde am Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie (FILK) gGmbH in Freiberg nach DIN 53405 durchgeführt. Zur Verkürzung der Testzeiten wurde dabei auf ein Weich-PVC-Material mit einem sehr hohen Gehalt Dioctylphthalat (DOP, Anteil: 60 Masse-%) zurückgegriffen.

Parallel dazu wurden Sauerstoffbarrieremessungen durchgeführt. Ziel war es, eine mögliche Korrelation zwischen Migrationseigenschaften und Sauerstoffbarriere herzustellen. Hierdurch könnten aufwendige Migrationsbestimmungen durch Sauerstoffbarrieremessungen ersetzt werden, die hinsichtlich Zeit- und Messaufwand geringere Anforderungen stellen. Da der im PVC enthaltene Weichmacher die elektrochemische Messzelle des Sauerstoffpermeationsmessgerätes nach kurzer Zeit

zerstört hätte, wurden die Barrieremessungen an Beschichtungen auf BOPP-Träger durchgeführt.

Abbildung 4- 48 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Weichmachermigration sowie Sauerstoffbarrieremessungen.

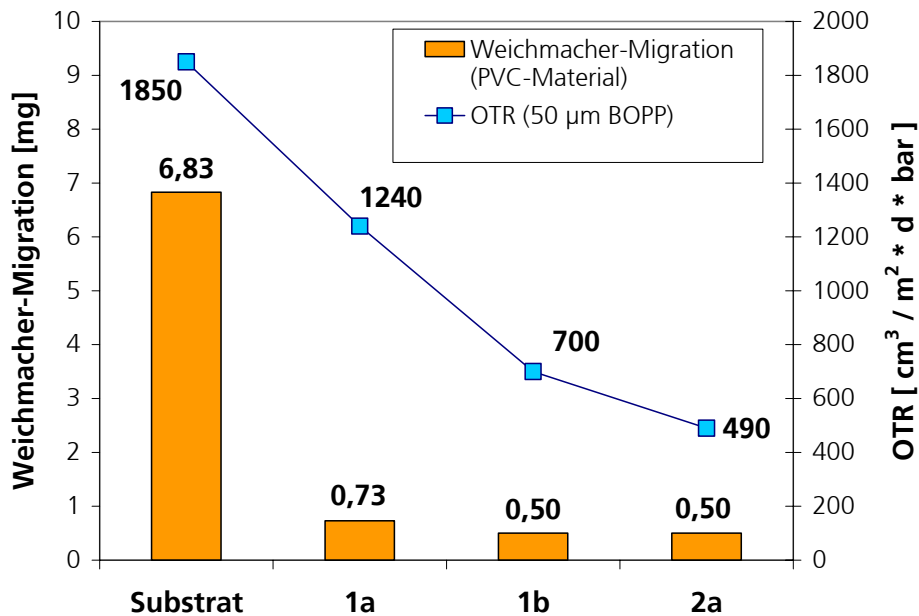


Abb. 4- 48: Weichmachermigration (PVC) und Sauerstoffpermeationswerte (50 µm BOPP) der Beschichtungsvarianten 1a, 1b und 2a; Trägersubstrat: PVC bzw. 50 µm BOPP, Nassfilmdicke: 10 µm

Man erkennt, dass die hybridpolymeren Beschichtungen die Weichmachermigration aus PVC deutlich absenken: Der Austausch des ZNP/MA-Komplexes in Variante 1a gegen einen ZNP/TEA-Komplex in Variante 1b führt dabei zu einer weiteren Absenkung der Weichmachermigration auf 0,5 mg. Den gleichen Wert erzielt man, wenn der ZNP/MA-Komplex in Variante 1a durch einen ASB/TEA-Komplex in Variante 2a ersetzt wird.

Die Beschichtungsvarianten wurden auch auf BOPP-Träger aufgebracht und im Hinblick auf die Sauerstoffbarriereigenschaften charakterisiert. Hierbei zeigt sich tendenziell ein Zusammenhang zwischen Migrationsschutz und Sauerstoffsperrwirkung: Es wird deutlich, dass ein Wechsel von der Variante 1a zur Variante 1b auch in einer deutlichen Verbesserung der Sauerstoffbarriere resultiert.

Eine weitere Steigerung der Sauerstoffbarriere kann mit der Variante 2a erzielt werden. Gegenüber der Variante 1b bleibt die Weichmachermigration mit Variante 2a aber

unverändert bei 0,50 mg. Dieser Wert stellt allerdings bereits die Nachweisgrenze des verwendeten Messaufbaus dar.

Um die strukturellen Auswirkungen der unterschiedlichen Metall-Komplexe auf die anorganische Netzwerkdichte im Hybridpolymer zu untersuchen, wurden die Varianten 1a, 1b und 2a mittels ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektroskopie charakterisiert (Abb. 4- 49).

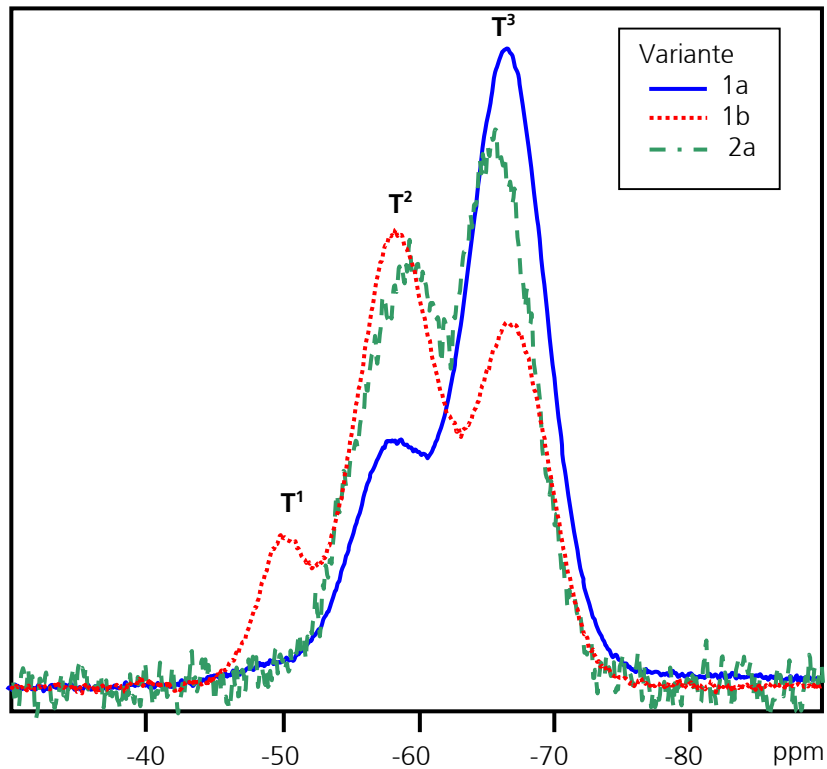


Abb. 4- 49: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektren - Beschichtungsvarianten 1a, 1b und 2a

Eine Analyse der T-Gruppen-Verhältnisse der einzelnen Spektren zeigt, dass die höchste anorganische Vernetzungsdichte bei Variante 1a auftritt (größter Anteil an T^3 -Gruppen). Wie u. a. aus Abschnitt 4.2.3 bekannt ist, verhindert die Komplexierung von Aluminium mit Triethanolamin (TEA) eine Anbindung des Aluminiums an das silicatische Netzwerk. Variante 2a zeigt daher trotz Aluminium-Anteil kein Signal bei -46 ppm [68]. Der Aluminium-TEA-Komplex, der wahrscheinlich als Alumatran [72, 73] vorliegt, fungiert als Netzwerkwandler und führt so zu einer verringerten Vernetzungsdichte.

Der geringste anorganische Vernetzungsgrad findet sich bei Variante 1b, die auch nach der Härtung noch T^1 -Gruppen zeigt. Hier könnte es zur Bildung von Alumatran-analogen Zirkon-Komplexen kommen, die aus der Literatur [72, 73] bekannt sind. Als

Netzwerkwanler könnten diese dann ebenfalls zu einer reduzierten Vernetzungsdichte beitragen.

Die in Abb. 4- 48 für die Varianten 1a, 1b und 1c dargestellten Messwerte für die Sauerstoffbarriere sind durch die ^{29}Si -Festkörper-NMR-Untersuchungen nicht erklärbar. Aus diesem Grund wird auch das organische Netzwerk der Proben betrachtet.

Bei den hier untersuchten strahlenhärtenden Hybridpolymersystemen erfolgt der Aufbau des organischen Netzwerkes über die photochemisch induzierte Polymerisation der Methacrylat-Gruppen des MEMO. Zur Ermittlung der im ^{13}C -NMR relevanten Bandenlagen wurde daher ein Vorversuch unternommen, bei dem je eine Probe der Variante 1b mit und ohne Photoinitiator strahlengehärtet wurden. Da bei der Variante ohne Photoinitiator keine Polymerisation erfolgt, kann bei dieser Probe kein organisches Netzwerk aufgebaut werden. Eine Bestimmung der für die Bildung des organischen Netzwerkes relevanten Signallagen ist so durch einen direkten Vergleich möglich.

Die Ergebnisse der beschriebenen ^{13}C -Festkörper-NMR-Messungen werden in Abb. 4- 50 dargestellt.

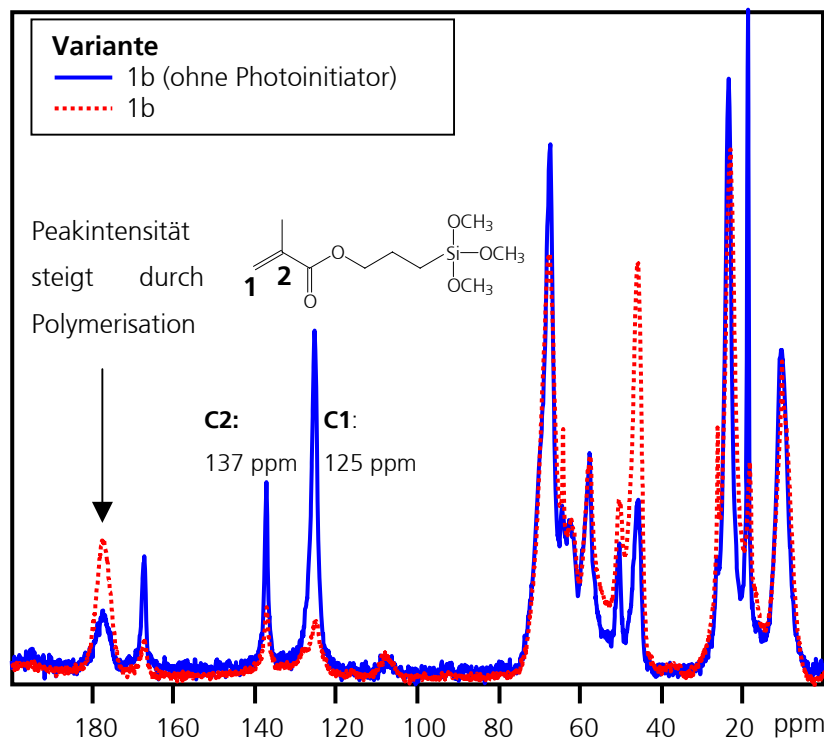


Abb. 4- 50: ^{13}C -Festkörper-NMR Spektren – Beschichtungsvariante 1b (mit und ohne Photoinitiator)

Man erkennt, dass der unvernetzten Methacrylat-Gruppe des MEMO die beiden Signale bei 125 und 137 ppm zugeordnet werden können (Die NMR-Software ACD-Labs bestätigt diese Verschiebungen als Signallagen für die Vinyl-Kohlenstoff-Atome bei Methacrylat). Abbildung 4- 50 zeigt weiterhin einen Peak mit einer chemischen Verschiebung von ca. 175 ppm. Dieser gewinnt mit der Abnahme der Methacrylat-Signale an Intensität und ist wahrscheinlich dem Polymerisationsprodukt zuzuschreiben. Zusammen mit dem Restgehalt an unvernetztem Methacrylat wird dieses Signal nachfolgend als Beurteilungskriterium für die organische Netzwerkdichte der untersuchten strahlenhärtenden Varianten herangezogen.

Abbildung 4- 51 stellt die ^{13}C -NMR-Festkörper-Spektren der strahlengehärteten Varianten 1a, 1b und 2a dar. Da die Variante 1a neben der Methacrylat-Funktionalität von MEMO zusätzlich Methacrylsäure als Komplexierungsmittel enthält, weist die Ausgangsprobe bereits einen höheren Anteil an Methacrylat auf als die Varianten 1b und 2a. Der im Spektrum bei Variante 1a festgestellte höchste Restgehalt an Methacrylat-Gruppen ist daher nicht zwangsläufig auf eine gegenüber den Varianten 1b und 2a verringerte organische Vernetzungsdichte zurückzuführen.

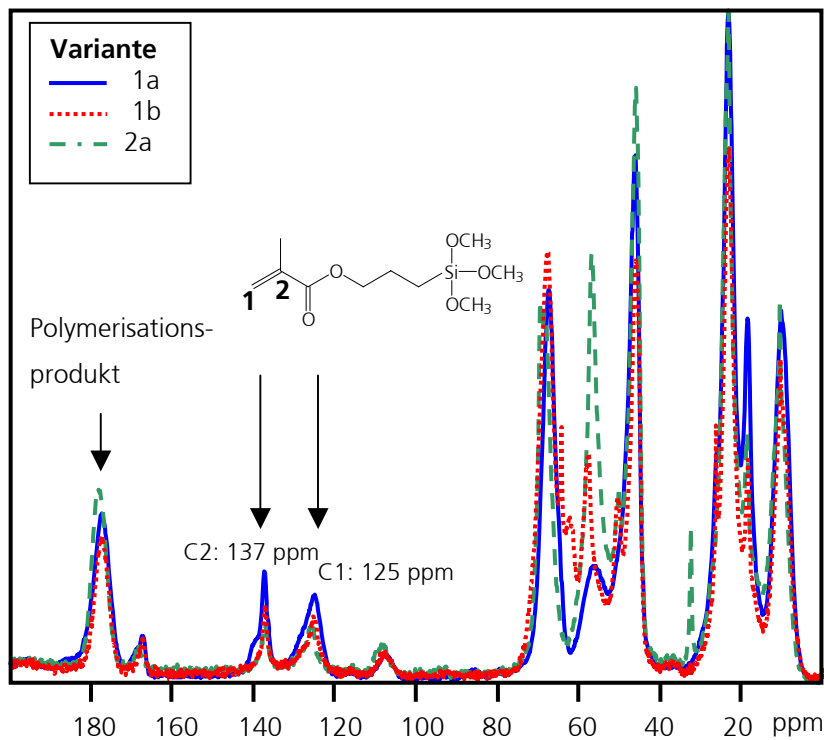


Abb. 4- 51: ^{13}C -Festkörper-NMR Spektren – Beschichtungsvarianten 1a, 1b und 2a

Vergleicht man den Restgehalt an Methacrylat bei den Varianten 1b und 2a, sowie die Intensität des Signals bei ca. 175 ppm, so kann bei der Variante 2a ein höherer organischer Vernetzungsgrad postuliert werden. Wie aus dem T-Gruppenverhältnis in Abb. 4- 49 ersichtlich, weist die Variante 2a darüber hinaus auch einen höheren anorganischen Vernetzungsgrad als die Variante 1b auf. Die deutlichen Unterschiede bei den Sauerstoffbarrieren von Variante 2a ($OTR = 490 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) und Variante 1b ($OTR = 700 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$) sind somit durch die unterschiedliche Vernetzungsdichte erklärbar.

Um weitere Unterschiede bei den Materialeigenschaften zu ermitteln, wurden Kontaktwinkelmessungen an den strahlengehärteten Beschichtungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tab. 4- 14 dargestellt:

Variante	Kontaktwinkel ($\pm 3^\circ$) gegen Wasser
Typ 1a	58°
Typ 1b	45°
Typ 2a	39°

Tab. 4- 14: Kontaktwinkel-Messung Varianten 1a, 1b und 2a

Geht man von einer Korrelation zwischen Oberflächenenergie und innerer Polarität der Beschichtung aus, so weist die Abnahme des Kontaktwinkels darauf hin, dass die Hydrophilie (und damit die Polarität) der Beschichtung durch die Verwendung von Triethanolamin und Aluminium zunimmt.

Die Polarität der Beschichtung nimmt dabei direkt Einfluss auf die Löslichkeit eines Permeanten: Für unpolare Sauerstoff-Moleküle sinkt also mit zunehmender Hydrophilie der Löslichkeitskoeffizient, was zu einer Verringerung der Permeationsrate führt und in einer besseren Sauerstoffbarriere resultieren kann. Ein Vergleich zwischen Kontaktwinkelmessung und Sauerstoffbarriere bei den Varianten 1a, 1b und 2a bestätigt diese Aussage.

Um die Barrierewirkung der Beschichtungen gegenüber Sauerstoff zu optimieren und damit möglicherweise auch den Migrationsschutz zu verbessern, wurde der Anteil an Aluminium-TEA-Komplex bei der Variante 2a schrittweise erhöht (Varianten 2b und 2c). Abbildung 4- 52 zeigt die korrespondierenden Migrations- und Sauerstoffbarrierewerte.

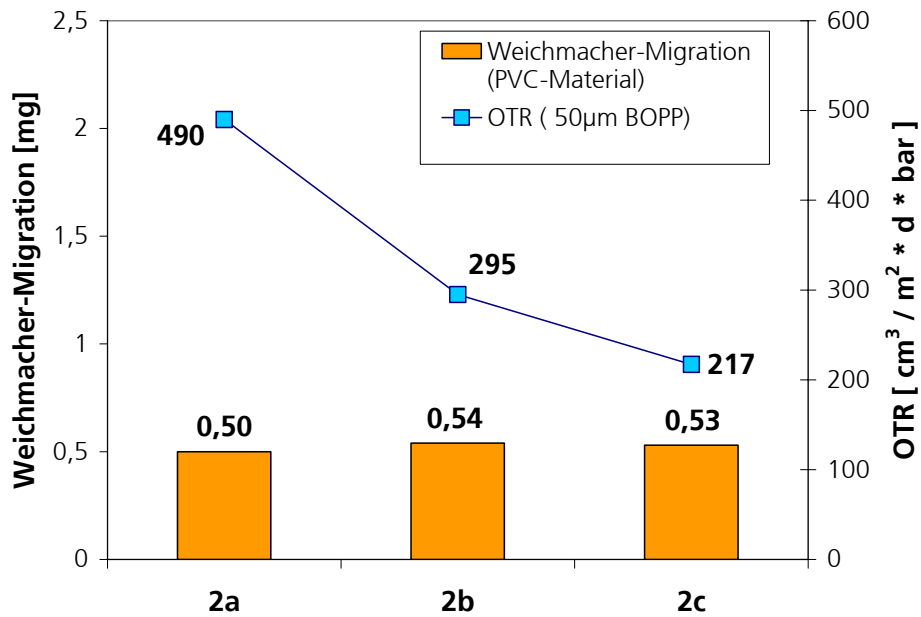


Abb. 4- 52: Weichmachermigration (PVC) und Sauerstoffpermeationswerte (50 µm BOPP) der Varianten 2a, 2b und 2c, Träger: PVC bzw. 50 µm BOPP, Nassfilmdicke: 10 µm

Wie erwartet, führt ein höherer Anteil an ASB/TEA-Komplex zu einer verbesserten Sauerstoffbarriere. Die Migrationsbarriere bleibt dabei auf konstant niedrigem Niveau. Diese Ergebnisse bestätigen, dass zusätzlich zur Vernetzungsdichte auch die Polarität der Beschichtung einen entscheidenden Einfluss auf die Sauerstoffdurchlässigkeit hat.

Um die Polarität noch weiter zu erhöhen, wird in Variante 3a die Hälfte des MEMO durch ein Ammonium-funktionelles Alkoxysilan ersetzt. Dieses bewirkt neben der Erhöhung der Polarität zusätzlich eine Antistatik-Ausrüstung der Schicht, wie die Darstellung der Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenwiderstände in Tab. 4- 15 zeigt.

Eigenschaften	Typ 1a	Typ 2c	Typ 3a
Oberflächenwiderstand [Ω]	10^{14}	10^{14}	10^8
Kontaktwinkel ($\pm 3^\circ$) gegen Wasser	58°	29°	21°

Tab. 4- 15: Oberflächenwiderstands- und Kontaktwinkel-Messungen der Varianten 1a, 2c und 3a

Eine Reduzierung des MEMO-Anteils führt natürlich zu einer deutlichen Abnahme photopolymerisierbarer Gruppen. Der Einfluss auf die Migrations- und Sauerstoffbarriere wird in Abb. 4- 53 gezeigt.

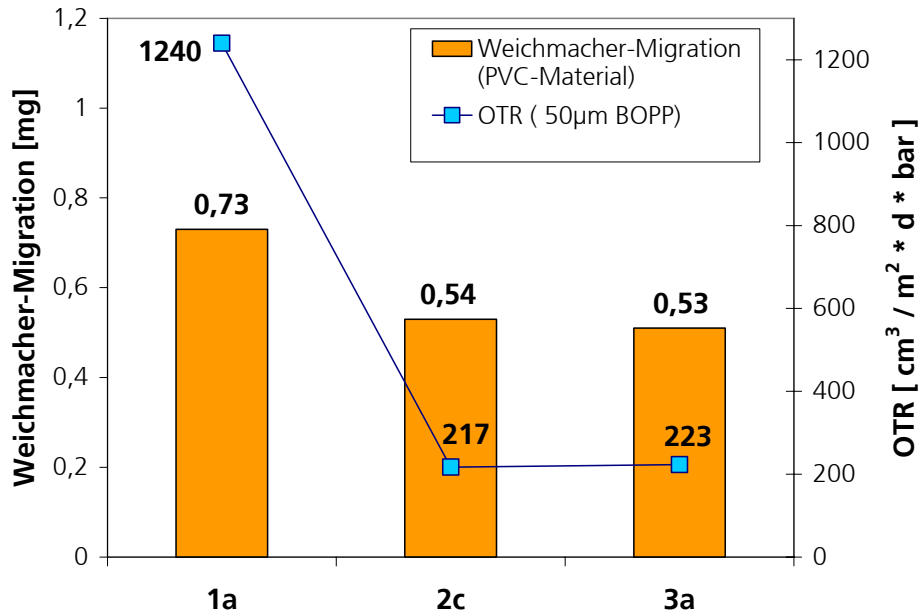


Abb. 4- 53: Weichmachermigration (PVC) und Sauerstoffpermeationswerte (50 µm BOPP) der Varianten 1a, 2c und 3a, Träger: PVC bzw. 50 µm BOPP, Nassfilmdicke: 10 µm

Man erkennt, dass die Variante 2c und die Variante 3a sowohl bei der Sauerstoffbarriere als auch beim Migrationsschutz auf etwa gleichem Niveau liegen.

Bei diesem Ergebnis muss hervorgehoben werden, dass in Variante 3a nur noch ein Anteil von 40 mol.% MEMO enthalten ist (Variante 2c: 60 mol.%; Variante 1b: 80 mol.%). Da nur über die Methacrylat-Gruppe des MEMO photochemisch induziert ein organisches Netzwerk aufgebaut werden kann, bedeutet dies, dass die wahrscheinliche Abnahme an organischer Vernetzungsdichte bei Variante 3a gegenüber Variante 2c allein über die Polaritätserhöhung kompensiert werden konnte.

Ein weiterer Sprung in den Barriereigenschaften ist dann zu erwarten, wenn die Polarität der Beschichtung durch ein auch photochemisch-polymerisierbares Alkoxysilan erhöht werden kann. Für zukünftige Versuche bietet sich hier z.B. die in Tab. 4- 2 im Abschnitt 4.1.2.2 als Modifizierungsreagenz aufgeführte Verbindung 3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethyl-amino)-propyltrimethoxysila (C1) an: Diese weist neben einer geladenen

Ammonium-Gruppe auch eine polymerisierbare Vinyl-Funktion auf, über die eine Anbindung an die hybridpolymere Matrix herbeigeführt werden kann.

4.3.2 Zusammenfassung: Migrationsschutzschichten

Im vorangegangenen Abschnitt wurde am Beispiel eines strahlenhärtenden hybridpolymeren Lackes über Modifizierung der Lackformulierung ein Zusammenhang zwischen Migrations- und Barriersperrwirkung hergestellt. Durch Migrations-, Sauerstoffpermeations- und Kontaktwinkelmessungen konnte nachgewiesen werden, dass durch Erhöhung der Polarität der Beschichtung sowohl die Sauerstoffbarriere als auch der Migrationsschutz verbessert werden können.

Durch die Kombination mit einem geladenen Alkoxysilan kann die Migrationsschutzschicht zusätzlich noch mit Antistatik-Eigenschaften ausgerüstet werden. Trotz herabgesetzter Vernetzungsdichte bewirkt die Erhöhung der Polarität der Beschichtung, dass sowohl Migrationsschutz als auch Sauerstoffbarrierefunktion nicht beeinträchtigt werden.

5 Zusammenfassung / Summary

5.1 Zusammenfassung

Quellfähige natürliche Schichtsilicate können nach vorheriger Modifizierung als nanoskalige Barrierefüllstoffe für hybridpolymere Beschichtungen eingesetzt werden. Durch Ionenaustausch nach der „Onium-Methode“ wurden aus natürlichem Montmorillonit unterschiedlich modifizierte organophile Schichtsilicate hergestellt, die mit thermisch oder strahlenhärtenden Barriereelacken verträglich sind. Als Modifizierungsreagenzien kamen neben aliphatischen auch olefinische und alkoxysilylfunktionelle Ammonium-Verbindungen zum Einsatz.

Durch FT-IR-Drift-Untersuchungen, CHN-Analysen, Röntgendiffraktometrie (XRD) und andere analytische Methoden wurden die modifizierten Schichtsilicate charakterisiert.

Neben einer Hydrophobierung bewirkt der Ionenaustausch zusätzlich auch eine unterschiedlich starke Aufweitung der Zwischenschichtabstände im Schichtsilicat. Beträgt der Abstand der einzelnen Silicateschichten bei unmodifiziertem Montmorillonit ca. 1,2 nm, so konnte bei den modifizierten Varianten durch XRD-Untersuchungen eine Aufweitungen des Abstandes auf 1,4 nm bis 2,7 nm nachgewiesen werden. Dies führt zu einer erleichterten Dispergierbarkeit und Delamination der modifizierten Schichtsilicate in die Barriereelacke.

Beschichtungen aus den modifizierten Barriereelacken zeigten teilweise deutlich verbesserte Sauerstoffbarriereigenschaften: Durch einen Anteil von nur 2 Gew. % an modifiziertem Schichtsilicat konnte z.B. die Sauerstoffdurchlässigkeit hybridpolymerer Beschichtungen um bis zu 45 % gesenkt werden. Ein signifikanter Einfluß auf die Wasserdampfbarriere war bei diesem Füllstoffanteil nicht feststellbar.

Die optische Transparenz der hybridpolymeren Barrierschichten wird auch durch Anteile von bis zu 5 Gew. % an Schichtsilicat nicht nennenswert beeinflusst. Dies belegen UV-VIS-Spektren.

Aufgrund der deutlichen Steigerung der Sauerstoffbarrierewirkung unter Beibehaltung der optischen Transparenz der Beschichtung stellt die Kombination von modifizierten Schichtsilicaten mit hybridpolymeren Barriereelacken daher eine interessante Alternative zu den bisher eingesetzten Barriersystemen ohne Füllstoff dar.

Der Einfluss von Lacklagerung, Lackkomponenten und Härtingsbedingungen im Hinblick auf die Struktur und Sperrwirkung von Hybridpolymerschichten wurde im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht. Dabei wurden die Ergebnisse struktureller Untersuchungen durch ^{29}Si , ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Spektroskopie mit Barrieremessungen korreliert.

Die Lagerung von Hybridpolymer-Lacken bei Raumtemperatur führt dazu, dass sich bereits im Lack aufgrund von Kondensationsreaktionen ein hoher anorganischer Vorvernetzungsgrad einstellt. Nach Applikation und Härtung resultieren Beschichtungen, die eine sehr hohe anorganische, aber nur geringe organische Netzwerkdichte zeigen. Aufgrund der bereits weit fortgeschrittenen anorganischen Vorvernetzung wird die im Zuge der Härtung erfolgende organische Vernetzung gehindert. Dies führt zu verschlechterten Sauerstoffbarriereigenschaften.

Aluminium-sec-Butylat (ASB) ist Bestandteil in vielen hybridpolymeren Barriere-lacken. In Epoxid-haltigen Systemen wird über die Lewisacidität des Aluminiums die Ringöffnung katalysiert. Dadurch wird bei der Aushärtung der Ablauf der Polymerisationsreaktionen, die das organische Netzwerk aufbauen, beschleunigt. Als Heteroatom kann das Aluminium außerdem in das silicatische Netzwerk eingebunden werden.

Aus Reaktivitätsgründen wird ASB im Hybridpolymerlack zumeist in Kombination mit zusätzlichen Komplexbildnern, wie Ethylacetoacetat (EAA) oder Triethanolamin (TEA) eingesetzt. Durch strukturelle Untersuchungen und Barrieremessungen an Hybridpolymerschichten konnte nachgewiesen werden, dass den Aluminium-Komplexen je nach verwendetem Komplexmittel unterschiedliche Rollen zufallen: Ein ASB/EAA-Komplex nimmt im Hybridpolymer die Rolle eines Netzwerkbildners ein, bei dem das Aluminium den Aufbau des organischen Netzwerkes katalysiert und teilweise in das silicatische Netzwerk eingebunden wird. Einem ASB/TEA-Komplex kommt hingegen die Rolle eines Netzwerkwandlers zu. Es konnte gezeigt werden, dass TEA als Komplexlignand die katalytische Wirkung des Aluminiums bei der Epoxid-Öffnung herabsetzt. Weiterhin wurde festgestellt, dass Aluminium bei Komplexbildung durch TEA nicht an das silicatische Netzwerk angebunden wird.

Dies führt gegenüber Systemen mit ASB/EAA-Komplex zu geringeren organischen und anorganischen Netzwerkdichten und resultiert insgesamt in einer Verschlechterung der Sauerstoffbarriereigenschaften.

Erhöht man den Anteil an ASB/EAA-Komplex in Epoxid-haltigen Barriere-lacken, so zeigen strukturelle Untersuchungen eine Erhöhung der anorganischen und organischen Netzwerk-dichten. Dies führt zu einer Steigerung bei der Sauerstoffbarrierewirkung.

Setzt man statt eines chelatisierenden Komplex-Liganden wie EAA oder TEA einen alkoxy-silylfunktionellen Amin-Liganden wie 3-Aminopropyltriethoxysilan (AMEO) im Barriere-lack ein, wird auf diese Weise eine Fixierung des Aluminium-Komplexes an das anorganische Netzwerk des Hybridpolymeres ermöglicht. Bei ausgehärteten Beschichtungen ist ein dichtes anorganisches Netzwerk nachweisbar. Das organische Netzwerk wird hingegen nur wenig ausgebildet. Barriere-messungen zeigen, dass insgesamt eine Verschlechterung der Sauerstoffbarriere-eigenschaften, aber eine verbesserte Wasserdampfsperrwirkung resultieren.

Für eine optimale Vernetzung thermisch härtender Hybridpolymerschichten und damit ein optimales Eigenschaftsprofil sind im Labor zumeist Här-tungszeiten im Bereich von Minuten bis Stunden erforderlich. Diese langen Här-tungszeiten können bei einer schnelllaufenden industriellen Rolle-zu-Rolle-Applikation nicht erreicht werden. Es konnte gezeigt werden, dass eine Verkürzung der Här-tungszeiten durch eine Kombination von thermischer und IR-Trocknung möglich ist. Für eine industrielle Umsetzung von Hybridpolymerbeschichtungen bedeutet dies, dass durch Nachschaltung eines zusätzlichen IR-Trockners auch bei nur kurzen Här-tungszeiten deutlich bessere Ergebnisse erzielt werden können.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Optimierung von Migrationsschutzschichten. Hybridpolymere bieten neben einer Barrierewirkung gegenüber Gasen und Dämpfen auch einen wirksamen Schutz gegen die Migration weiterer chemischer Substanzen, wie z.B. Weichmachern. Am Beispiel eines strahlenhärtenden hybridpolymeren Lackes wurde über die Formulierung des Lackes eine Korrelation zwischen Migrations- und Sauerstoffbarrierewirkung hergestellt.

Durch Bestimmungen der Weichmachermigration, der Sauerstoffpermeation sowie durch Kontaktwinkelmessungen konnte nachgewiesen werden, dass durch zunehmende Polarität der Beschichtung sowohl die Sauerstoffbarriere als auch der Migrationsschutz verbessert werden können.

Die Kombination von Migrationsschutzeigenschaften mit einer zusätzlichen Antistatik-Ausrüstung kann durch die Kombination mit einem ionischen Alkoxy-silan ermöglicht werden. Obwohl in diesem Ausführungsbeispiel die organische Vernetzungsdichte durch

die Zugabe einer nicht UV-vernetzbaren Alkoxysilyl-Komponente herabgesetzt wird, bewirkt die Erhöhung der Polarität der Beschichtung dennoch, dass weder der Migrationsschutz noch die Sauerstoffbarrierefunktion beeinträchtigt werden.

5.2 Summary

Hydrophilic swelling layered silicate clay minerals such as Montmorillonite have to be modified first in order to integrate them on nanoscale into inorganic-organic barrier coatings. Using an ionic-exchange technique, natural Montmorillonite was converted into organophilic clay, which is compatible with several types of inorganic-organic barrier lacquers. As modifying agents different types of aliphatic as well as olefinic and alkoxy silane ammonia compounds were used.

FT-IR-Drift spectroscopy, elemental analysis, X-ray diffraction and other analytical methods were used to characterize the modified clay minerals. Besides a reduced hydrophilicity, also a widening of the interlayer spacing was observed. In comparison to untreated Montmorillonite the distance between the single silicate layers increased from 1,2 nm to a range of 1,4 to 2,7 nm for the modified clays. Hence a homogenous dispersion of the modified clay into the inorganic-organic barrier lacquers could easily be achieved.

Coatings of clay modified inorganic-organic polymers showed improved gas barrier properties: An amount of only 2 percent on weight of modified clay yielded a decrease in the oxygen transmission by up to 45 % while keeping the water vapor transmission rate at a constant low level. Although barrier coatings with up to 5 percent on weight of modified clay were made, the coatings maintained their full optical transparency which was proven by UV-VIS-Spectroscopy.

Due to the high improvement in the gas barrier properties while not affecting optical properties, modified clay minerals are well suited fillers for inorganic-organic barrier coatings.

The influence of lacquer storage, lacquer compounds and curing conditions on the structure and barrier properties of inorganic-organic coatings was investigated in the

second part of this thesis. A correlation was done between barrier properties and structural data determined by ^{29}Si -, ^{13}C - and ^{27}Al -NMR-spectroscopic investigations.

It was shown that storage of inorganic-organic barrier lacquers at room temperature increases the inorganic-network density due to proceeding condensation reactions between the siloxane compounds of the lacquers. Application and curing leads to barrier coatings showing high inorganic but low organic network densities. Caused by the high degree of inorganic crosslinking, the formation of an organic network during the curing process is hindered. Barrier measurements show poor oxygen barrier properties.

Aluminum-sec-butoxide (ASB) is a main compound of many inorganic-organic barrier lacquers. In epoxide based systems aluminum functions as Lewis acid and catalyzes the opening of the epoxide ring. Therefore aluminum accelerates the organic polymerization reactions during the curing process. Additionally aluminum can be integrated as heteroatom into the silica based network.

To adjust the reactivity of ASB, often additional complex forming agents like ethylacetoacetate (EAA) or triethanolamine (TEA) are added.

Structural investigations and barrier measurements showed that depending on the complexing agent used, the aluminum complexes play different roles.

In inorganic-organic polymers, ASB/EAA-complexes act as network formers. Aluminum catalyzes the formation of the organic network as well as itself becoming part of the silica based network. The ASB/TEA-complex acts as a network modifier. The catalytic effect of aluminum as a ring opener for epoxide is strongly reduced. Furthermore, an integration of aluminum into the silica based network does not occur.

Therefore compared to ASB/EAA based inorganic-organic polymers the network densities of ASB/TEA systems are reduced and weakened barrier properties are observed.

An increase in the amount of ASB/EAA-complex in epoxide based inorganic-organic barrier lacquers leads to barrier coatings with a high degree of inorganic and organic crosslinking. Gas barrier measurements show a strong reduction of the oxygen transmission rate.

Using 3-Aminopropyltriethoxysilane (AMEO) as complexing agent for ASB, coatings with decreased organic but increased inorganic network density can be achieved. Determination of the barrier properties show an increase in the oxygen transmission rate and a decrease in the water vapor transmission rate.

For an optimum degree of crosslinking thermal curable inorganic-organic polymers need curing times in the range of minutes to hours at lab scale. Industrial high speed roll-to-roll coating machines are not able to offer such long curing times. It was shown that a massive shortening of the curing times can be achieved by the use of a combination of thermal and infrared drying. This means that the use of an additional infrared dryer at the end of the thermal air dryers would improve the curing results even at short curing times.

The last part of the thesis deals with the optimization of migration barrier coatings. In addition to the barrier properties against water vapor and oxygen, inorganic-organic polymers can also function as protection layers against unwanted migration of chemical substances like softeners. Based on modifications on a photocurable lacquer a correlation between migration and oxygen barrier properties was made. Determinations of migration barrier properties, oxygen transmission rates and contact angles showed that an increasing polarity of the coating increases the migration barrier as well as oxygen barrier properties. A combination of migration barrier properties and additional antistatic properties can be achieved by using a charged siloxane compound.

By the use of this non UV-curable lacquer compound, the organic network density was decreased. Nevertheless, along with the new antistatic function, the migration barrier and oxygen barrier properties of the coating remained unchanged as the increase in polarity was able to compensate for the loss in network density.

6 Experimenteller Teil

6.1 Rohstoffe und Ausgangsmaterialien

6.1.1 Montmorillonit SWy-2

In Tab. 6- 1 wird ein Überblick über die physikalisch-chemischen Daten von Montmorillonit SWy-2 gegeben.

Physikalisch-Chemische Daten von SWy-2	
Herkunft:	Newcastle Formation, Crook County, Wyoming, USA
Abbauort:	NE 1/4 SE ¼ Sektion 18, T 57 N, R 65 W, 8
Abbaudatum:	3. Oktober 1972
Chemische Zusammensetzung (%):	SiO ₂ (62.90), Al ₂ O ₃ (19.60), TiO ₂ (0.09), Fe ₂ O ₃ (3.35), FeO (0.32), MnO (0.006), MgO (3.05), CaO (1.68), Na ₂ O (1.53), K ₂ O (0.53), F (0.111), P ₂ O ₅ (0.049), S (0.05)
Kationen-Austauschvermögen (CEC):	76,4 MEQ/100 g (primär: Na und Ca)
Spezif. Oberfläche (N ₂):	31,82 +/- 0,22 m ² /g

Tab. 6- 1: Physikalisch-chemische Daten zu SWy-2 [52]

Das Material wurde über die nachfolgend angegebene Adresse bezogen:

Source Clays Repository

The Clay Minerals Society

Purdue University, 915 West State Street, West Lafayette, IN 47907-2054

Phone: 765-494-4258, Fax: 765-496-2926

Email: sourceclays@purdue.edu, Web: <http://www.clays.org>

6.1.2 Kommerzielle Füllstoffe auf Basis von Schichtsilicaten

Tabelle 6- 2 und Tabelle 6- 3 enthalten Informationen über die im Abschnitt 4.1 in einem Screening getesteten kommerziell erhältlichen organophilen Schichtsilicate.

Produktreihe	Hersteller	Beschreibung	Anwendung*
Optigel	Süd-Chemie	Synthetische oder natürliche Bentonite, Na-aktiviert, weitgehend unmodifiziert.	Füllstoffe für polare, wässrige Systeme
Thixogel	Süd-Chemie	Organophile Bentonite, nach der "Onium-Methode" modifiziert.	Füllstoffe für unpolare/mäßig polare organische Systeme
Aktisil	Mineral-Hoffmann	Organophile Bentonite, nach der "Propf-Reaktion" silanisiert.	funktionelle Füllstoffe für Farben und Lacke

Tab. 6- 2: Produktreihen und Anwendungsgebiete kommerzieller Füllstoffe auf Schichtsilicat-Basis

Typ	Beschreibung	Modifizierung	Primär-Teilchen*
Optigel SH	Synthetischer Hectorit	Keine	k. A.
Optigel CK	Aktivierter Bentonit	Na-Aktivierung	1 – 5 µm
Optigel WX	Aktivierter, org. stabil. Bentonit	Na-Aktivierung, Polysaccharide	1 – 5 µm
Thixogel VZ	Organophiler Bentonit	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1 – 5 µm
Thixogel VP	Organophiler Bentonit	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1 – 5 µm
Aktisil MM	Organophiler Bentonit	Silanisierung mit Mercaptosilan	2 – 8 µm
Aktisil EM	Organophiler Bentonit	Silanisierung mit GLYMO	2 – 8 µm

Tab. 6- 3: Materialeigenschaften der getesteten Füllstoffe

*Hersteller-Angabe

Die aufgeführten Füllstoffe können über den Chemikalienhandel oder direkt über die nachfolgend angegebenen Herstelleradressen bezogen werden.

Südchemie AG, Rheologicals and Performance Additives, Ostenriederstr. 15,
D-85368 Moosburg, URL:<http://www.sued-chemie.de>

Hoffmann-Mineral GmbH & Co. KG, Postfach 1460, D-86619 Neuburg (Donau),
URL: <http://www.hoffmann-mineral.de>

6.1.3 Modifizierungsreagenzien und Lackrohstoffe

Tabelle 6- 4 und Tabelle 6- 5 geben einen Überblick über die Bezugsquellen der eingesetzten Modifizierungsreagenzien und Lackrohstoffe:

Bez.	Chemischer Name/Handelsname	Lieferant	Katalog-Nr.
A1:	Octadecyltrimethylammoniumchlorid 98%	FLUKA	74766
A2:	Didecyldimethylammoniumchlorid 99%	FLUKA	44242
B1:	2-Trimethylammoniummethyl-methacrylatchlorid 75% in H ₂ O Pleximon 730™	Röhm Chemie	FM401
B2:	3-Trimethylammoniumpropyl-methacrylamidchlorid 50% in H ₂ O MAPTAC™	Röhm Chemie	FM402
B3:	10-Undecenyltrimethylammoniumbromid	Merck	Testmuster
B4:	12-Aminododecansäure *HCl 97%	FLUKA	08351
C1:	3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethyl-amino)-propyltrimethoxysilan Hydrochlorid 40% in MeOH; „Z-6032“	ABCR	SIS6994.0
C2:	N,N-Didecyl-N-Methyl-N-(3-trimethoxysilylpropyl)ammonium- chlorid 42% in MeOH	ABCR	SID3392,0
C3:	Octadecyldimethyl(3-trimethoxy-silylpropyl)-ammonium-chlorid 60% in MeOH	ABCR	SIO6620.0
C4:	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethyl-3-(trimethoxysilyl)- propylammonium-chlorid 50% in MeOH	ABCR	SIT8415.0

Tab. 6- 4: Eingesetzte Modifizierungsreagenzien

Kurz-Bezeichnung	Chemischer Name	Lieferant	Katalog-Nr.
GLYMO	3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan 98%	ABCR	SIG5840.0
AMEO	3-Aminopropyltriethoxysilan 99%	ABCR	SIA0610.1
TMOS	Tetramethoxysilan 98%	ABCR	SIT7510.0
MEMO	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan 98%	ABCR	SIM6487.4
ASB	Aluminium-sec-butylat	FLUKA	06190
EAA	Ethylacetoacetat	FLUKA	00410
TEA	Triethanolamin	FLUKA	90280
ZNP	Zirkonium-n-propoxid 76,7% in n-PrOH	FLUKA	96595
MA	Methacrylsäure 98%	FLUKA	64050
Irgacure 184	1-Hydroxycyclohexylphenylketon	CIBA	Irgacure 184

Tab. 6- 5: Verwendete Lackrohstoffe

6.2 Synthesevorschriften für hybridpolymere Barrierelacke

6.2.1 Barrierelack System 1

27,4 g (180 mmol; 30 Mol%) Tetramethoxysilan (TMOS), 63,8 g (270 mmol; 45 Mol%) GLYMO und 6,64 g (30,0 mmol; 5 Mol%) AMEO werden vorgelegt und bei Raumtemperatur für 10 min gerührt. Die klare Lösung wird auf ca. 15 °C abgekühlt und 14,8 g (60,0 mmol; 10 Mol%) Aluminium-sec-butoxid werden langsam hinzugegeben. Der Ansatz wird 10 min gerührt. Zu der weißlich trüben Lösung werden langsam 2,30 g (128 mmol) Wasser gegeben und der Ansatz wird weitere 10 min gerührt. Nun werden 25,6 g (60,0 mmol; 10 Mol%) einer 76,7%igen Lösung von Zirkonium-*n*-propoxid in *n*-Propanol zugegeben und die Reaktionslösung rührt 10 min. Nacheinander gibt man jeweils 4,60 g (256 mmol) und 36,7 g (2040 mmol) Wasser hinzu, wobei der Ansatz nach Zugabe der zweiten Wassermenge zunächst 15 min abreagiert. Nach Zugabe der dritten Wassermenge lässt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 1 h und 45 min. Die Reaktionskontrolle der Hydrolyse erfolgt mittels Raman-Spektroskopie. Festkörpergehalt: 41 % (optional: Verdünnung auf 25 % mit H₂O).

6.2.2 Barrierelack System 2

37,6 g (0,252 mol) Triethanolamin werden unter Eiskühlung innerhalb von 10 min zu 107,6 g (0,252 mol; 10 mol%) Zirkonium-*n*-propoxid (76,7%ige Lösung in *n*-Propanol) zugegeben (Lösung A). 56,4 g (0,378 mol) Triethanolamin werden unter Eiskühlung innerhalb von 10 min zu 62,0 g (0,252 mol; 10 mol%) Aluminium-sec-butoxid zugegeben (Lösung B).

134,2 g (0,882 mol; 35 Mol%) TMOS und 266 g (1,134 mol; 45 Mol%) GLYMO werden vorgelegt und Lösung A und B werden bei Raumtemperatur zugegeben. Der Ansatz wird 10 min gerührt. Die klare Lösung wird auf ca. 10 °C abgekühlt und 318 g (17,388 mol) 0,1 N HCl werden innerhalb von 30 min zugegeben. Den zunächst trüben Ansatz lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 16 h. Die Reaktionskontrolle der Hydrolyse erfolgt mittels Raman-Spektroskopie. Nun werden nacheinander im Vakuum 244 g, 222 g und 94 g des in dem Ansatz enthaltenen Lösungsmittelgemisches entfernt und jeweils durch die entsprechende Menge 0,1 N HCl ersetzt. Festkörpergehalt: 38 %

6.2.3 Barriere Lack System 3

1,30 g (10 mmol) Acetessigsäureethylester werden unter Eiskühlung innerhalb von 5 min zu 2,46 g (10 mmol; 20 mol%) Aluminium-sec-butoxid zugetropft. Zur Vorlage gibt man 9,45g (40 mmol; 80 Mol%) GLYMO und rührt 2 min. Unter Eiskühlung werden 2,7 g (150 mmol) dest. Wasser innerhalb von 5 min zugegeben. Den Ansatz lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 180 min. Die Reaktionskontrolle der Hydrolyse erfolgt mittels Raman-Spektroskopie.

Festkörpergehalt: 51 %

6.2.4 Barriere Lack System 4

1,7 g (11,2 mmol; 33 Mol%) TMOS und 18,1 g (22,7 mmol; 67 Mol%) Z-6032 (40%ig in Methanol) werden vorgelegt und bei Raumtemperatur werden 1,82 g (101 mmol; 0,9 stöchiometrische Hydrolyse) 0,1 N HCl innerhalb von 10 min zugetropft. Der Ansatz wird 3 h gerührt. Die Reaktionskontrolle der Hydrolyse erfolgt mittels Raman-Spektroskopie. Vor der Applikation des werden 0,22 g (1 Gew.%) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (UV-Starter) zugegeben. Festkörpergehalt: 33 %

6.2.5 Barriere Lack System 5

39,7 g (160 mmol) 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) werden zusammen mit 4,3 g (240 mmol; 0,5 stöchiometrisch) Wasser vorgelegt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Ein Gemisch von 17,1 g (40 mmol) einer 76,7%igen Lösung von Zirkonium-*n*-propoxid in *n*-Propanol und 3,4 g (40 mmol) Methacrylsäure wird bei ca. 10 °C langsam zur Vorlage getropft. Nach einer Rührdauer von 15 min gibt man zu dem Reaktionsgemisch 0,7g (1 Gew.%) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (UV-Starter). Es wird für weitere 15 min. gerührt. Festkörpergehalt: 58 %

6.3 Durchführung des Material-Screenings

Die Schichtsilicate werden bei Raumtemperatur in Konzentrationen von 2 Gew. % bezogen auf den Festkörper des Lackes in den jeweiligen Barriere Lack eingearbeitet. Die Zugabe des Schichtsilicates erfolgt in kleinen Portionen. Mit einem Ultra-Turrax™-System wird auf höchster Leistungsstufe für 5 min. gerührt. Im Anschluss wird für 2x 15 min. im Ultraschallbad beschallt. Nach 15 min. Standzeit wird das Dispergier- und Absetzverhalten beurteilt.

6.4 Modifizierung von SWy-2

6.4.1 Vorreinigung

Da es sich um ein Naturprodukt handelt, das noch Verunreinigungen (z.B. Quarz) enthält, wurde der Montmorillonit SWy-2 vor der Modifizierung einer an [74] und [75] angelehnten Vorreinigung unterzogen. Die Reinigungsschritte sind in Abb. 6- 1 als Flussdiagramm gezeigt.

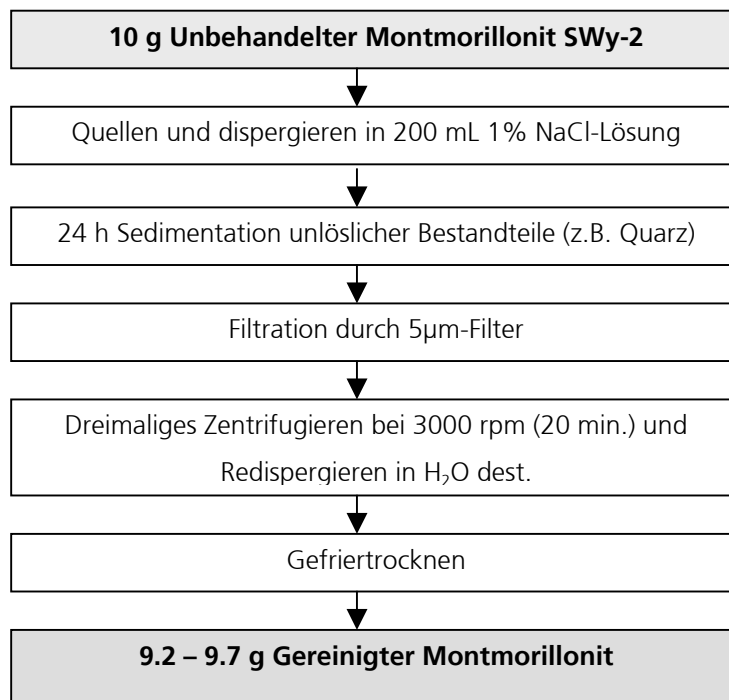


Abb. 6- 1: Vorreinigung von Montmorillonit aus der Lagerstätte in Wyoming, USA

Nach der Gefriertrocknung erhält man ein ockergelbes Pulver, das sich rückstandsfrei in H₂O redispergieren lässt. Die Ockerfärbung resultiert dabei aus dem natürlichen Eisengehalt des SWy-2-Montmorillonites.

6.4.2 Durchführung der Modifizierung

Die Modifizierung wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von [41] durchgeführt: Am Dispermaten werden 10 g des nach 6.4.1 vorgereinigten und gefriergetrockneten SWy-2-Montmorillonites in 1000 g deionisiertem Wasser dispergiert. Die Dispersion wird auf 60°C erhitzt und mit einem der Abschnitt 6.1.2 genannten Modifizierungsreagenzien umgesetzt. Hierzu werden ca. 15 mmol des jeweiligen Modifizierungsreagenzes in eine ca. 40°C warme Lösung aus 50 g MeOH und 50 g deionisiertem Wasser eingewogen und unter Rühren gelöst bzw. emulgiert (beim Modifizierungsreagenz 12-Aminolaurylsäure [B4], wird die Mischung zusätzlich mit 1 g konzentrierter Salzsäure versetzt). Die Zusammensetzung der Wasser-Methanol-Lösung kann an die Löslichkeit des jeweiligen Modifizierungsreagenzes angepasst werden. Die genauen Einwaagen der Modifizierungsreagenzien sind in Tab. 6- 6 aufgeführt.

Bez.	Modifizierungsreagenz	MG	Einwaage (pro 10 g SWy-2)
A1:	Octadecyltrimethylammoniumchlorid	348,1	5,2 g
A2:	Didecyldimethylammoniumchlorid	546,8	8,2 g
B1:	„Pleximon 730“, 75%	207,7	4,2 g
B2:	„MAPTAC“, 50%	220,7	6,6 g
B3:	Undecenyltrimethylammoniumbromid	292,3	4,4 g
B4:	12-Aminododecansäure	251,8	3,8 g
C1:	3-(N-Styrylmethyl-2-aminoethyl-amino)-propyltrimethoxysilan Hydrochlorid, 40%	375,0	14,1 g
C2:	N,N-Didecyl-N-Methyl-N-(3-trimethoxysilylpropyl)ammoniumchlorid, 42%	510,3	18,2 g
C3:	Octadecyldimethyl(3-trimethoxy-silylpropyl)-ammonium-chlorid, 60%	496,3	12,4 g
C4:	N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethyl-3-(trimethoxysilyl)-propylammonium-chlorid, 50%	257,8	7,7 g

Tab. 6- 6: Einwaagen an Modifizierungsreagenz für die Umsetzung mit 10 g dispergiertem SWy-2

Der CEC-Wert für Montmorillonit SWy-2 beträgt 76,4 mmol/100 g (siehe Tab. 6- 1). Für den vollständigen Ionenaustausch bei 10 g Montmorillonit SWy-2 werden daher 7,64 mmol ionisches Modifizierungsreagenz benötigt. Für die Umsetzung wird mit einem Überschuss gearbeitet, um etwaige Sekundäreffekte, wie Adsorption, auszugleichen und einen vollständigen Umsatz beim Ionenaustausch sicherzustellen.

Die etwa 40°C warme Lösung mit dem Modifizierungsreagenz wird unter kräftigem Rühren zu der 60°C warmen 1%-SWy-2-Dispersion zugetropft. Die Umsetzung erfolgt im Moment der Zugabe des Modifizierungsreagenzes und wird durch Eintrübung der Lösung und Niederschlagsbildung angezeigt. Die hydrophobierten Silicatlamellen flocken dabei aus und können nach Abdekantieren des Überstandes im Anschluss durch Filtration abgetrennt werden. Mit Wasser und Methanol wird der Filterkuchen nachgewaschen und nicht umgesetztes Modifizierungsreagenz entfernt. Das Filtrat wird dabei mehrmals durch Zugabe von AgNO_3 -Lösung auf Salzfreiheit geprüft. Bei positiver Reaktion (Niederschlag) wird das Filtrat verworfen, weitergewaschen und erneut geprüft.

Der noch feuchte Filterkuchen wird bei hydrolyseempfindlichen, silanmodifiziertem Montmorillonit in der Regel „in situ“ weiterverarbeitet, da eine Trocknung die Hydrolyse und Kondensationsreaktionen beschleunigen würde. Nicht hydrolysegefährdete modifizierte Schichtsilicate werden gefriergetrocknet und in der Reibschale zu einem Pulver gemahlen. Die Charakterisierung der Proben erfolgt, wie im Abschnitt 4.1.3 beschrieben, über Drift-Spektroskopie, CHN-Analyse und XRD-Untersuchung.

6.5 Kombination von modifizierten Schichtsilicaten mit Hybridpolymeren

Die Einarbeitung der Montmorillonit-Varianten in hybridpolymere Barrierelacke erfolgte am Dispermaten. Hierbei wurden im Regelfall 2 Gew.% des modifizierten Montmorillonites bezogen auf den Festkörper des jeweiligen Barrierelackes eingewogen.

6.6 Applikation von hybridpolymeren Barrierschichten

Die Applikation auf 12 µm und 100 µm PET-Träger, bzw. 50 µm BOPP-Träger erfolgte durch Spiral-Rakel-Applikation. Der BOPP-Träger wurde dabei vor der Lackapplikation Corona-behandelt.

Thermische härtende Systeme wurden anschließend für 2 h bei 130°C (PET-Träger) bzw. 100°C (BOPP-Träger) im Trockenschrank getrocknet.

UV-härtende Systeme wurden durch ein Beltron UV-strahlengehärtet. Hierzu wurde die Probe zweimal mit 20 m/min. bei 80 mW/cm²-Leistung durch ein UV-Härtungsgerät gefahren.

7 Charakterisierungsmethoden

7.0 Einleitung

Zur Charakterisierung der hybridpolymeren Barrierschichten kamen neben den allgemein bekannten Methoden der analytischen Chemie (siehe Abschnitt 7.2) auch einige spezielle Prüfverfahren zum Einsatz. Nachfolgend werden der Messaufbau, die Durchführung von Barriermessungen und Bestimmung der Weichmachermigration beschrieben.

7.1 Barriere- und Migrationsmessung

7.1.1 Messung der Sauerstoffbarriere

Die Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeiten von beschichteten Kunststofffolien erfolgte mittels eines isostatischen Trägergasverfahrens.

Der Messaufbau nach DIN 53380 wird in Abb. 7- 1 dargestellt.

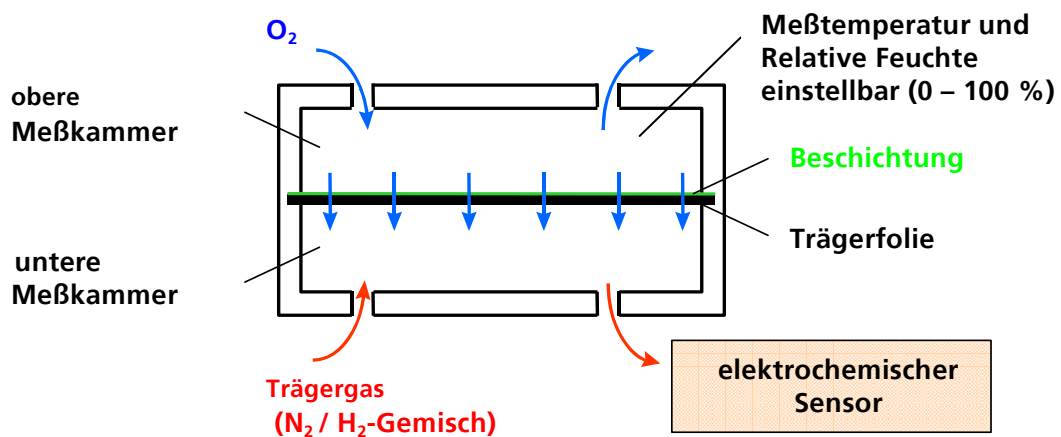


Abb. 7- 1: Permeationsmesskammer zur Bestimmung der Sauerstoffdurchlässigkeit von Folien

Die Detektion des vom Trägergas aufgenommenen Sauerstoffes erfolgt dabei durch eine Cd-C-Elektrode. Aus dem ausgegebenen Spannungswert wird die Sauerstoffdurchlässigkeit ermittelt. Zum Einsatz kam ein Messgerät mit zwei Probenkammern vom Typ MOCON OXTRAN TWIN.

Die Messzellengröße beträgt 100 cm^2 . Detektiert werden kann ein Sauerstoffdurchlässigkeitsbereich zwischen ca. $0.5 - 600 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$. Durch Verwendung einer Maske wird die Messzellengröße auf 5 cm^2 verkleinert und es können ohne Schädigung des Messensors auch deutlich höhere Sauerstoffdurchlässigkeiten bestimmt werden. Aus messtechnischen Gründen wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit abweichend von der Industrienorm nur Messungen bei 23°C und einer relativen Feuchte von 0% durchgeführt (DIN 53380: 23°C , 50% r. F.). In Kontrollversuchen wurde festgestellt, dass unter diesen Messbedingungen die Orientierung der Schichtseite zum Trägergas oder Sauerstoff-Strom zu gleichen Ergebnissen führte. Die Konditionierzeit der Proben wurde den erwarteten Sauerstoffdurchlässigkeiten angepasst.

Bei Durchlässigkeiten kleiner als $10 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar}$ wurden hierbei bis zu 24 h Konditionierzeit erlaubt. Erläuterungen zum Durchführen von Sauerstoffbarriere-Messungen nach der geschilderten Methodik finden sich bei [76] und [77].

7.1.2 Messung der Wasserdampfbarriere

Wasserdampfdurchlässigkeiten im Bereich bis $3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ wurden mit einem Messaufbau gemäß Abb. 7- 2 durchgeführt.

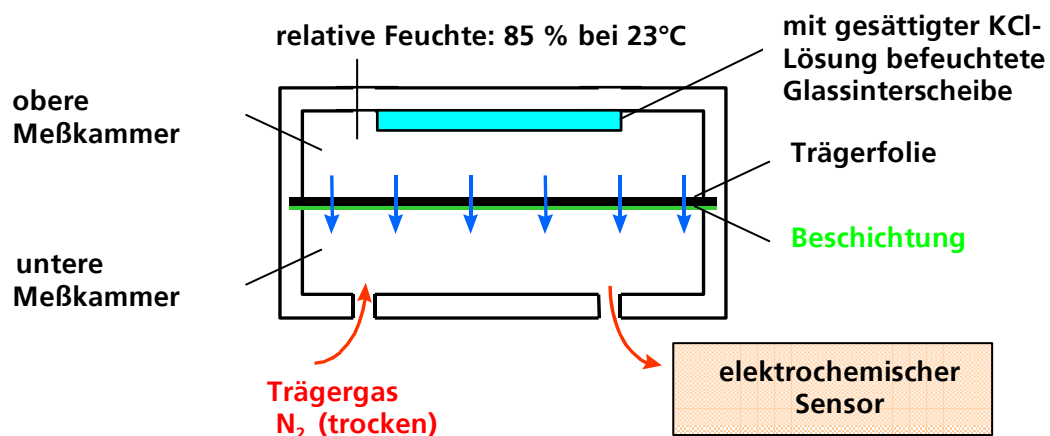


Abb. 7- 2: Permeationsmesskammer zur Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit von Folien

Die Messung erfolgt dabei nach DIN 53122 bei 23°C und 85% relativer Feuchte mit einer elektrochemischen Messzelle. Die Detektion des vom Trägergas aufgenommenen

Wasserdampfes wird mittels einer mit P_2O_5 -beschichteten Elektrode durchgeführt. Durch Wasseraufnahme bildet sich Phosphorsäure, die durch Elektrolyse wieder in P_2O_5 überführt wird. Aus dem Stromfluss ergibt sich direkt die im Trägergas enthaltene Feuchtigkeitsmenge.

Eingesetzt wurde ein Messgerät der Firma Bruker, Typ WDDG. Die Messungen wurden so durchgeführt, dass die beschichtete Seite der Folie zum Trägergas orientiert war. Dies sollte störende Einflüsse wie das Aufquellen der Beschichtung durch die direkte Feuchtigkeitseinwirkung minimieren und vergleichbare Messergebnisse auch bei unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien zulassen.

7.1.3 Messung der Weichmachermigration

Die Ermittlung der Migrationsbarriereigenschaften anorganisch-organischer Polymere nach DIN 53405 wurde am Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie (FILK) gGmbH in Freiberg durchgeführt. Der Aufbau wird in Abb. 7- 3 dargestellt.

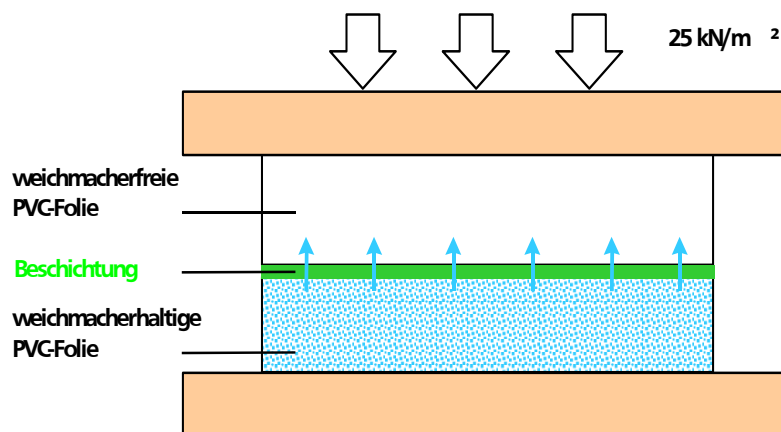


Abb. 7- 3: Messanordnung zur Bestimmung der Weichmachermigration nach DIN 53405

Bei dieser Untersuchung wird die beschichtete, weichmacherhaltige PVC-Folie mit einer weichmacherfreien PVC-Folie oder Hart-PVC in Kontakt gebracht, wobei ein Druck von ca. 25 kN/m^2 angelegt wird (siehe Abb. 7- 3). Anschließend wird die Probe 30 Tage bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Aus der Gewichtsabnahme der weichmacherhaltigen PVC-Folie wird die aus der Folie heraus migrierte Weichmachermenge bestimmt.

7.2 Allgemeine Charakterisierungsmethoden

Neben den in Abschnitt 4 beschriebenen speziellen Charakterisierungsmethoden kamen bei dieser Arbeit noch weitere Analytik-Methoden zum Einsatz. Diese sind nachfolgend zusammen mit einer Beschreibung des jeweiligen Messgerätes aufgelistet.

7.2.1 Spektroskopische Messverfahren

²⁹Si- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

²⁹Si- und ¹³C-NMR-Spektroskopie-Untersuchungen an hybridpolymeren Barriere-lacken in flüssiger Phase sowie ²⁹Si-, ¹³C- und ²⁷Al-Festkörper-NMR-Messungen an hybridpolymeren Beschichtungen wurden am Institut für Anorganische Chemie 1 der Universität Würzburg von Herrn Dr. R. Bertermann mit einem Bruker DSX-300-NMR-Spektrometer vorgenommen.

FT-RAMAN-Messungen

Zur Kontrolle der Hydrolyse bei der ORMOCER®-Lacksynthese sowie zur Qualitätskontrolle der Lacke wurde ein Bruker RFS-100 Raman-Spektrometer eingesetzt (Laserenergie auf Probe: 500 mW; Auflösung: 4 cm⁻¹; Laserlinie: 1064 nm). Eine genaue Beschreibung des Vorgehens findet sich bei [78].

FT-IR-Messungen

FT-IR-Messungen in Transmissionsanordnung wurden im Mittleren Infrarot mit einem Nicolet Magma 750 Spektrometer durchgeführt. Drift-Messungen an den oberflächenmodifizierten Schichtsilicaten wurden nach Einbau einer Drift-Apparatur am selben Gerät durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte als KCl-Verreibung.

UV-VIS-Messungen

UV-VIS-Messungen zur Bestimmung der Transparenz von Beschichtungen wurden an einem Perkin Elmer LAMBDA Photospektrometer durchgeführt.

7.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme zur Bestimmung des Netzebenenabstandes von modifizierten und unmodifizierten Tonmineralien wurden von Herrn Dr. O. Graßmann mit einem Gerät der Firma STOE (STADIP) am Lehrstuhl für Silicatchemie der Universität Würzburg gemessen. Die Messung erfolgte in Bragg-Brentano-Geometrie (Reflexion). Die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung war $\lambda = 154.06 \text{ pm}$ (Cu-K α_1). Die Probenpräparation erfolgt in Form von Texturpräparaten auf Saphir- oder Eisenträger. Aus den erhaltenen Messwerten kann nach [44] direkt der Netzebenenabstand abgelesen werden.

7.2.3 Weitere Charakterisierungsmethoden

CHN-Analyse

CHN-Analysen wurden am Lehrstuhl für Anorganische Chemie 1 von Frau Schedl durchgeführt.

BET-Messungen

BET-Untersuchungen an modifizierten Schichtsilicaten wurden von Herrn P. Löschke im ADZ des ISC Würzburg durchgeführt

He-Pyknometrie

He-Pyknometrische Untersuchungen an Schichtsilicaten wurden von Herrn P. Löschke im ADZ des ISC Würzburg durchgeführt.

Zeta-Potenzial-Messungen

Zeta-Potenzial-Messungen an Schichtsilicat-Dispersionen wurden von Herrn P. Löschke im ADZ des ISC Würzburg durchgeführt.

Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen an Beschichtungen wurden mit einem Krüss Kontakt-Winkel-Messgerät G1/G40 durchgeführt.

Oberflächenwiderstandsmessungen

Messungen von Oberflächenwiderständen wurden mit einem Elektrometer vom Typ Keithly gemäß DIN 53482/VDE 0303 Teil 3 durchgeführt.

8 Veröffentlichungen mit Ergebnissen dieser Arbeit

Patente

- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, A. Burger, „Kaschierklebmassen mit Sperreigenschaften gegenüber Gasen- und Dämpfen“, EP 1,217,052, **2001**

Veröffentlichungen

- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, R. Hänsel, B. Steinbrecher, D. Harzer, *Inorganic-organic polymers as migration barriers against liquid and volatile compounds*, J. Sol-Gel Sci., 26, **2003**, 699
- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, „Barrier properties of inorganic-organic polymers: Influence of starting compounds, curing conditions, storage – scaling up to industrial application“, J. Sol-Gel Sci., 19, **2000**, 125

Vorträge

- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, R. Hänsel, B. Steinbrecher, D. Harzer, D., *Transparente Barriere-Schichten für Kunststoffoberflächen auf der Basis anorganisch-organischer Hybridpolymere (ORMOCER®e)*, 5. Freiburger Polymertag, Forschungsinstitut für Leder- und Kunstledertechnologie der TU Freiberg, 7.-08.06.**2001**
- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, *Transparente Barriere-Schichten auf der Basis von Anorganisch-Organischen Hybridpolymeren*, 5. Sitzung des DECHEMA-Arbeitsausschusses „Chemische Nanotechnologie“, DECHEMA-Haus, Frankfurt am Main 25. Januar **2001**
- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, *ORMOCER®e zur Herstellung von High-Barrier-Packstoffen* 7. Stuttgarter Verpackungstage, FH Stuttgart, HDM, 19.-20.09.**2000**

9 Literaturverzeichnis

- [1] S. Amberg-Schwab, in: "Handbook of Sol-Gel-Science", Vol.3, **2003**
- [2] K. Jopp, *SCHOTT-Info*, 99, **2001**, 21
- [3] H.-Ch. Langowski, *Galvanotechnik*, 11, **2003**, 2800
- [4] T. Dobbertin, E. Becker, T. Benstem, H.-H.-Johannes, D. Metzdorf, H. Neuner, W. Kowalsky, *Carolo Wilhelmina*, 1, **2002**, 70
- [5] PolyIC-Homepage: Informationen über gedruckte Polymerelektronikschaltungen; URL: „<http://www.polyic.de>“, **2005**
- [6] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel-Science; The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing*, Academic Press, New York, **1990**
- [7] K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, G. Schottner, *Surface and Coat. Technol.*, 111, **1999**, 72
- [8] K. Huber, H.-C. Langowski, in: *Werkstoffwoche '98, Band VIII, Symposium 14: Simulation Polymere*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 21
- [9] S. Amberg-Schwab, S., M. Hoffmann, H. Bader, M.J. Gessler, *J. Sol-Gel Sci.*, 1 / 2, **1998**, 141
- [10] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, *J. Sol-Gel Sci*, 19, **2000**, 125
- [11] S. Amberg-Schwab, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G. Schottner, U. Schubert, in: „*High-Performance Films and Coatings*“, P. Vincencini (Ed.), Elsevier Sci. Publ., **1991**, 203-210
- [12] K. H. Haas, in: „*Fraunhofer-Institut für Silicatforschung: Jahrestätigkeitsbericht 1996*“, **1996**
- [13] M. Hoffmann, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**
- [14] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, R. Hänsel, B. Steinbrecher, D. Harzer, *J. Sol-Gel. Sci*, 26 (1), **2003**, 699
- [15] G. Schottner, K. Rose, U. Posset, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27, **2003**, 71
- [16] M. Popall, A. Dabek, M. E. Robertson, G. Gustafsson, O. -J. Hagel, B. Olsowski, R. Buestrich, L. Cergel, M. Lebby, P. Kiely, J. Joly, D. Lambert, M. Schaub, H. Reichl, „*Proc. 48th Electron. Compon. Technol. Conf.*“, **1998**, 1018
- [17] K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, in: „*Jahrbuch Oberflächentechnik*“, A. Zielonka (Ed.), Heidelberg, **1999**, 183

- [18] H. Wolter, W. Storch, H. Ott, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 346, **1994**, 143
- [19] W. J. Ward, G. L. Gaines, Jr. M.M. Alger, T. J. Stanley, *J. Membrane Sci.*, 55, **1991**, 173
- [20] D. J. Sekelik, E. V. Stepanov, S. Nazarenko, D. Schiraldi, A. Hiltner, E. Baer, *J. Poly. Sci, Part B: Poly. Phys.*, 37, **1999**, 847
- [21] S.A. Stern, S. Trohalaki, in: *Barrier Polymers and Structures*, W.J. Koros, ed., Am. Chem. Soc. Symp. Ser., **1990**, 22
- [22] D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, 3. Aufl., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1990**
- [23] C.E. Rogers, in: *Polymer Permeability*, J. Comyn, ed., Elsevier Sci. Publ., **1985**, 11
- [24] J. Rösch, J. R. Wünsch, *Kunststoffe*, 89 (4), **1999**, 101
- [25] C. Zilg, P. Reichert, F. Dietsche, T. Engelhardt, R. Mühlhaupt, *Kunststoffe*, 88 (10), **1998**, 1812
- [26] T. Engelhardt, DECHEMA "Chemical Nanotechnology", Tutzing Symposium, 8th Feb., **2000**
- [27] A. Okada, Y. Fukushima, M. Kawasumi, S. Inagaki, A. Usuki, S. Sugiyama, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *US 4,739,007*, **1988**
- [28] A. Okada, M. Kawasumi, Y. Kojima, T. Kurauchi, *Mat. Res. Soc. Proc.*, 171, **1990**, 45
- [29] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mat. Res.*, 8 (5), **1993**, 1179
- [30] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mat. Res.*, 8 (5), **1993**, 1185
- [31] T. Kurauchi, A. Okada, T. Nomura, T. Nishio, S. Saegusa, R. Deguchi, JP Pat. 910,584, **1991**
- [32] A. Okada, A. Usuki, T. Kurauchi, O. Kamigaito, in: *Hybrid Organic-Inorganic composites*, J. E. Mark, C. Y.-C. Lee, P. A. Bianconi (eds), Am. Chem. Soc. Symp. Series 585, **1995**, Chapter 6
- [33] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci., Part A*, 31, **1993**, 2493
- [34] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, *US 5,164,460*, **1992**

- [35] P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mühlhaupt, G. Stöppelmann, *Acta Polymerica*, 49, **1998**, 116
- [36] Hoffmann, J. Kressler, G. Stöppelmann, C. Friedrich, G.-M. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, 278, **2000**, 629
- [37] F. D. Kuchta, P.J. Lemstra, A. Keller, L.F. Batenburg, H. R. Fischer, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 576, **1999**
- [38] R. A. Vaia., S. Vasudevan, W. Krawiec, L. G. Scanlon, E. P. Giannelis, *Adv. Mat.*, 7 (2), **1995**, 154
- [39] J. Wu, M. M. Lerner, *Chem. Mat.*, 5, **1993**, 835
- [40] O. Messersmith, E. P. Giannelis, *Chem. Mat.*, 6, **1994**, 1719
- [41] S. M. Wang, T. J., Pinnavaia, *Chem. Mat.*, 6, **1994**, 468
- [42] T. Lan, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mat.*, 6, **1994**, 2216
- [43] Y. Liang, S. Omachinski, J. Logsdon, J. W. Cho, T. Lan, *Nano-Effect in in situ Nylon-6 nanocomposites*, *Nanocor Technical Papers*, URL: "<http://www.nanocor.com>"
- [44] K. Jasmund, G. Lagaly, *Tonminerale und Tone*, Steinkopff, Darmstadt, **1993**
- [45] J. Bielemann, *Lackadditive*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim, **1998**, 16
- [46] J. A. Raussel-Colom, J. M. Serratos, in: *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, A. C. D. Newman (ed.), Mineralogical Society, London, **1987**, 371-421
- [47] G. M. Clarke (ed.), *Industrial Clays: a special review*, Industrial Minerals Division of Metal Bulletin, London, **1989**, 78, ISBN 0947671277
- [48] D. H. Solomon, D: G. Hawthorne, *Chemistry of Pigments and Fillers*, John Wiley & Sons, New York, 1983
- [49] A. van Meerbeck, E. Ruiz-Hitzky, *Colloid and Polymer Sci.*, 257, **1979**, 178
- [50] A. L. Barbour, *Rubber Age*, 104 (11), **1972**, 44
- [51] G. Lagaly, *Naturwiss.*, 68, **1981**, 82
- [52] H. van Olphen, J. J. Fripiat, *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*, Pergamon Press, New York, **1979**
- [53] M. Hesse, H, Meier, B, Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1991**, 29
- [54] D.Niznansky, J.L.Rehspringer, *J. Non-Cryst. Solids*, 180, 1995, 191-196
- [55] R. C. Reynolds, in: *Quantitative Mineral Analysis of Clays*, D. R. Pevear and F. A. Mumpton (eds.), CMS Workshop lectures, 1, The Clay Minerals Society, 1-4, **1989**, 4

- [56] M. J. Wilson, *A handbook of determinative methods in clay mineralogy*, Blackie, Glasgow, **1987**, 26-98
- [57] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, New York, **1982**
- [58] A. Rawle, *PCS in 30 Minuten*, Malvern-Instruments-Trainingskript
- [59] S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, *J. Sol-Gel Sci.*, 19, **2000**, 125
- [60] G. Engelhardt, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons, New York, **1988**
- [61] H. Marsmann in: *NMR Vol. 17 Grundlagen und Fortschritte : Oxygen-17 and Silicon-29*, , ed. P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Springer Verlag, Berlin, **1981**, 65
- [62] G. Engelhardt, H. Koller, in: *NMR Vol. 31: Grundlagen und Fortschritte*, ed. P. Diehl, E. Fluck, H. Günther, R. Kosfeld, J. Seelig, Springer Verlag, Berlin, **1994**, 1
- [63] R. H. Glaser, G. L. Wilkes, C. E. Bronnimann, *J. Non-Cryst. Solids*, 113, **1989**, 73
- [64] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 4889
- [65] G. Engelhardt, H. Jancke, *J. Organomet. Chem.*, 210, **1981**, 295
- [66] G. E. Maciel, D. W. Sindorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, **1980**, 7606
- [67] Bertermann, J., Mündliche Mitteilung, **2000**
- [68] M. Templin, U., Wiesner, H. W. Spieß, *Adv. Mater.*, 9, **1997**, 814
- [69] S. Hofacker, Dissertation, Universität Würzburg, 1998
- [70] M. P. J. Peeters, A. P. M. Kentgens, *Solid State Nucl. Magn. Resonance*, 9, **1997**, 203
- [71] A. D. Irwin, J. S. Holmgren, J. Jonas, *J. Mat. Sci.*, 23, **1988**, 2908
- [72] M. G. Voronkov, V. P. J. Baryshok, *J. Organomet. Chem.*, 239, **1982**, 199
- [73] R. M. Laine, D. R. Treadwell, B. L. Mueller, C. R. Bickmore, K. F. Waldner, T. R. Hinklin, *J. Mat. Chem.*, 6(8), **1996**, 1441
- [74] C. Rutherford, *Clays and clay minerals*, 45 (6), **1997**, 867
- [75] H. Tributh, G. Lagaly, *GIT Fachz. Labor*, 30, **1986**, 771
- [76] W. Teichmann, U. Moosheimer, K. Huber, N. Rodler, *Verpackungsrundschau*, 5, **1999**, 131
- [77] H. Schenck, A. Jacques, *Kunststoffe*, 89, **1999**, 4

[78] B. Riegel, S. Blittersdorf, W. Kiefer, S. Hofacker, M. Müller, G. Schottner, J. Non-crystal. Solids, 226, **1998**, 76

Anhang

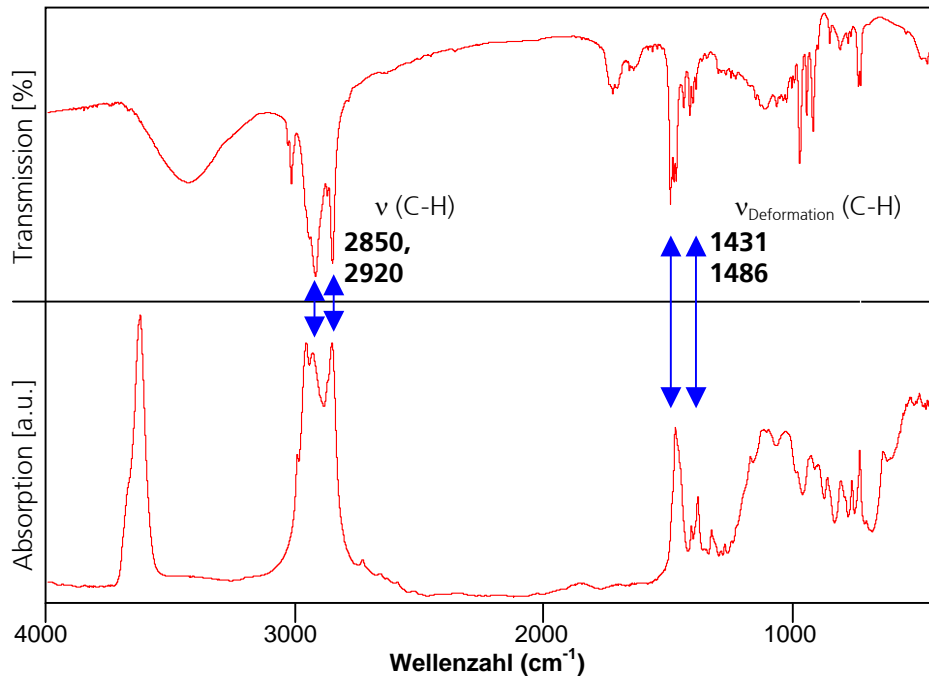
A1: FT-IR- und Drift-Spektren von Modifizierungsreagenzien und modifizierten SWy-2-Varianten (Bandenzuordnung nach [53])


Abb. A-1: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz A2, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von A2-MONT, KBr-Verreibung

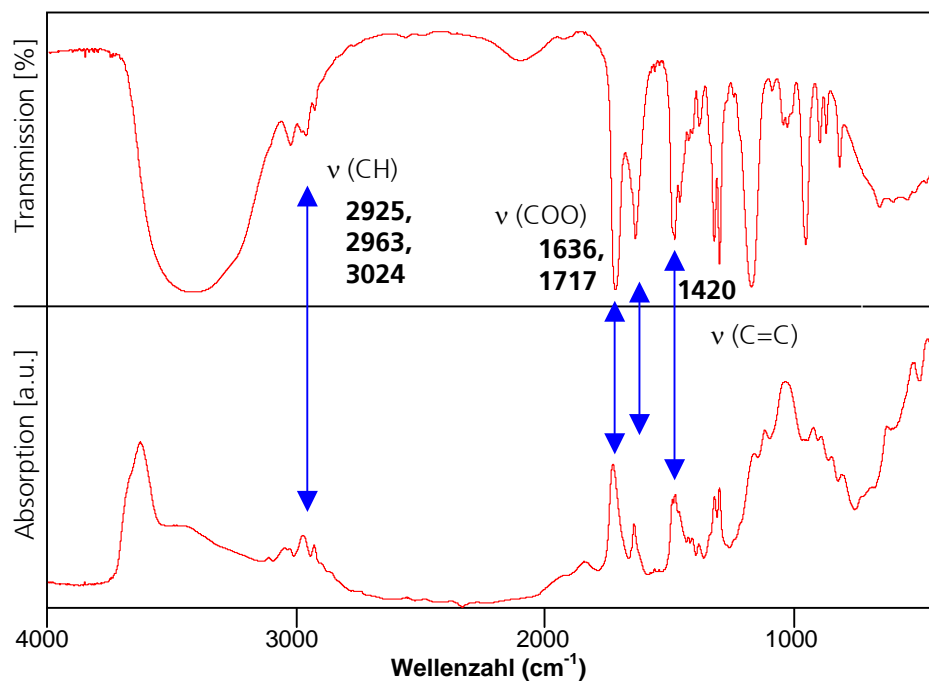


Abb. A-2: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz B1, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von B1-MONT, KBr-Verreibung

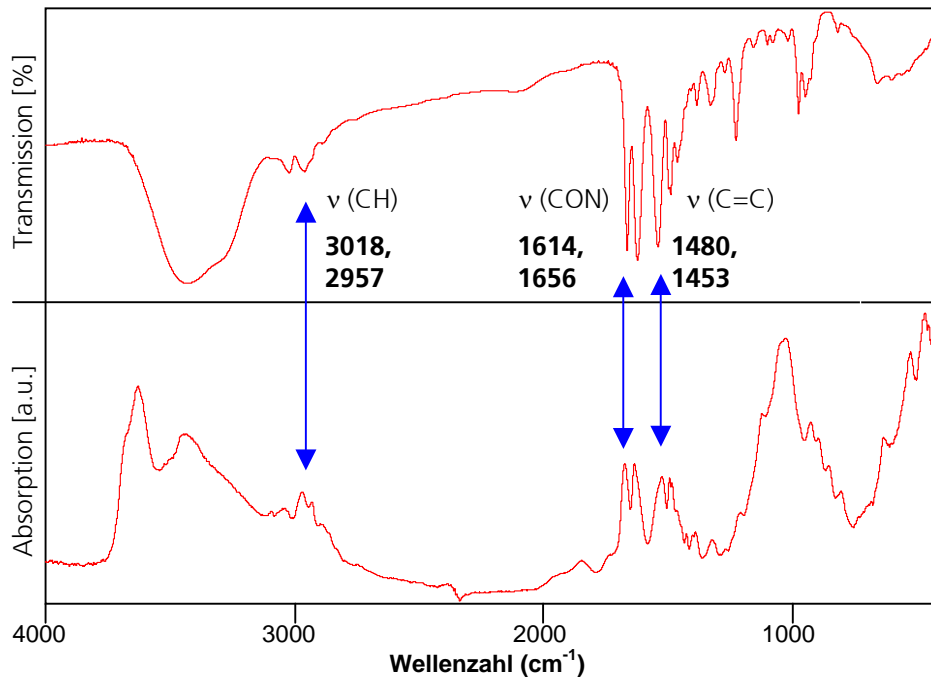


Abb. A- 3: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz B2, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von B2-MONT, KBr-Verreibung

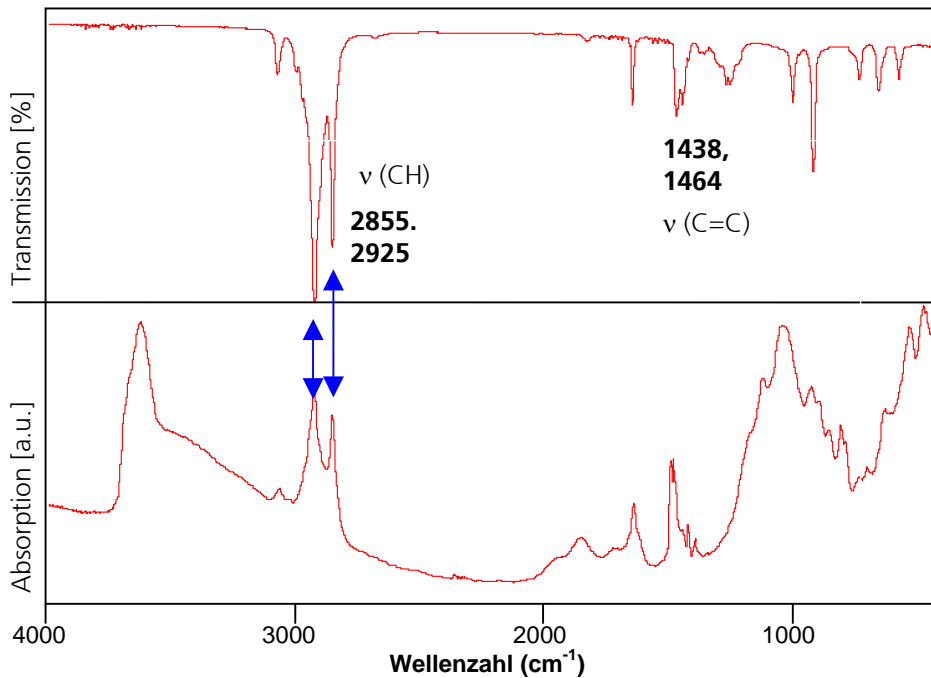


Abb. A- 4: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz B3, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von B3-MONT, KBr-Verreibung

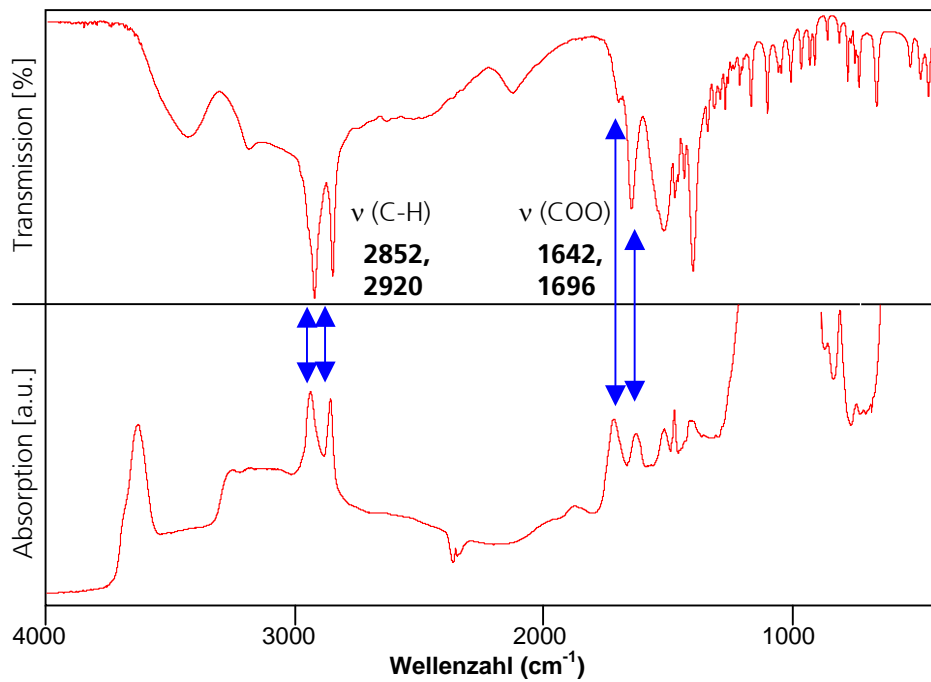


Abb. A- 5: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz B4, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von B4-MONT, KBr-Verreibung

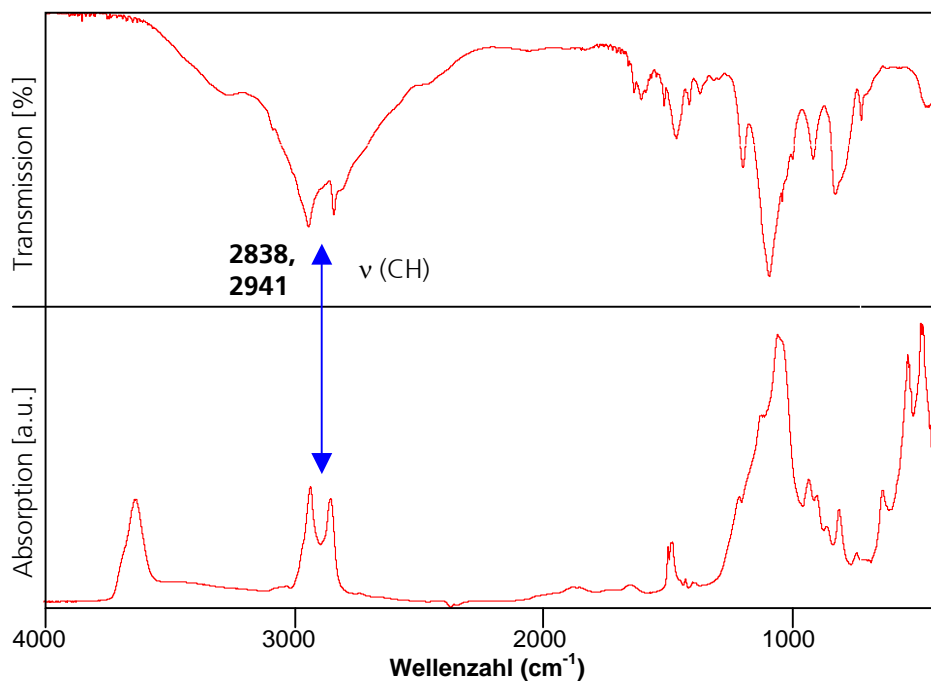


Abb. A- 6: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz C1, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von C1-MONT, KBr-Verreibung

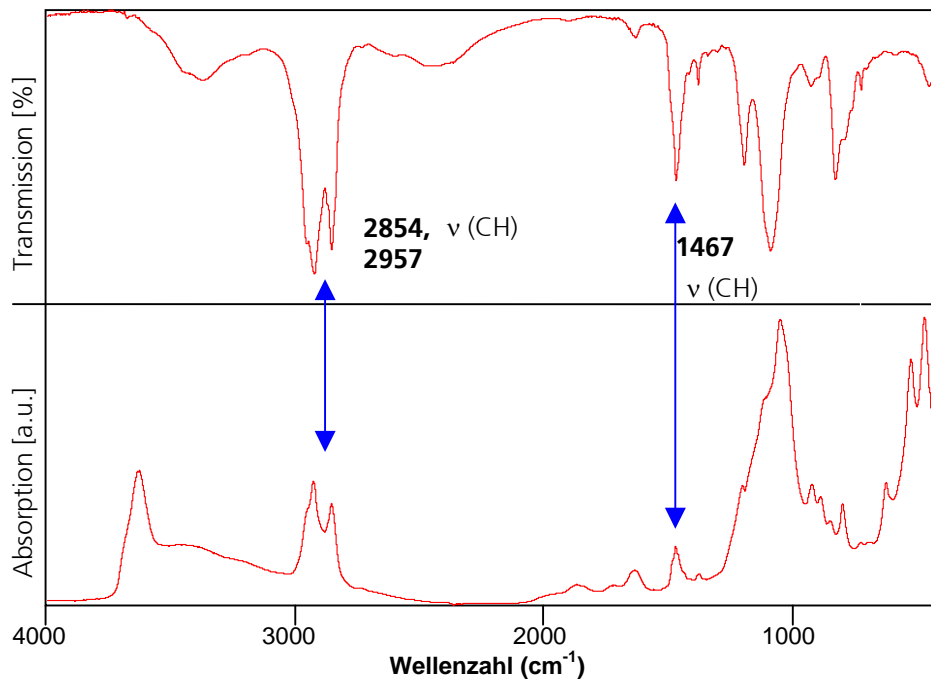


Abb. A- 7: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz C2, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von C2-MONT, KBr-Verreibung

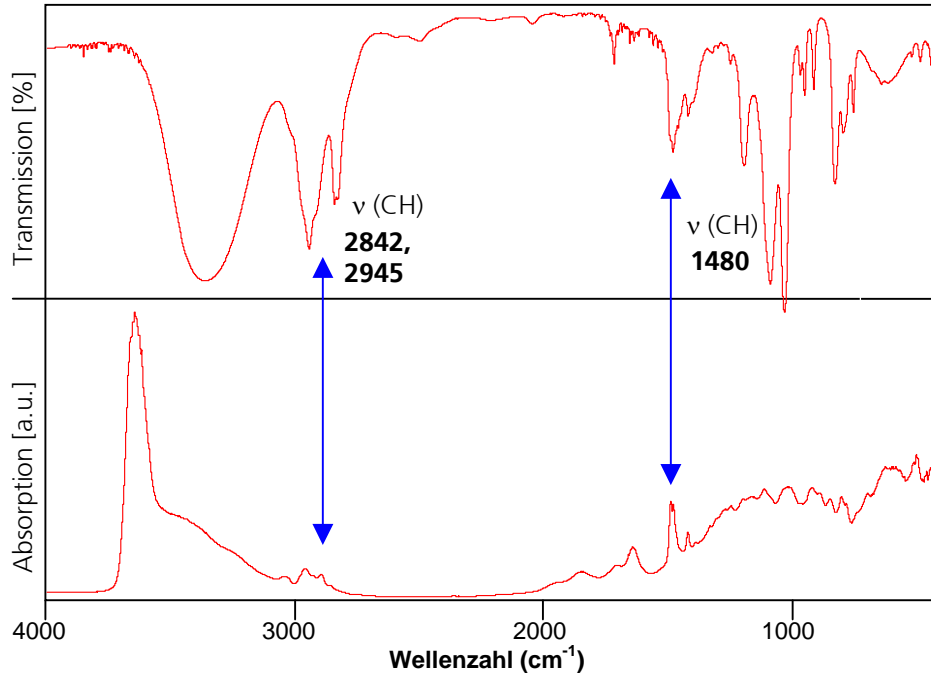


Abb. A- 8: Obere Bildhälfte: Transmissionsspektrum vom Modifizierungsreagenz C4, NaCl-Platte, Untere Bildhälfte: Drift-Spektren von C4-MONT, KBr-Verreibung

Die Drift-Spektren von SWy-2, B3-MONT und C3-MONT finden sich in Abschnitt 4.1.3.1.

A2: Berechnung des theoretischen Gehaltes an Modifizierungsreagenz bei vollständigem Ionenaustausch von SWy-2

Ionenaustausch-Reaktion (Beispiel):

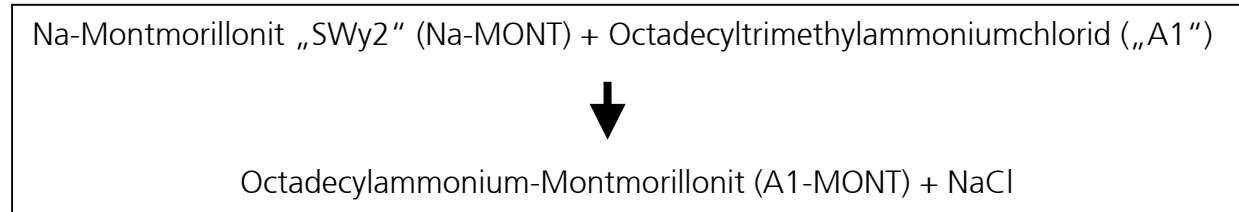


Abb. A- 9: Ionenaustausch-Reaktion von Na-Montmorillonit mit Octadecyltrimethylammonium-chlorid

Für die Berechnung der Gewichtsänderung des Montmorillonites beim Ionenaustausch gilt, daß 100 g Na-Montmorillonit „SWy2“ durchschnittlich 76,4 MEQ (=mmol) Na⁺-Ionen austauschen können, d.h.

(Gleichung A-1):

$$100 \text{ g „SWy2“} - [76,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol Na}^+ \cdot MW_{\text{Na}} (22,98 \text{ g/mol})] = 98,24 \text{ g „SWy2“-Anion}$$

Die ausgetauschten Natrium-Ionen werden durch die kationische Form des Modifizierungsreagenzes ersetzt. Im Beispiel des Modifizierungsreagenzes Octadecyltrimethylammoniumchlorid (A1) ist MW= 348,1 g/mol. Für das Kation $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$ gilt:

(Gleichung A-2):

$$MW_{\text{„A1“}^+} = 348,1 \text{ g/mol} - MW_{\text{Cl}^-} (35,4 \text{ g/mol}) = 312,7 \text{ g/mol.}$$

Durch den Austausch der Natriumionen gegen das Kation des Modifizierungsreagenzes ergibt sich für die A1-modifizierte Form des Montmorillonites folgendes Gewicht:

(Gleichung A-3):

$$98,24 \text{ g „SWy2“-Anion} + [76,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot MW_{\text{A1}^+} (312,7 \text{ g/mol})] = 122,13 \text{ g A1-MONT}$$

Der Faktor der Gewichtsänderung errechnet sich nach

(Gleichung A-4):

$$\text{Faktor} = 122,13 \text{ g A1-MONT} / 100,00 \text{ g „SWy-2“} = 1,22.$$

Da sich die CHN-Analyse auf das eingewogene Gewicht bezieht, muß diese Gewichtserhöhung durch die Modifizierung bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden. In Tabelle A1 werden die jeweiligen Faktoren der Gewichtsänderung in Abhängigkeit vom Modifizierungsreagenz dargestellt. Die Berechnung erfolgte analog zur Beispielrechnung für Octadecyltrimethylammoniumchlorid (A1):

Reagenz	MW Reagenz [g / mol]	Gegenion	MW Anion [g / mol]	MW Kation [g / mol]	Faktor nach Gl. (I) bis (IV)
A1	348,1	Cl ⁻	35,4	312,7	1,22
A2	263,9	Cl ⁻	35,4	228,5	1,16
B1	207,7	Cl ⁻	35,4	172,3	1,11
B2	220,7	Cl ⁻	35,4	185,3	1,12
B3	292,3	Br ⁻	79,9	212,4	1,14
B4	251,8	Cl ⁻	35,4	216,4	1,15
C1	375,0	Cl ⁻	35,4	339,6	1,24
C2	510,3	Cl ⁻	35,4	474,9	1,35
C3	496,3	Cl ⁻	35,4	460,9	1,33
C4	257,8	Cl ⁻	35,4	222,4	1,15

Tab. A- 1: Faktoren der Gewichtsänderung des Montmorillonites nach der Modifizierung

Die Berechnung der erwarteten CHN-Ergebnisse bei Austausch von 76,4 MEQ Natrium-Ionen pro 100 g Natrium-Montmorillonit SWy2 durch das jeweilige Modifizierungsreagenz erfolgte gemäß nachfolgender Rechnung:

(Gleichung A-5):

Anteil Modifizierung Reagenz

$$\text{CHN [\%]} = (76,4 * 10^{-3} \text{ mol} * \text{MW}_{\text{Kation_des_Modifizierungsreagenz}} \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] / \text{Faktor}) * \frac{1}{100\text{g}}$$

Bezogen auf den theoretisch zu erwartenden Gehalt an Stickstoff (MW=14,00 g/mol) ändert sich Gleichung A-5 nach

(Gleichung A-6):

$$\text{Anteil N [\%]} = (76,4 * 10^{-3} \text{ mol} * 14,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} / \text{Faktor}) * \frac{1}{100\text{g}}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnung finden sich in Abschnitt 4.1.3.2 in Tabelle 4- 4.

A3: Umrechnung der CHN-Meßwerte in Summenformeln

Die Umrechnung der CHN-Ergebnisse in chemische Summenformeln mit Normierung auf Stickstoff erfolgte gemäß der allgemeinen Gleichung A-7:

$$(Gleichung A-7): \quad z_{C/H/N} = C/H/N [\%] * \frac{MG\ N}{MG\ C/H/N} * 100$$

z = Anzahl der jeweiligen Elementanteile pro Stickstoff

$C/H/N [\%]$ = Meßwert des jeweiligen Elementes aus der CHN-Analyse in %

$MG\ N$ = 14 u (Molekulargewicht von Stickstoff)

$MG\ C/H/N$ = Molekulargewicht von C (12,01 u), H (1 u) oder N (14 u).#

Beispiel-Rechnung für den C-Anteil in der Summenformel bei A1-MONT (C-Gehalt lt. CHN: 19,4 %):

$$z_{C_{A1-MONT}} = 19,4 \% * \frac{MG\ 14\ u}{MG\ 12,01\ u} * 100 = 22,6$$

Die Beispielrechnung ergibt, daß sich pro Stickstoff-Atom in der C1-MONT-Probe 22,6 C-Atome befinden. Die Ergebnisse der Berechnungen finden sich in Tab. 4 –5 im Abschnitt 4.1.3.2.

Lebenslauf

Haymo Katschorek

Am Heckacker 15a

90587 Obermichelbach

* 05.06.1970 in Hannover

verheiratet, deutsch

Schule

1976 – 1989 Grundschule und Gymnasium in Hannover; Abitur

Bundeswehr

1989 – 1990 15 Monate Grundwehrdienst

Hochschulstudium

1990 – 1998 Chemiestudium an der Universität in Würzburg.

Diplomarbeit in Physikalischer Chemie:

„Synthese und photophysikalische Charakterisierung NIR-fluoreszenter
Lanthanoid-haltiger Nanopartikelschichten“

Abschluß: Diplomchemiker

Angestrebte Promotion

1999 – 2001 Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg,

Anfertigung der Dissertationsarbeit:

„Optimierung der Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungssysteme“

Beruflicher Werdegang

1999-2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe „Beschichtungen“,
Abt. ORMOCER[®]e, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg

seit 2001 Chemiker in der Entwicklungsabteilung der
Leonhard Kurz Prägefolien GmbH & Co. KG in Fürth,

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- M. Kohls, T. Schmidt, H. Katschorek, L. Spanhel, G. Müller, N. Mais, A. Wolf, A. Forchel, „A simple colloidal route to planar micropatterned Er@ZnO amplifiers“, Adv. Mat., 11, 4, 288-292, **1999**
- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, M. Hoffmann, A. Burger, „Barrier properties of inorganic-organic polymers: Influence of starting compounds, curing conditions and storage – Scaling up to industrial application“, J. Sol-Gel Sci., 19, 125-129, **2000**
- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, U. Weber, A. Burger, „Inorganic-organic polymers as migration barriers against liquid and volatile compounds“, J. Sol-Gel Sci., 26, 699-703, **2003**

Patentanmeldungen / Offenlegungsschriften

- S. Amberg-Schwab, H. Katschorek, A. Burger, „Kaschierklebmassen mit Barriereigenschaften gegenüber Gasen und Dämpfen“, EP 1217052 A2, Anmeldung vom 21.12.**2001**
- H. Katschorek, M. Seitz, „Folie und optisches Sicherungselement“, WO 2004/095090A1, Anmeldung vom 08.04.**2004** (PCT)
- H. Katschorek, M. Seitz, „Belichtungsstation für Folienbahnen“, WO 2005/006075 A1, Anmeldung vom 01.07.**2004** (PCT)
- H. Katschorek, W. Reinhart, M. Seitz, „Verfahren und Foliensystem zur Herstellung eines individualisierten optisch variablen Elements“, WO 2005/029135 A2, Anmeldung vom 9.09.**2004** (PCT)

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Optimierung der Barriereigenschaften hybridpolymerer Beschichtungssysteme“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder in anderer Form bereits in einem anderem Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Haymo Katschorek

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Gerd Müller danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg anfertigen zu können.

Frau Dr. Sabine Amberg-Schwab danke ich für die Betreuung meiner Arbeit.

Frau Annette Burger danke ich für ihre große Unterstützung, für viele gute Ideen und ganz besonders für ihren Humor.

Allen meinen ehemaligen Kollegen aus dem AWZ danke ich für die freundliche Aufnahme, große Hilfsbereitschaft und die vielen schöne Momente: Dipl.-Ing. „Achim“ Deichmann, Erika Friedel, Dr. Johanna Kron, Dr. Uwe Posset, Dr. Klaus Rose, Dr. Gerhard Schottner und Dipl.-Ing. Ulrike Weber von der „Bürofraktion“ sowie Angela Amthor, Rosalia Crnobrnja, Heike Kaufmann, Christine Müller, Nicole Müller, Annette Scheraus und Katja Scherbaum von der „Laborfraktion“.

Für wissenschaftlichen (und unwissenschaftlichen) Gedankenaustausch danke ich meinen ehemaligen Mitdoktoranden Dr. Karine Gigant, Dr. Dragan Griebel, Mathias Heinrich, Dr. Anna Klukowska, Dr. Andreas Schneider und Dr. Ralph Schwert.

Von den vielen helfenden Kollegen am ISC möchte ich besonders Sigrid Azurmann, Dipl.-Ing. Jens Baber und Peter Löscke für messtechnische Unterstützung danken. Weiterhin danke ich ausdrücklich Dipl.-Ing. Christina Holzmann, Herrn Milan Hurbanic sowie meinem Diplomvater Herrn Prof. Dr. Lubomir Spanhel.

An der Universität Würzburg gebührt besonderer Dank Dr. Olaf Grassmann und Dr. Rüdiger Bertermann für die Hilfe durch zahlreiche Probencharakterisierungen und für viele tolle Diskussionen. Von der Firma Leonhard Kurz in Fürth danke ich Herrn Dr. Ludwig Brehm für seine Unterstützung.

Abschließend danke ich meiner Frau, meinen Eltern und meiner Schwester für ihren Anteil zum Gelingen dieser Arbeit.