

Kompositschichten aus dealuminiertem Zeolith Y und Hybridpolymeren auf Basis von Bis(triethoxysilyl)ethan

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

vorgelegt von

Nicolas Brockmann

aus Northeim

Würzburg 2016

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

29.11.2016

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: Professor Dr. Gerhard SEXTL

2. Gutachter: Professor Dr. Josef BREU

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: Professor Dr. Gerhard SEXTL

2. Prüfer: Professor Dr. Josef BREU

3. Prüfer: Professor Dr. Reinhold Tacke

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums:

22.05.2017

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Kompositschichten aus Zeolithen und Hybridpolymeren, die mittels des Sol-Gel-Prozesses aus Alkyltrialkoxysilanen hergestellt werden. Am Beispiel von dealuminiertem Zeolith Y und Solen aus Bis(triethoxysilyl)ethan wurde untersucht, wie sich die Zugänglichkeit der Zeolithporen in Kompositschichten erhalten lässt. Zur Analyse der Porenzugänglichkeit kamen Gasadsorptionsmessungen zum Einsatz. Zur weiteren Charakterisierung wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen und ausführliche spektroskopische Untersuchungen der erhaltenen Hybridpolymer-Sole durchgeführt. Die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften erfolgte über die Messung der Wischfestigkeit.

Die im Rahmen diverser Experimente erhaltenen Kompositschichten wiesen eine hohe Zeolithporenerreichbarkeit auf, sofern der Zeolithanteil mindestens 70 Volumenprozent betrug, und das jeweilige Sol einen hohen Hydrolyse- und Kondensationsgrad aufwies. Im Zusammenhang mit den genannten Studien wurden Hybridpolymere verglichen, die bei unterschiedlichen pH-Bedingungen mit verschiedenen Mengen an Wasser zur Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion hergestellt wurden, oder bei denen neben Bis(triethoxysilyl)ethan Methacryloxypropyltrimethoxysilan als zweites Monomer eingesetzt wurde.

Letztendlich konnten mit einfachen Mitteln Kompositschichten hergestellt werden, die auf flexible Oberflächen aufgebracht werden konnten und beim Biegen nicht vom Substrat abplatzten. Ferner waren sie wischfest und zeigten bei passender Zusammensetzung eine nahezu vollständige Zeolithporenerreichbarkeit (Zeolithanteil: ≥ 70 Vol.-%; Monomer: Bis(triethoxysilyl)ethan; Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion: pH-Wert ≤ 2 , Überschuss an Wasser). Ihr Anwendungspotential als Adsorbenschicht für die Aufnahme organischer Schadstoffe wurde beispielhaft anhand der reversiblen Adsorption von Formaldehyd demonstriert.

Abstract

The presented study describes composite coatings containing zeolites and hybrid polymers synthesized from alkyltrialkoxysilanes. Dealuminated zeolite Y and sols of bis(triethoxysilyl)ethane have been chosen as representatives to study which parameters affect the zeolite pore accessibility. To determine the amount of open pores, we conducted gas sorption experiments. Additionally, electron microscopy and intensive spectroscopic studies were used for further characterization. Wipe resistance has been measured to determine the mechanical properties. We studied hybrid polymers which were synthesized via sol-gel routes at different pH values, under addition of various amounts of water for the hydrolysis reaction or in the presence of methacryloxypropyltrimethoxysilane as a second monomer, besides bis(triethoxysilyl)ethane as main monomer component. Finally, the composite coatings offered high zeolite pore accessibility if the zeolite content was at least 70 vol.% and if the particular hybrid sol offered a high degree of hydrolysis and polycondensation as well as a low content of organic components.

Composite coatings have been prepared by a simple manufacturing process and could be applied on flexible polymer films without cracking if the substrate was bent. In addition, the coatings were smudge-proof and offered nearly complete zeolite pore accessibility based on proper selection of the composition (zeolite content: ≥ 70 vol.%; monomer: bis(triethoxysilyl)ethane; hydrolysis and polycondensation reaction: pH value ≤ 2 , excess amount of water). By observation of reversible formaldehyde adsorption, composite coatings' potential use as adsorptive agent for volatile organic compounds was successfully demonstrated.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	3
Abstract.....	4
Abbildungsverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	19
1 Einleitung.....	21
1.1 Stand der Technik.....	21
1.2 Aufgabenstellung.....	22
1.3 Hintergrund.....	23
1.3.1 Zeolithe.....	23
1.3.1.1 Nomenklatur, Vorkommen und Struktur.....	23
1.3.1.2 Zeolithsynthese.....	24
1.3.1.3 Reaktivität und Anwendungen.....	25
1.3.1.4 Dealuminierter Zeolith Y.....	27
1.3.2 Zeolithhaltige Schichten.....	28
1.3.3 Hybridpolymere aus Alkyltrialkoxysilanen.....	29
1.3.4 Kompositschichten aus Zeolithen und Hybridpolymeren.....	34
1.3.5 Klassifizierung von Poren.....	35
2 Ergebnisse und Diskussion.....	37
2.1 Gefügekonzeppte.....	40
2.1.1 Variante A: Zeolith in Hybridpolymermatrix.....	40
2.1.2 Variante B: Zeolith auf Hybridpolymerschicht (Doppelschicht).....	43
2.1.3 Variante C: Poröse Hybridpolymere.....	46
2.1.3.1 Templatansatz.....	46
2.1.3.2 Xerogel-Ansatz.....	48
2.1.3.3 Hybridpolymer als Binder für Zeolithpulverschicht.....	49
2.1.3.3.1 Proben mit 60 Gew.-% Zeolith.....	49
2.1.3.4 Monomerstruktur und Herstellungsparamter.....	56
2.2 Thermische Stabilität.....	63
2.2.1 Reproduzierbarkeit der Gassorption.....	63
2.2.2 Thermische Stabilität.....	67
2.2.3 Modellsystem: PEG und Zeolith Y CBV 780.....	73

2.2.4	Verbessertes Messverfahren.....	76
2.3	Kompositschichten aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780.....	81
2.3.1	Basissystem.....	81
2.3.1.1	Charakterisierung des HPS2c-Sols.....	82
2.3.1.2	Gassorption.....	91
2.3.1.3	REM-Aufnahmen.....	97
2.3.1.4	Variation des Zeolithanteils.....	100
2.3.2	Einfluss diverser Parameter.....	107
2.3.2.1	Variation des Zeolithen.....	108
2.3.2.2	Variation des pH-Wertes bei der Solherstellung.....	110
2.3.2.3	Wassergehalt bei der Solherstellung.....	116
2.3.2.4	Erhöhung des organischen Anteils im Sol.....	123
2.3.3	Wasserdampfadsorption.....	132
2.3.4	Fazit der Untersuchungen an Kompositschichten aus Zeolith Y CBV 780 und HPS2c	137
2.4	Potentielle Anwendungen.....	139
2.4.1	Raumluftreinigung: Formaldehydadsorption.....	139
2.4.2	Trägerschicht für photokatalytische Partikel.....	141
2.4.2.1	Charakterisierung der modifizierten Zeolithe.....	142
2.4.2.2	Methylenblauabbau.....	146
3	Fazit.....	151
4	Ausblick.....	153
5	Experimentalteil.....	155
5.1	Methoden.....	155
5.1.1	Porenanalyse per Gassorption.....	155
5.1.1.1	Porenfüllung bei Gasadsorption.....	156
5.1.1.2	Qualitative Auswertung.....	157
5.1.1.3	Quantitative Auswertung.....	159
5.1.1.3.1	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET.....	160
5.1.1.3.2	Bestimmung des Porenvolumens.....	161
5.1.1.3.2.1	Gesamtporenvolumen.....	161
5.1.1.3.2.2	Mikroporenvolumen.....	161
5.1.1.3.3	Porenradienverteilung.....	162
5.1.2	Gelpermeationschromatographie	163

5.1.3 Oberflächenenergie.....	164
5.1.4 Mechanische Tests.....	164
5.2 Experimente.....	165
5.2.1 Chemikalienverzeichnis.....	165
5.2.2 Herstellungsverfahren.....	167
5.2.2.1 Synthese von Hybridpolymer-Solen.....	167
5.2.2.1.1 Sole für Einsatz als Bindemittel.....	167
5.2.2.1.2 Sole zur Herstellung von Xerogelen.....	169
5.2.2.2 Verarbeitung von Zeolithpulvern.....	169
5.2.2.2.1 TiO ₂ -Nanopartikel auf Zeolithoberfläche.....	169
5.2.2.2.2 Oberflächenmodifikationen.....	170
5.2.2.3 Trocknung der Zeolithpulver.....	170
5.2.2.4 Bestimmung der Feststoffgehalte.....	170
5.2.2.5 Zeolithsynthese.....	171
5.2.2.6 Schichtpräparation.....	171
5.2.2.6.1 Kompositschichten.....	171
5.2.2.6.2 Zweischichtsysteme.....	173
5.2.2.6.3 HPS1-Schichtherstellung mit Templaten.....	173
5.2.2.6.4 Bestimmung der Oberflächenenergie.....	174
5.2.2.7 Substrate.....	174
5.2.2.8 Pulverproben für He-Pyknometrie, Thermogravimetrie, Festkörper-NMR und UV/Vis-Spektroskopie.....	174
5.2.2.8.1 Zeolith, Hybridpolymer und Komposit.....	174
5.2.2.8.2 PEG/Zeolith-Kompositproben.....	175
5.2.3 Analytik.....	176
5.2.3.1 Geräte und Methoden.....	176
5.2.3.2 Auswertung der Stickstoffadsorptionsisothermen.....	176
5.2.3.3 Probenpräparation von Schichtproben für Stickstoffadsorptionsmessungen... ..	176
5.2.3.4 Probenpräparation von Pulverproben für Gasadsorptionsmessungen.....	176
5.2.3.5 Mechanische Charakterisierung.....	177
5.2.3.6 Karl-Fischer-Titration.....	177
5.2.3.7 Wasserdampfadsorption	177
5.2.3.8 Formaldehydadsorption.....	177
5.2.3.9 Methylenblauabbau.....	178

5.2.4 Fehlerrechnungen.....	180
6 Literaturverzeichnis.....	181
7 Danksagungen.....	195
8 Erklärung.....	197

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ausschnitt aus der FAU Zeolithstruktur: Kreuzungspunkte stehen für ein Si- bzw. Al-Atom, Verbindungslinien stehen für eine Verknüpfung über ein O-Atom.....	24
Abbildung 2: Prinzip der Hydrolyse (1.) und Polykondensation (2.) am Beispiel der Herstellung eines Hybridpolymer-Sols aus Alkyltrialkoxysilanen.....	30
Abbildung 3: Der Sol-Gel-Prozess und Materialien, die sich darüber herstellen lassen (Oxide bzw. Hybridpolymere): a) Lösung der Monomere, b) Sol, c) Solschicht auf Substrat, d) Gelschicht auf Substrat, e) verdichtete, getrocknete Schicht, f) poröse Schicht: Xerogelschicht, g) Gel, h) komprimierter Monolith bzw. Pulver, i) poröser Monolith bzw. Pulver: Xerogel.....	31
Abbildung 4: pH-Wert-Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensations-geschwindigkeit von Tetraethoxysilan in wässriger Lösung [125, 133].....	32
Abbildung 5: Mögliche Sekundärstrukturen, die mit Hilfe der Sol-Gel Technik erhalten werden können (vgl. [125]).....	33
Abbildung 6: Einteilung der Poren anhand ihrer Form nach [145]: a) zylindrische blinde Pore, b) zylindrische durchgängige Pore, c) geschlossene Pore, d) Flaschenhalspore, e) Schlitzpore, f) Oberflächenrauigkeit.....	36
Abbildung 7: Mögliche Konzepte, um aus Zeolithpulver und Hybridpolymer Schichten herzustellen.....	37
Abbildung 8: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.....	39
Abbildung 9: Monomer des HPS1-Hybridpolymers. Herstellung analog zu [146].....	40
Abbildung 10: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Kompositschicht aus HPS1 und 5 Gew.-% Zeolith Y CBV 400.....	41
Abbildung 11: Resultat der Stickstoffadsorptionsmessung einer Kompositschicht aus HPS1 und 23 Gew.-% Zeolith Y CBV 400.....	42
Abbildung 12: Flutschicht aus 5 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 in Ethanol auf unvollständig vorgehärteter HPS1-Schicht.....	43
Abbildung 13: Flutschicht aus 2 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 in Ethanol auf unvollständig vorgehärteter HPS1 Schicht.....	44
Abbildung 14: Resultat der Stickstoffadsorption an einer Schichtprobe aus Zeolith Y CBV 400, der aus 2 Gew.-% Dispersion per Rakel auf vorgehärteten HPS1-Film aufgebracht wurde.....	45
Abbildung 15: Resultate der Stickstoffadsorptionsmessung an dem Schichtpulver aus HPS1-Hybridpolymer mit Pluronic® P123.....	46

Abbildung 16: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer HPS1-Schicht, die vor der UV-Härtung in N2(l) getaucht wurde.....	47
Abbildung 17: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer HPS1-Schicht, die vor der UV-Härtung in N2(l) getaucht wurde (Vergrößerung von Abbildung 16:).....	47
Abbildung 18: Stickstoffsorptionsisothermen von Schichtpulvern aus Xerogelschichten, die analog zu [150] hergestellt wurden: Schichtpulver mit Tetraethoxysilan (TEOS) als Monomer (oben) und Schichtpulver mit Vinyltriethoxysilan (VTEO) als Monomer (unten).....	48
Abbildung 19: Stickstoffsorptionsisothermen der Pulverprobe einer Kompositschicht aus HPS1 mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 (unten) und Isothermen des puren Zeolithpulvers multipliziert mit 0,6 (Massenanteil des Zeoliths im Komposit) zum Vergleich (oben).....	51
Abbildung 20: Strukturformeln der zur Modifizierung des Zeolithen eingesetzten Alkoxysilane: I: Isobutyltriethoxysilan, II: Octadecyltriethoxysilan, III: Methacryloxypropyltrimethoxysilan..	52
Abbildung 21: Stickstoffsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 400 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen.: Quadrate: keine, Kreise: Isobutyltriethoxysilan, Dreiecke: Octadecyltriethoxysilan, Rauten: Methacryloxypropyltrimethoxysilan.....	53
Abbildung 22: Stickstoffsorptionsisothermen von Schichtpulvern aus Kompositen aus HPS1 und 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen: Quadrate: keine, Kreise: Isobutyltriethoxysilan, Dreiecke: Octadecyltriethoxysilan, Rauten: Methacryloxypropyltrimethoxysilan.....	53
Abbildung 23: Stickstoffsorptionsisothermen einer Kompositschicht aus HPS2a mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400: Quadrate: Isothermen des puren Zeolithpulvers multipliziert mit 0,6 (Gewichtsanteil des Zeoliths im Komposit) zu Vergleichszwecken, Kreise: Kompositschicht von Glassubstrat abgelöst, Dreiecke: Kompositschicht auf Foliensubstrat, Rauten: Pures HPS2a von Glassubstrat abgelöst.....	55
Abbildung 24: Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit wurden Vergleichsmessungen an identisch hergestellten Schichtpulvern aus HPS2a-Hybridpolymer mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 durchgeführt.....	56
Abbildung 25: Strukturformeln der für die Herstellung von Hybridpolymer-Solen eingesetzten Monomere: Bis(triethoxysilyl)ethan (II), Tetraethoxysilan (III), Vinyltriethoxysilan (IV), Methacryloxypropyltrimethoxysilan (V), Phenyltriethoxysilan (VI), Diacrylatmonomer für die Herstellung eines Hybridpolymer-Sols analog zu [146] (VII).....	57
Abbildung 26: Raman-Spektren der HPS2b-Sole aus den Chargen: a) Charge Nr. 1, b) Charge Nr. 2, c) Charge Nr. 3.....	64

Abbildung 27: ^{29}Si MAS-NMR Spektren der HPS2b-Sole aus den Chargen:	
a) Charge Nr. 1,	b) Charge Nr. 2,
c) Charge Nr. 3.....	64
Abbildung 28: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtprobe eines Komposits aus HPS2b und 50 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 auf Folie: Quadrate: 1. Messung nach einmaligem Ausheizen (110 °C, 16 h), Kreise: 2. Messung ohne erneutes Ausheizen, Dreiecke: 3. Messung: nach zweitem Ausgasen (110 °C, 16 h).....	66
Abbildung 29: Thermoanalyse eines Komposits aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Die Aufheizrate betrug 10 °C pro Minute.....	69
Abbildung 30: Thermoanalyse des zeolithfreien Sols HPS2c. Die Aufheizrate betrug 10 °C pro Minute.....	69
Abbildung 31: Thermoanalyse von Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol. Die Aufheizrate betrug 10 °C.....	70
Abbildung 32: MS-Signale während der DTA/TGA-Messung von Zeolith Y CBV 780 gefüllt mit Isopropanol. Angegeben sind die Verläufe der Intensitäten von Signalen bei bestimmten m/z-Verhältnissen.....	71
Abbildung 33: UV/Vis-Spektren von Pulverproben aus PEG 8000 und Zeolith Y CBV 780 (32 Gew.-% Zeolith) nach 16 h Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen.....	74
Abbildung 34: UV/Vis-Spektren von Pulverproben aus PEG 800 und verschiedenen Zeolithen ohne Behandlung bzw. nach 1 h/ 145 °C, die angegebenen Al_2O_3 Gehalte sind in Mol % in Bezug auf die Gesamtstoffmenge an $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ angegeben. Die Eigenschaften der eingesetzten Zeolithe sind in Tabelle 11 aufgelistet.	75
Abbildung 35: UV/Vis-Spektren: a) PEI 8000 mit 32 Gew.-% Silicalit-1 nach 1 h bei 145 °C, b) Silicalit-1, c) PEI 8000.....	76
Abbildung 36: UV/Vis-Spektren von Zeolith Y CBV 780 gefüllt mit Isopropanol: a) ohne thermische Behandlung, b) 16 h bei 75 °C, c) thermische Behandlung: 1 h bei 130 °C dann 16 h bei 110 °C.....	77
Abbildung 37: Desorption von Isopropanol aus Zeolith Y CBV 780 bei 75 °C.....	77
Abbildung 38: Stickstoffsorptionsisothermen von Kompositschichten aus HPS2c-Sol mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 auf Folie: drei separat hergestellte Proben.....	78
Abbildung 39: Stickstoffsorptionsisothermen von Kompositschichten aus HPS2c-Sol mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: von Glassubstrat abgelöst, als Pulver gemessen: Drei Proben, die separat hergestellt wurden.....	79

Abbildung 40: Kompositschicht aus HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 auf PET/SiO ₂ -Folie.....	82
Abbildung 41: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2c-Sols: Angegeben ist die Zeitspanne zwischen Beginn der H ₂ O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten]; Ende der H ₂ O/HCl-Zugabe nach 6,5 Minuten.....	83
Abbildung 42: IR-Spektren des Hybridpolymer-Sols HPS2c, des Monomers 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan sowie der im Sol vorhandenen Alkohole.....	84
Abbildung 43: IR-Spektren des HPS2c-Sols: vor und nach der thermischen Härtung. Angegeben ist die Zeit und die Temperatur bei der thermischen Härtung.....	85
Abbildung 44: ¹ H NMR des HPS2c-Sols.....	86
Abbildung 45a: ²⁹ Si NMR des HPS2c-Sols.....	88
Abbildung 46: IR-Spektrum von HPS2h, per DRIFT-Technik aufgenommen.....	91
Abbildung 47: Stickstoffsorptionsisothermen: Kompositschicht (Substrat PET/SiO ₂ -Folie) aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol als Referenzprobe (links); Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol als Referenzprobe und Schichtprobe des HPS2c Hybridpolymers (rechts).....	93
Abbildung 48: Argonsorptionsisothermen: Quadrate: Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol (Referenzprobe), Kreise: HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Schichten wurden von Glassubstrat entfernt und als Pulverproben gemessen.	94
Abbildung 49: Auswertung der Isothermen aus Abbildung 48 nach der NLDFT-Methode für den Größenordnungsbereich der Mikroporen und Mesoporen mit einem Porendurchmesser bis 5 nm. Die Geometrie der Poren wurde als zylindrisch und/oder sphärisch angenommen.....	95
Abbildung 50: Auswertung der Isothermen aus Abbildung 48 nach der NLDFT-Methode für den Größenordnungsbereich der Mesoporen mit einem Porendurchmesser von 5 nm bis 50 nm . Die Geometrie der Poren wurde als zylindrisch und/oder sphärisch angenommen.....	96
Abbildung 51: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Bei der Präparation wurden die offenen Freiräume mit einem Polymer gefüllt.	97
Abbildung 52: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Bei der Präparation wurden die offenen Freiräume mit einem Polymer gefüllt.	98
Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 28 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.....	101

Abbildung 54: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 51 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.....	101
Abbildung 55: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.....	102
Abbildung 56: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 86 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.....	102
Abbildung 57: Lichtmikroskopaufnahmen von Kompositschichten aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780. Angegeben ist der Zeolithgehalt.....	103
Abbildung 58: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780; Substrat: PEI/SiO ₂ -Folie. Ref.: Referenzisothermen von Zeolith Y CBV 780 ohne Bindemittel.....	104
Abbildung 59: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	106
Abbildung 60: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus HPS2c und 70 Vol.-% verschiedenen Zeolith Y-Proben: links: CBV 780 (Standardprobe), Mitte: CBV 400, rechts: CBV 600.....	109
Abbildung 61: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus HPS2c und 70 Vol.-% verschiedenen Zeolith Y-Proben. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	110
Abbildung 62: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2d-Sols (pH = 2,6): Angegeben ist die Zeitspanne zwischen Beginn der H ₂ O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten] (Ende der H ₂ O/HCl-Zugabe nach 6,5 Minuten, ca. 36 Minuten nach Beginn der Zugabe des H ₂ O/HCl-Gemisches fiel ein farbloser Feststoff aus, die isolierte flüssige Phase wurde separat untersucht). 111	
Abbildung 63: Resultate aus GPC der Sole, die bei verschiedenen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: a) 1,6 (HPS2e), b) 0,6 (HPS2c), c) 2,6 (HPS2d) lösliche Phase, d) 2,6 (HPS2d) schwer lösliche Phase (in Überschuss an Lösemittel).....	114
Abbildung 64: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die bei unterschiedlichen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: pH 0,6: HPS2e, pH 1,6 HPS2c, pH 2,6 HPS2d.....	115
Abbildung 65: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die bei unterschiedlichen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	116

Abbildung 66: IR-Spektren von Solen, die mit verschiedenen H ₂ O/Si-OR-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 0,25: HPS2f, 0,50: HPS2g, 1,15: HPS2c, 2,00: HPS2h.....	118
Abbildung 67: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2f-Sols (H ₂ O/SiOH = 0,25): Angegeben ist die Zeit zwischen Beginn der H ₂ O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten]. Die H ₂ O/HCl-Zugabe war nach 1,5 Minuten abgeschlossen.....	118
Abbildung 68: Resultate der GPC mit Solen, die mit verschiedenen H ₂ O/Si-OEt-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 1,15 (HPS2c), 0,5 (HPS2g), 2,0 (HPS2h).....	120
Abbildung 69: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die mit unterschiedlichen H ₂ O/Si-OEt Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 0,50 (HPS2g), 1,15 (HPS2c), 2,00 (HPS2h).....	121
Abbildung 70: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die mit unterschiedlichen H ₂ O/Si-OEt-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	122
Abbildung 71: IR-Spektren der Sole aus verschiedenen Monomer-Gemischen und der daraus per UV-Härtung erhaltenen Schichten: Angegeben ist das Verhältnis der eingesetzten Monomere: Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) zu Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 3:1 (HPS8), 1:1 (HPS9), 1:3 (HPS10).	123
Abbildung 72: IR-Spektren des Sols aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): vor und nach der organischen Quervernetzung durch UV-Be- strahlung.	124
Abbildung 73: ¹ H NMR des HPS9-Sols aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacry- loxypropyltrimethoxysilan (MEMO).....	125
Abbildung 74: Resultate der GPC von Solen, die aus verschiedenen Monomer-Gemischen aus Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10). *) Sol wurde vor der Messung orga- nisch quervernetzt.....	126
Abbildung 75: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die aus einem Monomergemisch aus Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10).....	127

Abbildung 76: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtenproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (HPS9), die unterschiedlich gehärtet wurden:	
a) Standardbedingungen: UV, dann 75 °C / 6 h, b) organische UV-Quervernetzung vor Zeolithzugabe, dann 75 °C für 6 h, c) 75 °C / 6 h, kein UV.....	128
Abbildung 77: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die aus Mischungen von Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10). Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	129
Abbildung 78: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen aus 50 % Bis(triethoxysilyl)ethan und 50 % Methacryloxypropyltrimethoxysilan (HPS9), die unterschiedlich gehärtet wurden: a) Standardbedingungen: UV, dann 75° C/ 6 h, b) nur thermisch, c) organische Quervernetzung vor Zeolithzugabe. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.....	130
Abbildung 79: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10.	132
Abbildung 80: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10 (Vergrößerte Darstellung von Abbildung 79).	132
Abbildung 81: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c.....	132
Abbildung 82: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c (Vergrößerte Darstellung von Abbildung 81).....	132
Abbildung 83: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Polyethylenimin (PEI).....	133
Abbildung 84: EDX-Analyse an der in Abbildung 83 markierten Stelle.....	133
Abbildung 85: Wasserdampfadsorption an der Schichtprobe eines Komposits aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c. Zum Vergleich: Summe der Adsorptionen der Einzelkomponenten mit dem jeweiligen Massenanteil multipliziert.....	135
Abbildung 86: Wasserdampfadsorption an der Schichtprobe eines Komposits aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10. Zum Vergleich: Summe der Adsorptionen der Einzelkomponenten mit dem jeweiligen Massenanteil multipliziert.....	136

Abbildung 87: Wasserdampfadsorption an: a) Zeolith Y CBV 780, b) gehärtetes HPS2c-Sol ohne Zeolith, c) gehärtetes HPS10-Sol ohne Zeolith.....	137
Abbildung 88: Adsorption von Formaldehyd aus der Gasphase an Schichtproben: Substrat: Aluminiumfolie, Hybridpolymer: HPS2c, Komposit: HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Gemessen wurde die Formaldehydkonzentration in den Probenkammern bei Anwesenheit der entsprechenden Schichten.....	140
Abbildung 89: Adsorption von Formaldehyd aus der Gasphase an Schichtproben: Desorptionsphase nach Formaldehydaufnahme: Substrat: Aluminiumfolie, Hybridpolymer: HPS2c, Komposit: HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Gemessen wurde die Formaldehydkonzentration in den Probenkammern bei Anwesenheit der entsprechenden Schichten.....	141
Abbildung 90: REM-Aufnahme: Auf Zeolith Y CBV 780 abgeschiedenes TiO ₂	143
Abbildung 91: REM-Aufnahme: Unbehandelter Zeolith Y CBV 780.....	143
Abbildung 92: XRD-Spektrum von auf Zeolith Y CBV 780 abgeschiedenem TiO ₂ . Die Zuordnung der Reflexe erfolgte analog [74] bzw. [208].....	144
Abbildung 93: Stickstoffadsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 780 mit und ohne abgeschiedenem TiO ₂ . Das adsorbierte Volumen wurde auf die Zeolithmasse normiert.....	144
Abbildung 94: REM-Aufnahme: Auf Glaspulver abgeschiedenes TiO ₂	145
Abbildung 95: XRD-Spektrum von auf Glaspulver abgeschiedenem TiO ₂ . Die Zuordnung der Reflexe erfolgte analog [208].....	146
Abbildung 96: Spektren von Probe 1 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	148
Abbildung 97: Spektren von Probe 2 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	148
Abbildung 98: Spektren von Probe 3 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	149
Abbildung 99: Spektren von Probe 4 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	149
Abbildung 100: Spektren von Probe 5 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	149
Abbildung 101: Spektren von Probe 6 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.....	149
Abbildung 102: Adsorption von Gasmolekülen in Poren: a) geringer Druck: Füllung von Mikroporen, b) und c) weiterer Druckanstieg: statistische Mehrfachlagen-Adsorption, d) mittlere Relativdrücke: Kapillarkondensation in Mesoporen.....	157

Abbildung 103: Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC [144].....	157
Abbildung 104: Klassifizierung der Hysteresekurven nach IUPAC [144].....	158

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Bedeutung
BTSE	Bis(triethoxysilyl)ethan
cc	Kubikzentimeter bzw. ml
DIN	Deutsche Industrienorm
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FAU	FAU-Kristallstruktur (aus Faujasit bekannt)
FG	Feststoffgehalt
fl.	flüssig
Gew.-%	Gewichtsprozent
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IBTES	Isobutyltriethoxysilan
Min.	Minuten
MEMO	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
OTES	Octadecyltriethoxysilan
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylenterephthalat
PhTES	Phenyltriethoxysilan
ppb	Milliardenstel (parts per billion)
ppm	Millionenstel (parts per million)
PTFE	Polytetrafluorethylen
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
Spez.	spezifisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
ÜS	Überschuss
Vol.-%	Volumenprozent
VTEO	Vinyltriethoxysilan

Abkürzungsverzeichnis

Tabelle 1: Abkürzungen, Zusammensetzungen und Syntheseparameter der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Hybridpolymer-Sole (molare Verhältnisse):

Kürzel	Monomer(e)	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Alkohol	Temperatur	Zeit
HPS1	Vgl. Abbildung 9 auf Seite 40	1,01	0,005 Al(OBu) ₂ EAA statt HCl	-	-	20 °C	18 h
HPS2a	BTSE	1,15	2,9*10 ⁻³	1,04	Ethanol	20 °C	0,5 h
HPS2b	BTSE	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol, (b: Methanol, c: Isopropanol)	60 °C	1,5 h
HPS3	TEOS: MEMO 3:1	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS4	VTEO	1,33	0,1 *10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS5	PhTES	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS6	MEMO	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS7	Vgl. Abbildung 25 auf Seite 57	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS2c	BTSE	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2d	BTSE	1,15	0,3*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2e	BTSE	1,15	30,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2f	BTSE	0,25	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2g	BTSE	0,50	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2h	BTSE	2,00	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS8	BTSE: MEMO 3:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS9	BTSE: MEMO 1:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS10	BTSE: MEMO 1:3	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h

1 Einleitung

1.1 Stand der Technik

Zeolithe sind kristalline, mikroporöse Alumosilicate. Aufgrund ihrer einzigartigen Struktur werden sie in vielen technischen Anwendungen als Katalysator, Adsorbens oder Ionentauscher eingesetzt. Die bekanntesten Beispiele dafür sind die Nutzung als Wasserenthärter in Waschmitteln und die Verwendung in Crackkatalysatoren der petrochemischen Industrie [1]. Durch ihre definierten Poren in molekularen Dimensionen sind Zeolithe aber auch für die Adsorption von Schadstoffen von großem Interesse [2, 3].

Schichten, die Zeolithe enthalten, sind darüber hinaus in weiteren Anwendungsgebieten einsetzbar, wie zum Beispiel modifizierten Elektroden oder Adsorbenschicht für Geruchs- bzw. Schadstoffe [4, 5, 6, 7, 8]. Mit Hilfe von Bindemitteln lassen sich aus kommerziell erhältlichen, pulverförmigen Zeolithen mit wenig Aufwand Schichten herstellen. Konventionelle keramische oder anorganische Bindemittel haben den Nachteil einer vergleichsweise hohen Sprödigkeit. Andererseits zeigen organische Varianten gewöhnlich ein schlechtes Benetzungsvermögen auf Zeolithen und können unter Umständen in deren Poren eindringen. Hybridpolymere aus Alkyltrialkoxysilanen hingegen weisen eine vergleichsweise geringe Sprödigkeit auf [9, 10] und können dennoch gut mit Zeolithoberflächen wechselwirken [11, 12]. Außerdem lassen sich aus ihnen durch Anpassung der Zusammensetzung Materialien erhalten, die auf diversen Substraten, wie Kunststoffen, Keramiken, Metallen oder Glas haften. Dennoch finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele, in denen Hybridpolymere als Bindemittel für die Herstellung zeolithhaltiger Schichten eingesetzt werden [11, 12, 13].

1.2 Aufgabenstellung

Bisher existierte keine Studie, die an Schichten aus Hybridpolymeren und Zeolithen die Beziehung zwischen den Herstellungsparametern des Hybridpolymers und der Erreichbarkeit von Zeolithporen analysiert, dem wichtigsten Eigenschaftsparameter in solchen Kompositschichten. Daher war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, Zusammenhänge zwischen den genannten Größen zu studieren. Ein zusätzliches Anliegen lag in der Aufklärung der Gefügestruktur von Zeolith/Hybridpolymer-Kompositschichten mit Hilfe elektronenmikroskopischer Methoden.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, aus Hybridpolymeren auf Trialkoxysilanbasis und einem Zeolithpulver ein Beschichtungsmaterial zu entwickeln, das auf ein flexibles Substrat aufgetragen werden kann, in gehärtetem Zustand wischfest ist und eine möglichst gute Erreichbarkeit der Zeolithporen ermöglicht.

Ein entsprechendes Material kann auf Oberflächen von Gegenständen aufgetragen werden, die nach dem Beschichtungsschritt noch verformt werden müssen. Folglich liegt ein denkbares Einsatzgebiet in selbstklebenden Folien, die als Adsorbenschicht auf diverse Oberflächen in schadstoffbelasteten Räumen aufgeklebt werden können.

Um das Einsatzpotential der untersuchten Kompositschichten zu verdeutlichen, sollten zwei exemplarische Anwendungsbeispiele untersucht werden, zum einen die Nutzung zur Formaldehydadsorption und zum anderen die Verwendung als Substrat für photokatalytisch aktive Partikel.

Als Zeolithkomponente wurde dealuminierter Zeolith Y eingesetzt. Dieses Material verfügt dank seiner FAU-Kristallstruktur über relativ große Mikroporen und ist vergleichsweise hydrophob [14, 15]. Damit ist es besonders gut für die Adsorption diverser organischer Schadstoffmoleküle geeignet. Außerdem weist es aufgrund der Dealuminierung auch Poren in der Größenordnung von Mesoporen auf. Somit ermöglicht die Verwendung des genannten Materials sowohl die Untersuchung eines mikroporösen als auch eines mesoporösen Stoffes in einer Kompositschicht mit Hybridpolymeren.

In den folgenden Kapiteln sind die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Komponenten und die Funktionsweise der eingesetzten Synthese- und Analysetechniken genauer erläutert.

1.3 Hintergrund

1.3.1 Zeolithe

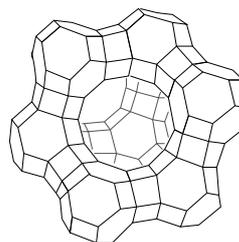
1.3.1.1 Nomenklatur, Vorkommen und Struktur

Unter Zeolithen versteht man eine Stoffklasse von Alumosilicaten, die Kristallstrukturen mit offenen Kanälen und Käfigen in der Größenordnung von einfachen Molekülen aufweisen. In den Kanälen und Käfigen befinden sich die Gegenionen der negativ geladenen Aluminiumatome [16, 17, 18]. Der Begriff Zeolith setzt sich aus den griechischen Wörtern ζειω für „sieden“ und λιθος für „Stein“ zusammen. Er ist von dem schwedischen Mineralogen Axel Friedrich von Cronstedt geprägt worden und leitet sich aus der Beobachtung ab, dass natürliche Zeolithe beim Erhitzen durch Entweichen von adsorbiertem Wasser zu sieden scheinen [1].

Heute sind ca. 40 natürlich vorkommende Zeolithe und etwa 150 synthetische Varianten bekannt [19]. Erstgenannte wurden meist von ihrem Entdecker willkürlich benannt [1]. Der am häufigsten in der Natur vorkommende Zeolith ist Klinoptilolit (HEU). Synthetische Zeolithe werden oft mit Buchstaben-Zahlen-Kombinationen gekennzeichnet, die Rückschlüsse auf die Person, Firma oder Arbeitsgruppe zulassen, auf die ihre Erfindung zurückgeht [1]. Ein Beispiel dafür ist der häufig verwendete Zeolith ZSM-5, dessen Kürzel für „Zeolite Socony Mobil 5“ steht [20].

Die Nomenklatur der Kristallstrukturen von Zeolithen erfolgt anhand von Dreibuchstaben-Kürzeln, die von der Strukturkommission der „International Zeolite Association (IZA)“ festgelegt werden [20, 21]. Als Beispiel sei hier die Kristallstruktur „FAU“ aufgeführt. In dieser liegt das Mineral Faujasit vor, und es existieren synthetisch zugängliche Varianten, die Zeolithe X und Y [1]. Die Struktur besteht aus sogenannten Sodalithkäfigen, die die Form eines abgestumpften Oktaeders aufweisen. Diese wiederum sind über hexagonale Prismen miteinander verknüpft. Somit ergibt sich eine adamantan-isomorphe Struktur aus abgestumpften Oktaedern. Zwischen den Sodalithkäfigen bildet sich dadurch ein neuer „Superkäfig“ mit einem Durchmesser von 11,2 Å aus, der über 7,4 Å breite 12-Ring-Fenster zugänglich ist. Ein solcher ist in Abbildung 1 skizziert [22, 1]. Das Kristallgitter von „FAU“ ist kubisch.

Abbildung 1: Ausschnitt aus der FAU Zeolithstruktur: Kreuzungspunkte stehen für ein Si- bzw. Al-Atom, Verbindungslinien stehen für eine Verknüpfung über ein O-Atom.



1.3.1.2 Zeolithsynthese

Die Synthese von Zeolithen wird meist unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt und beruht darauf, dass ein amorphes $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch über Auflösung, Bildung einer übersättigten Phase und Keimbildung in Zeolithkristalle umgewandelt wird [1]. Zunächst erfolgt die Herstellung der amorphen Vorstufen. Dafür kommt oft ein Sol-Gel Verfahren zum Einsatz. Über die Auflösung des amorphen Materials wird dann eine übersättigte Lösung erhalten, in der sich Keime bilden, die zu Zeolithkristallen anwachsen [1, 23, 24]. Es gibt jedoch auch experimentelle Hinweise darauf, dass das Kristallwachstum der Zeolithe aus der amorphen Phase heraus erfolgt [17, 25].

Entsprechend bestehen die benötigten Edukte aus einer Silizium- und einer Aluminium-Quelle, Wasser als Lösemittel und einem Mineralisierer, der die amorphen Vorstufen löst. Außerdem wird meist ein sogenanntes Templatmolekül zugegeben, das ähnlich wie ein Platzhalter fungiert, strukturgebende Eigenschaften besitzt und die entstehende Zeolithstruktur bei der Synthese stabilisiert. Als Silizium-Quelle werden Natronwasserglas, pyrogene Kieselsäure oder Alkoxysilicate verwendet. Aluminiumhaltige Edukte kommen in Form von Salzen der Mineralsäuren, Hydroxiden oder Oxiden zum Einsatz. Die am häufigsten genutzten Template sind organische Ammoniumionen. Als Mineralisierer wird üblicherweise OH^- verwendet [1].

Prinzipiell stellen Zeolithe eine metastabile Phase dar. Nach der Ostwaldschen Stufenregel wird deren Bildung dadurch hervorgerufen, dass sie eine geringere freie Energiedifferenz zum Ausgangszustand aufweist als thermodynamisch stabilere Strukturen [1, 26].

Die genaue Rolle der Templatmoleküle ist umstritten [17]. Sie werden in den Poren der frisch synthetisierten Zeolithe gefunden, weshalb von einem strukturdirigierenden Effekt ausgegangen

wird [17]. Es gibt eine Theorie, die annimmt, dass sich lösliche Silicatspezies um Templatmoleküle herum anordnen und dabei unter Ausbildung einer Clathratstruktur die Hydrathülle des Templates ersetzen [17, 27].

Die Kristallgröße der erhaltenen Zeolithe wird vom Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Keimbildung und Kristallwachstum beeinflusst. Eine schnellere Keimbildung begünstigt das Entstehen von kleineren Kristallen [28, 29]. Sie kann über eine vergleichsweise geringe Temperatur [28, 29, 30], Rühren [29], die Zugabe von Impfkristallen [31], bessere Löslichkeit der Vorstufe über Erhöhung der OH^- Konzentration [32] bzw. Einsatz einer Vorstufe mit besserer Löslichkeit [33] oder die Verdünnung der Reaktionsmischung [29, 34] erfolgen.

1.3.1.3 Reaktivität und Anwendungen

Chemisch betrachtet bestehen Zeolithe aus einem Gerüst von Silizium- bzw. Aluminiumatomen, die tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und über diese miteinander verknüpft sind. Nach der Löwensteinregel werden dabei jedoch keine Al-O-Al Bindungen gebildet. Daher ist der Anteil an $\text{AlO}_{4/2}$ bei höchstens 50 % [1, 35]. Die $\text{AlO}_{4/2}$ Tetraeder tragen eine negative Ladung, die durch Gegenionen ausgeglichen wird. Die charakteristischen Zeolith-Kristallstrukturen weisen Kanäle aus Mikroporen auf, die dazu führen, dass das entsprechende Material eine Gesamtporosität zwischen 20 % und 50 % aufweist [16, 36].

Aufgrund ihrer Struktur können Zeolithe als Adsorbens, Molekularsieb, Ionentauscher und Katalysator agieren. Die zu den $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraedern gehörigen Gegenionen sind durch die Porenkanäle leicht erreichbar und können daher relativ leicht ausgetauscht werden [1]. In wässrigen Systemen kommt es bevorzugt zum Einbau von Ionen mit schwacher Ionenstärke, da diese mangels ausreichend starker Hydrathülle näher an ihr Gegenstück angelagert werden können [16, 37]. Durch die Wahl geeigneter Gegenionen entstehen zudem Brönsted-saure oder -basische Zentren. Neben der Lewis Acidität der Al-Atome stellen diese den Grund für die katalytischen Eigenschaften dar [38, 39, 40, 41, 42]. Die Porenkanäle in Zeolithen haben Durchmesser in der Größenordnung von Molekülen und können solche entsprechend gut adsorbieren. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Adsorbatmolekül mit mehreren Porenwänden gleichzeitig wechselwirken kann. Je nach Porendurchmesser können nur bestimmte Stoffe aufgenommen werden. Darauf beruht der Einsatz von Zeolithen als Molekularsieb. Die bei der Adsorption frei werdende Energie kann ebenfalls technisch genutzt werden. Als Beispiel sei eine Wärmepumpe genannt, die von den

1 Einleitung

Enthalpieänderungen bei der Sorption von H₂O in Zeolithen Gebrauch macht [43]. Eine weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit der Adsorptionskapazität besteht in der Aufnahme von flüchtigen organischen Schadstoffen (VOC) [2, 44].

Si-OH Gruppen auf der Zeolithoberfläche können mit Alkoxy- bzw. Chlorsilanen unter Abspaltung von H₂O bzw. HCl Kondensationsreaktionen eingehen, wodurch sich die Zeolithoberfläche chemisch modifizieren lässt [11, 45, 46]. Dadurch kann man die Aufnahmekapazitäten für spezielle Adsorbate [47] oder das Anbindungsvermögen an andere Materialien erhöhen [45].

Aufgrund der genannten Eigenschaften können Zeolithe für zahlreiche Anwendungen genutzt werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Übersicht über diverse Anwendungsgebiete von Zeolithen.

Anwendung	Genutzte Zeolitheigenschaften	Beispiele aus Literatur
Abbau von flüchtigen organischen Schadstoffen (VOC)	Adsorbens, Katalysator	[48]
Adsorption von flüchtigen organischen Schadstoffen (VOC)	Adsorbens	[2], [3], [44]
Cracken von Kohlenwasserstoffen	Katalysator	[49], [50], [51], [52], [53], [54]
Katalysator in organischen Synthesen	Katalysator, Molsieb	[55], [56], [57], [58], [59], [60]
Wasserreinigung: Aufnahme von NH ₄ ⁺ oder Schwermetallionen	Ionentauscher	[16], [19], [37], [61], [62],
Wasserenthärtung	Ionentauscher	[63]
Aufnahme von Cs ⁺ und Sr ²⁺ aus radioaktiv verseuchtem Wasser	Ionentauscher	[64], [65], [66]
Steigerung der Mischbarkeit zweier Polymere	Adsorbens (für Polymerketten)	[67], [68]
Einbau/Transport von Wirkstoffen	Adsorbens	[69]
Herstellung eines protonenleitfähigen Materials durch Einbau ionischer Flüssigkeiten	Adsorbens	[70]
Aufnahme von Toxinen in Körpern von Masttieren	Adsorbens	[71]
Trocknung von Lösemitteln	Adsorbens, Molekularsieb	[72], [73], [74]
Träger für katalytische Nanopartikel	Hohe Oberfläche, Adsorbens	[75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82]

1.3.1.4 Dealuminierter Zeolith Y

Zur besseren Diffusion von Adsorbatmolekülen in den Poren werden Zeolithe hergestellt, die neben ihren Mikroporen auch Mesoporen oder Makroporen enthalten [14, 83]. Solche Materialien werden als „hierarchisch poröse Zeolithe“ bezeichnet [84]. Zu ihrer Herstellung lassen sich verschiedene Techniken einsetzen. Eine Möglichkeit besteht in der Nutzung von Templaten, die nach der Synthese des Zeolithen oxidativ entfernt [85, 86, 87, 88] oder herausgelöst werden [89]. Eine Alternative dazu stellt die Verwendung von Nanopartikeln dar [90, 91]. Diese formen Agglomerate, in denen die Partikelzwischenräume in der Größenordnung von Mesoporen liegen [92, 93]. Eine weitere Option ist die Desilylierung, das Herauslösen von SiO_2 im basischen Medium [94, 95]. Ein ähnliches Prinzip stellt die Dealuminierung dar, bei der durch Behandlung mit Dampf und/oder Säure ein Teil des Al_2O_3 aus dem Zeolithkristall entfernt wird [15, 83, 96].

Da in dieser Arbeit dealuminierte Zeolithe eingesetzt wurden, wird im Folgenden deren Herstellung beschrieben. Für Zeolithe mit FAU-Struktur stellt die Dealuminierung die einzige Möglichkeit dar, Varianten mit hohem Siliziumgehalt zu erhalten. Über die direkte Synthese sind entsprechende Strukturen nicht zugänglich [97]. Die gängigste Technik zum Herauslösen von Aluminium aus Zeolithen ist die Dampfbehandlung [83]. Bei diesem Prozess werden zunächst Aluminiumatome an einigen Stellen aus dem Netzwerk herausgelöst. Aus den dabei entstehenden Kavitäten lösen sich zum Teil auch Silicatspezies, die in andere Freiräume eingebaut werden und diese damit wieder verschließen. [15, 83]. Dadurch wachsen im weiteren Verlauf einige Kavitäten zu Kanälen und offenen Poren zusammen [83, 98]. Außerdem bilden sich amorphe Aluminiumoxid-Abscheidungen auf der Zeolithoberfläche. Diese können durch anschließende Säurebehandlung entfernt werden [14, 15]. Andererseits stellt das Ätzen mit Säure auch eine Variante zum direkten Herauslösen von Al_2O_3 dar [99, 100].

Die in dieser Arbeit eingesetzten kommerziell erhältlichen FAU-Zeolithe „Y CBV 780“ und „Y CBV 400“ werden industriell aus Zeolith $\text{NH}_4\text{-Y}$ durch einfache (CBV 400) bzw. doppelte Dampfbehandlung und anschließendes Säureätzen (CBV 780) hergestellt. Beide Materialien wurden in der Literatur ausführlich charakterisiert [14, 15]. Dabei konnte gezeigt werden, dass in CBV 400 Aluminiumoxid an der Oberfläche angereichert ist. Ferner wurden die durch die Dealuminierung entstandenen Poren per TEM untersucht. Diese weisen bei CBV 400 Durchmesser im Bereich von 3 nm bis 20 nm bzw. 4 nm bis 34 nm für CBV 780 auf. Ferner verdeutlichen die Resultate in [15], dass durch die Dealuminierung Kavitäten entstehen, die mit der externen Oberflä-

che nur über Mikroporen verbunden sind. Dementsprechend handelt es sich bei ihnen um Flächsporen (vgl. Kapitel 1.3.5).

1.3.2 Zeolithhaltige Schichten

Durch die Verarbeitung zu Schichten erschließen sich neben der Verwendung als Pulver weitere Anwendungsmöglichkeiten für Zeolithe. Grundsätzlich existieren zwei Techniken, um zeolithhaltige Beschichtungen herzustellen. Zum einen ist es möglich, Zeolithe auf einem Substrat direkt aufwachsen zu lassen [73]. Die Alternative besteht in der Verwendung eines Bindemittels [101, 102]. Das direkte Aufwachsen hat den Vorteil, dass reine Zeolithschichten erhalten werden. Jedoch ist das Verfahren zeitintensiv und erfordert Behältnisse, die das gesamte Substrat fassen können [102]. Außerdem müssen die bei der Synthese verwendeten Template durch Calcinierung entfernt werden [103, 104]. Dieser Schritt ist aufwendig und kann nur auf entsprechend hitzebeständigen Substraten durchgeführt werden.

Andererseits hat die Verwendung von Bindemitteln die Vorzüge, dass kommerziell erhältliche Zeolithpulver eingesetzt werden [104], und über das Bindemittel weitere Funktionalitäten in das Material eingebracht werden können. Als Bindemittel für die Herstellung zeolithhaltiger Schichten können oxidische Sole [7, 101, 102], Tonminerale [105], organische Polymere [102, 106] oder nicht aufgearbeitete Zeolith-Synthesemischungen [101] verwendet werden. Geeignete anorganische Varianten sind in der Lage, über Kondensationsreaktionen von Si-OH Gruppen kovalente Bindungen mit der Zeolithoberfläche einzugehen [101]. Ein wesentlicher Nachteil anorganischer Binder liegt jedoch in ihrer Sprödigkeit [2]. Zudem können Tonminerale unter Umständen durch einen Kationenaustausch mit dem Zeolith dessen Eigenschaften verändern [107].

Organische Polymere sind flexibler, können aber zumindest partiell in die Poren vieler Zeolithe eindringen und diese dadurch blockieren [102, 108, 109, 110, 111]. Außerdem benötigen sie oft einen Haftvermittler, um eine gute Anbindung an Zeolithoberflächen zu gewährleisten [45, 112, 113].

Für die Herstellung von Kompositschichten aus Zeolithen und Bindemitteln sind je nach Beschaffenheit des Binders und geplanter Anwendung verschiedene Techniken einsetzbar. Zum einen ist es möglich, das bindende Polymer in Anwesenheit des Zeolithen aus den Monomeren zu synthetisieren. Ein solcher Ansatz wurde in der Literatur zur Verkapselung in Zeolithpartikeln befindlicher Moleküle eingesetzt [45]. Eine andere Variante besteht in der direkten Vermischung

von Polymer und Zeolith [114]. In [115] wird von einem zweistufigen Herstellungsverfahren berichtet. Auf einem Substrat erfolgt dabei zunächst die Auftragung von purem Zeolithpulver, das anschließend mit einer Bindemittellösung überschichtet wird.

Eine einfach durchzuführende Technik beginnt mit der Dispergierung von Zeolithpartikel in einer Polymerlösung. Die erhaltene Mischung kann durch Verwendung gängiger Beschichtungstechniken auf ein Substrat aufgetragen werden und erstarrt beim Abdampfen des Lösemittels [116].

Für Beschichtungen, die Zeolithe enthalten, gibt es zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Ein Beispiel ist der Einsatz als katalytisch aktive Schicht in Mikroreaktoren für die organische Synthese [117, 118] oder den Abbau von Stickoxiden [7, 104, 119]. Ein weiteres potentiell Einsatzgebiet stellen zweiphasige Membranen, die sogenannten „mixed matrix membranes“ (MMM) dar, zu denen zahlreiche Studien veröffentlicht wurden [120, 121, 113]. Außerdem bieten zeolithmodifizierte Elektroden und Sensoren, die auf adsorbierte Moleküle in der Zeolithphase reagieren, ein interessantes Anwendungsfeld [4, 5, 115, 122]. Ferner besteht ein aussichtsreiches Anwendungspotential im Einsatz als Adsorbenschicht [6, 102, 105, 106, 123].

1.3.3 Hybridpolymere aus Alkyltrialkoxysilanen

Hybridpolymere sind Materialien, die organische und anorganische Bestandteile miteinander vereinen. Dadurch kombinieren sie einige Eigenschaften beider Materialklassen, die für Schichten vorteilhaft sind. Im Gegensatz zu oxidischen Stoffen sind sie weniger spröde und trotzdem hart und starr [9]. Im Vergleich zu rein organischen Polymeren sind sie härter [124].

Aus Alkyltrialkoxysilanen lassen sich mit wenig Aufwand entsprechende Hybridmaterialien erhalten. Die Herstellung erfolgt über den Sol-Gel-Prozess, bei dem die anorganischen Bestandteile der Monomere über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen zu einem dreidimensionalen Netzwerk polymerisieren. Das Prinzip ist in Abbildung 2 verdeutlicht.

Material wird „Gel“ genannt. Dessen Bildung lässt sich makroskopisch daran erkennen, dass die Reaktionsmischung nicht mehr fließen kann. Am Gelpunkt muss die chemische Vernetzung nicht abgeschlossen sein. Weitere Kondensationsreaktionen sind möglich.

Bei der Trocknung von Gelen kommt es zu Schrumpfungsprozessen. Diese werden dadurch hervorgerufen, dass das verdampfende Lösemittel bestrebt ist, einen möglichst großen Anteil der Polymeroberfläche zu benetzen. Damit wird ein Porenkollaps begünstigt, da dieser die Oberfläche des Materials verringert. Je nach Starrheit des Gelnetzwerks kann dieses den durch das abdampfende Lösemittel hervorgerufenen Kräften widerstehen [134]. Folglich hängt der resultierende Verdichtungsgrad des Gels von der Flexibilität und Stabilität des Polymernetzwerks ab.

Sole können auf Substrate aufgetragen oder in Formen gegossen werden. Entsprechend lassen sich über den Sol-Gel-Prozess Schichten, Monolithe, Pulver, Partikel oder Fasern herstellen [133, 135]. Die generellen Prinzipien des Sol-Gel-Verfahrens sind in Abbildung 3 illustriert.

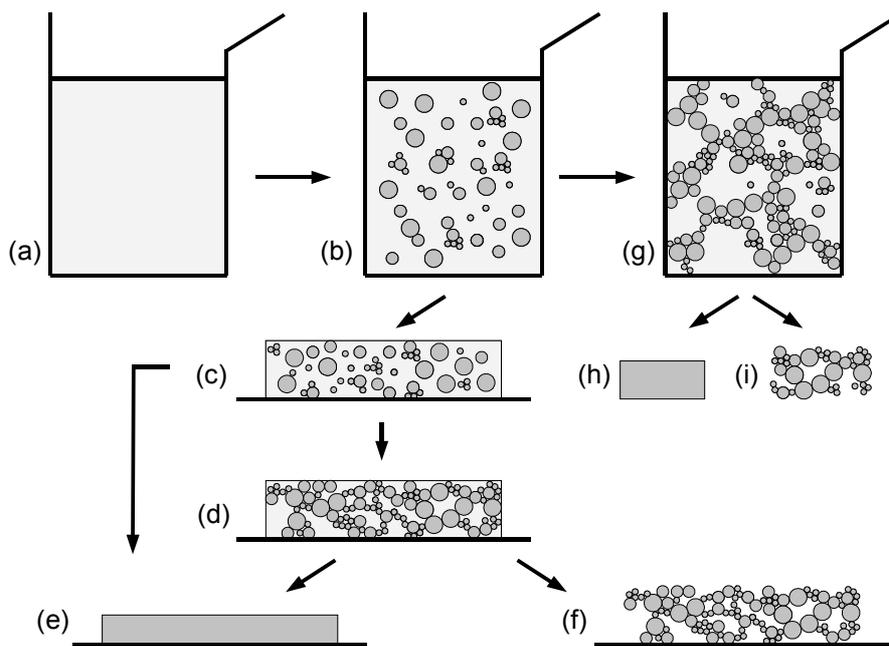
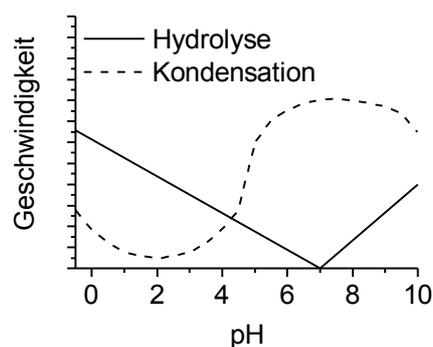


Abbildung 3: Der Sol-Gel-Prozess und Materialien, die sich darüber herstellen lassen (Oxide bzw. Hybridpolymere): a) Lösung der Monomere, b) Sol, c) Solschicht auf Substrat, d) Gelschicht auf Substrat, e) verdichtete, getrocknete Schicht, f) poröse Schicht: Xerogelschicht, g) Gel, h) komprimierter Monolith bzw. Pulver, i) poröser Monolith bzw. Pulver: Xerogel.

Durch die Wahl geeigneter Parameter bei der Solherstellung können verschiedene Sekundärstrukturen der entstehenden Polymere erhalten werden. Der zentrale Einflussfaktor ist dabei das Verhältnis aus Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit. Die einfachste Möglichkeit dieses

anzupassen, besteht in der Variation des pH-Wertes. Die Abhängigkeit der entsprechenden Geschwindigkeiten vom pH-Wert wurde am Beispiel von Tetraethoxysilan bereits ausgiebig untersucht [125, 133]. Die dabei festgestellten Trends sind in Abbildung 4 verdeutlicht. Ein weiterer Effekt mit Einfluss auf die entstehenden Strukturen ist die Löslichkeit der Silicatverbindungen, die mit steigendem pH-Wert zunimmt.

Abbildung 4: pH-Wert-Abhängigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit von Tetraethoxysilan in wässriger Lösung [125, 133].



Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden, in denen prinzipiell verschiedene Sekundärstrukturen ausgebildet werden:

Bei $\text{pH} < 2$ ist die Löslichkeit silicatischer Spezies gering. Dementsprechend läuft keine Ostwaldreifung ab, unter der man das Herauslösen von Verbindungen aus kleinen Partikel und deren Anlagerung an größere Partikel versteht. Die Bildung und Aggregation kleiner Partikel läuft parallel. Folglich bildet sich ein sehr feines Polymernetzwerk aus. Da die Kondensation auch im stark sauren Medium katalysiert wird, ist das erhaltene System metastabil gegenüber der Vergelung [133].

Bei $\text{pH} 2-7$ verläuft die Kondensation über Deprotonierung der Si-OH Gruppen, die mit steigendem Kondensationsgrad des betreffenden Clusters wahrscheinlicher wird. Das Wachstum der Aggregate kann über Polymerisierung und Ostwaldreifung erfolgen. Die intramolekulare Kondensation ist relativ schnell. Es bildet sich ein grobes Netzwerk aus Aggregaten, das relativ stabil gegenüber der Vergelung ist [133].

Im alkalischen pH-Bereich werden die Si-OH Gruppen leichter deprotoniert. Durch die entstehenden Ladungen stoßen sich die gebildeten Partikel ab. Folglich ist deren Aggregation verlangsamt und die Ostwaldreifung der wesentliche Mechanismus für das Wachstum der Partikel, deren letztendliche Größe von der Temperatur abhängt [133].

1 Einleitung

Durch die Zugabe von Salzen wird die Ladungsdichte um die Partikel kleiner. Dies führt zu einer verstärkten Ausbildung von Aggregaten. Dadurch werden bevorzugt verzweigte Strukturen erhalten und die Vergelung erfolgt schneller. Die Zugabe von F^- -Ionen hat einen ähnlichen Einfluss wie die Erhöhung der OH^- -Konzentration.

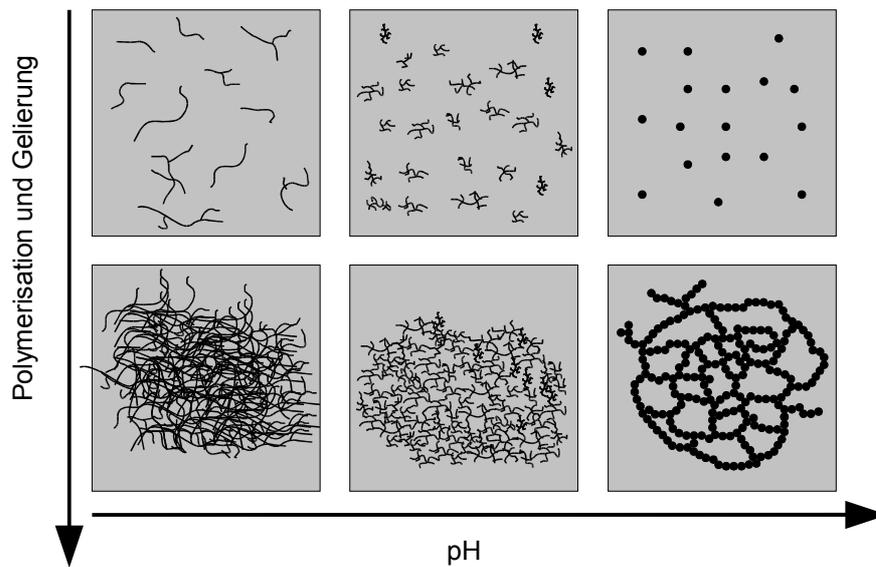


Abbildung 5: Mögliche Sekundärstrukturen, die mit Hilfe der Sol-Gel Technik erhalten werden können (vgl. [125]).

Da bei der Herstellung von Hybridpolymeren aus Alkyltrialkoxysilanen die Polymerisation des anorganischen Monomerteils über den Sol-Gel-Prozess abläuft, können sich ebenfalls entsprechende Sekundärstrukturen ausbilden. Da sich Alkoxysilane und Wasser nicht mischen, wird bei der Synthese oft ein zusätzliches Lösungsmittel benötigt. In manchen Fällen reicht der bei der Hydrolyse frei werdende Alkohol aus [125, 133].

Neben den diskutierten Parametern des Sol-Gel-Prozesses hat auch der sterische Anspruch der organischen Gruppe einen Einfluss auf die Struktur der resultierenden Hybridpolymere. Dabei ist das Verhältnis zwischen intermolekularer und intramolekularer Kondensation die ausschlaggebende Einflussgröße. Vergleichsweise große Seitenketten behindern die intermolekulare Kondensation und bewirken dadurch, dass vorzugsweise Cluster mit nach außen stehenden organischen Resten gebildet werden. Im Extremfall kann ein solches System durch die sterische Hinderung der intramolekularen Kondensation nicht mehr vergellen [126]. Kleine Reste hingegen verursa-

chen nur geringe sterische Abschirmeffekte. In entsprechenden Mischungen kann die intramolekulare Kondensation nahezu ungehindert ablaufen. Folglich bilden sich lange und verzweigte Ketten, deren Wachstum letztendlich zur Vergelung führen kann [126].

Durch das breite Spektrum an einstellbaren Eigenschaften gibt es zahlreiche Anwendungen für Hybridpolymere aus Alkyltrialkoxysilanen. Als Beispiele seien die Herstellung von Dentalmaterialien [136] oder optischen Bauteilen [131] genannt. Im Bereich der Beschichtungstechnik kommen Hybridpolymere zum Einsatz, um die Kratzfestigkeit [124, 129], Korrosionsbeständigkeit [129, 132, 137], Barriereigenschaften [130] oder die Hydrophobie [138] von Oberflächen zu steigern.

1.3.4 Kompositschichten aus Zeolithen und Hybridpolymeren

Prinzipiell sind Hybridpolymere aus Alkyltrialkoxysilanen gut als Bindemittel für die Herstellung von zeolithhaltigen Schichten geeignet. Sie sind weniger spröde als rein anorganische Varianten [9], was die mechanische Stabilität beim Biegen der Schicht erhöhen sollte. Außerdem ähnelt der anorganische Teil der Hybridpolymere chemisch betrachtet denen der Zeolithe. Folglich müssten die genannten Polymere Zeolithoberflächen gut benetzen und über die Kondensationsreaktionen von Si-OH Gruppen kovalente Bindungen mit diesen knüpfen können. Des Weiteren sind für Hybridpolymere die Herstellung, die Verarbeitung zu Schichten und die Einarbeitung von Zeolithpulvern mit wenig Aufwand möglich.

Dennoch existieren in der Literatur nur wenige Studien über entsprechende Kompositschichten. Im Jahr 2000 wurde zum ersten Mal über deren Herstellung und Untersuchung berichtet [11, 13]. Dabei erfolgte die Präparation von Proben aus Zeolith Na-X (FAU) und einem Hybridpolymer-Sol aus Tetraethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Die in der genannten Literaturstelle diskutierten Materialien verfügen über eine gute Porenerreichbarkeit, die durch bewusste thermische Zersetzung organischer Bestandteile des Binders gesteigert werden kann. Ferner wurde anhand von TEM-Aufnahmen gezeigt, dass das Hybridpolymer die Zeolithoberfläche defektfrei benetzt. 2007 wurden Schichten ähnlicher Zusammensetzung veröffentlicht, in denen durch thermische Zersetzung der organischen Phase weitere Poren erzeugt werden können, um somit ein Material mit guten elektrischen Isolationseigenschaften zu generieren [139]. In einer anderen Publikation [140] wurden Komposite aus Zeolith-Nanopartikeln, Hybridpolymeren und

TiO₂ zur Herstellung selbstreinigender Schichten verwendet. Die Zeolithe kamen dabei für die Herabsetzung der Brechzahl zum Einsatz. In einer am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung durchgeführten Arbeit gelang es, aus Zeolith Beta (BEA) und einem Hybridpolymer-Harz defektfreie Membranen herzustellen, die gute Trennungseigenschaften für H₂, He, O₂ oder CO₂ aus Gemischen mit N₂ aufweisen [141].

Der Zusammenhang zwischen der direkten Erreichbarkeit der Zeolithporen und den Syntheseparametern in zeolithhaltigen Schichten mit Hybridpolymer-Bindemitteln wurde bisher nicht untersucht. Eine weitere offene Fragestellung liegt in dem von Berry et al. beobachteten Effekt, dass die Porenerreichbarkeit durch Herabsetzung des Anteils an organischen Bestandteilen im Hybridpolymer deutlich gesteigert werden kann [11]. Die genannten Phänomene sollten im Rahmen dieser Arbeit näher erforscht werden.

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung als Adsorbenschicht für Schadstoffe wurde eine Porenzugänglichkeit ohne den Umweg über Lösungs-Diffusions-Prozesse angestrebt, um so eine möglichst schnelle Aufnahme von Schadstoffen gewährleisten zu können [142]. Defektstrukturen und Zeolithagglomerate, die in Membranen von Nachteil sind [143], sollten sich in diesem Fall nicht negativ auswirken. Bei Verwendung von vergleichsweise hydrophoben, dealuminierten Zeolithen ist zu erwarten, dass entsprechende Kompositschichten für die Adsorption organischer Schadstoffe gut geeignet sind.

1.3.5 Klassifizierung von Poren

Poren werden im allgemeinen nach ihrer Größe und Form unterteilt. Anhand der Durchmesser unterscheidet man Makroporen mit über 50 nm, Mesoporen im Bereich zwischen 2 nm und 50 nm und Mikroporen mit unter 2 nm [144]. Die unterschiedlichen vorstellbaren Porenformen sind in Abbildung 6 illustriert.

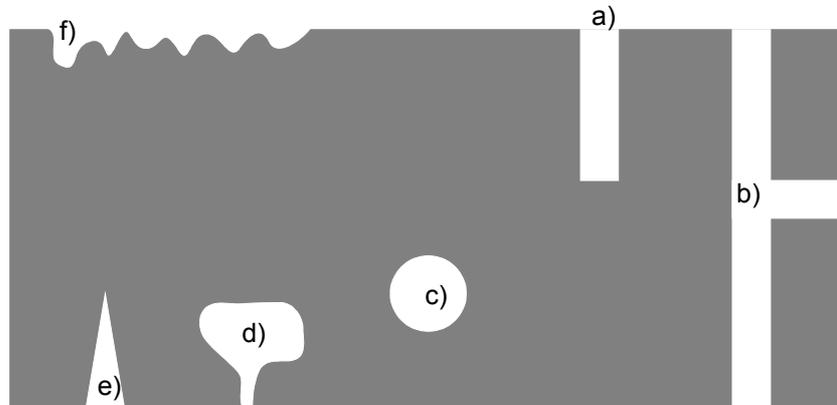


Abbildung 6: Einteilung der Poren anhand ihrer Form nach [145]: a) zylindrische blinde Pore, b) zylindrische durchgängige Pore, c) geschlossene Pore, d) Flaschenhalspore, e) Schlitzpore, f) Oberflächenrauigkeit.

Zum einen unterscheidet man geschlossene von offenen Poren. Letztere sind mit der äußeren Oberfläche des Materials verbunden [145]. Eine weitere Unterteilung erfolgt in blinde Varianten mit nur einem Zugang und durchgängige Arten mit mehreren Zugängen [145]. Außerdem können die Poren zylindrisch, flaschenhalsartig oder schlitzförmig (nach außen hin breiter werdend) geformt sein. Ein mit der Porosität verwandtes Phänomen stellt die Oberflächenrauigkeit dar. Zur Unterscheidung zwischen interner und externer Oberfläche werden alle Einkerbungen, die breiter sind als tief, als Rauigkeit gewertet [144, 145].

2 Ergebnisse und Diskussion

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand darin, ein Material zu entwickeln, in dem Zeolithe und Hybridpolymere in einer Schicht vorliegen, und in der die Zeolithporen frei zugänglich sind. Außerdem sollte das betreffende Schichtmaterial auf ein flexibles Substrat aufgebracht werden können, wischfest und mit möglichst wenig technischem Aufwand herstellbar sein.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden drei unterschiedliche Konzepte untersucht, mit denen sich Gefüge erhalten lassen, die eine Kompositschicht aus Zeolith und einem Hybridpolymer darstellen. Diese sind in Abbildung 7 zusammengefasst. Die einfachste Version besteht darin, die Zeolithpartikel in eine Polymermatrix einzubetten (Variante [A]). Eine Alternative dazu stellt die getrennte Auftragung beider Komponenten (Variante [B]) dar. Außerdem ist die Herstellung eines Komposits aus Zeolith und in einer nicht durchgängigen bzw. porösen Matrix vorstellbar (Variante [C]).

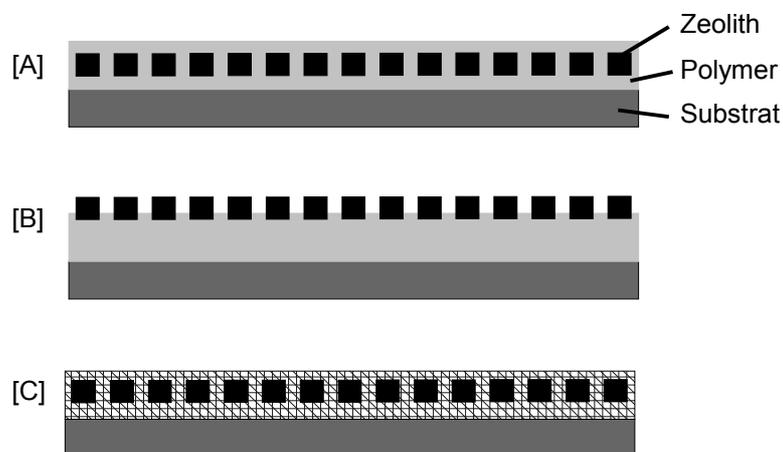


Abbildung 7: Mögliche Konzepte, um aus Zeolithpulver und Hybridpolymer Schichten herzustellen.

Im Verlauf der Experimente stellte sich heraus, dass die Variante [C] durch Verwendung einer solchen Menge an Hybridpolymer als Bindemittel, die nicht ausreicht um Zwischenräume zwischen den Zeolithpartikeln auszufüllen, einfach herzustellen war und eine gute Porenerreichbar-

keit ermöglichte. Deshalb wurde eine entsprechende Zusammensetzung, die die Anforderungen hinsichtlich guter Zeolithporenreichbarkeit, guter Handhabung und einfacher Herstellbarkeit erfüllte, als Basissystem für weitere Untersuchungen herangezogen.

Im Verlauf der Adsorptionsmessungen hatte es Hinweise darauf gegeben, dass beim Ausgasen in den Proben Veränderungen auftraten. Daher wurde das Basissystem auf seine Temperaturbeständigkeit hin analysiert. Dies führte zur Identifizierung thermisch induzierter Reaktionen, die im weiteren Verlauf der Arbeiten durch Anpassung der Analyseparameter unterbunden werden konnten.

Im nächsten Schritt wurde die Struktur des Basissystems im Detail aufgeklärt. Ausgehend von der Zusammensetzung des genannten Materials wurden Proben unter veränderten Herstellungsparametern präpariert, um deren Einfluss auf die Eigenschaften der Kompositschichten aufzuklären.

Da das Basissystem die im Rahmen dieser Arbeit zu erreichenden Materialeigenschaften aufwies, wurde es dazu genutzt, die Eignung für potentielle Anwendungen zu testen. In diesem Zusammenhang ist es als Adsorbens für Formaldehyd und als Träger von photokatalytisch aktiven TiO_2 -Nanopartikeln eingesetzt worden.

In Abbildung 8 ist eine Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Arbeitsschritte abgebildet. Die Details der erwähnten Versuchsreihen sind in den folgenden Kapiteln erläutert.

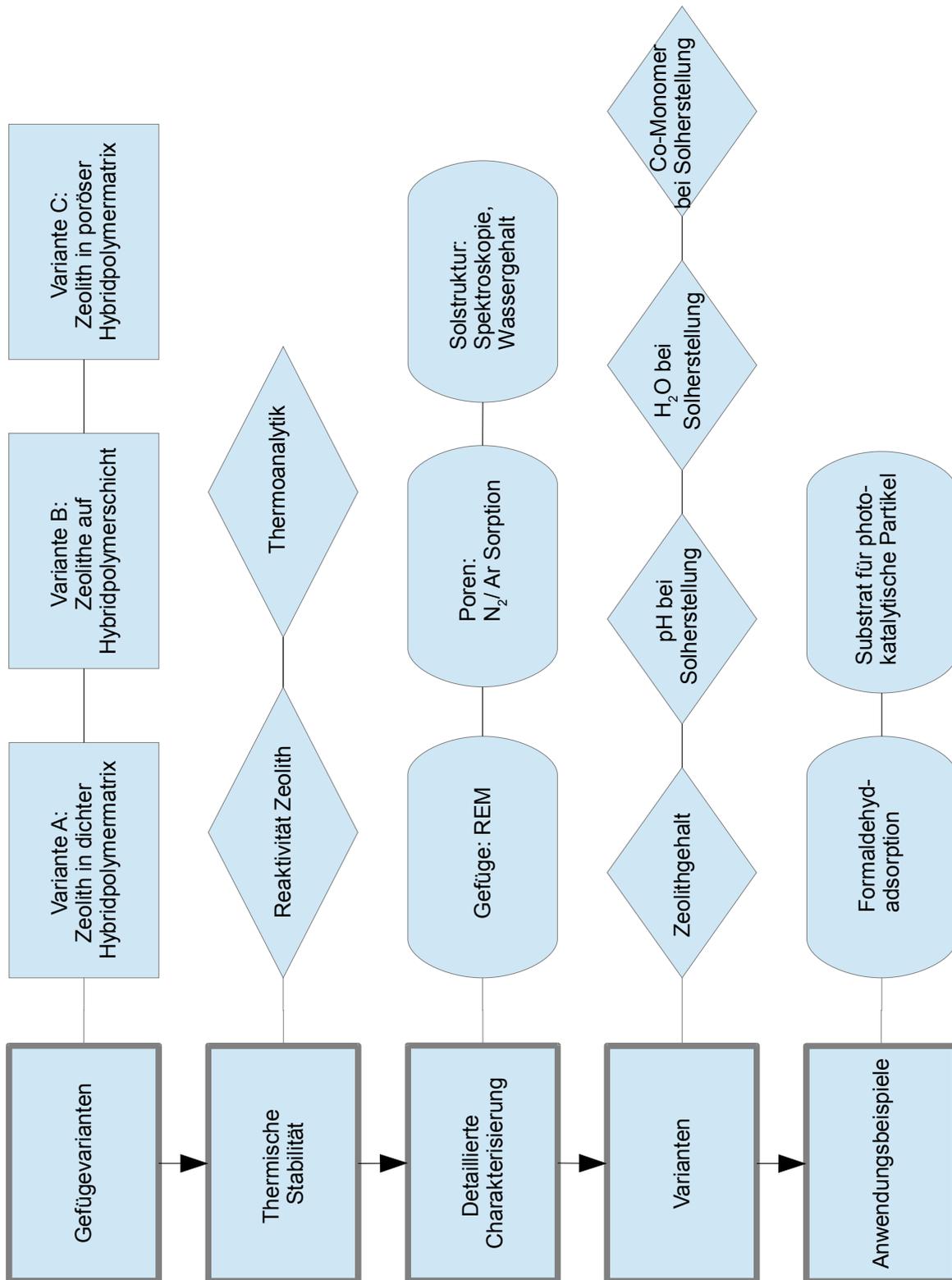


Abbildung 8: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen.

2.1 Gefügekonzeppte

2.1.1 Variante A: Zeolith in Hybridpolymermatrix

Zunächst wurde bei der Herstellung die einfachste Herangehensweise, die Einarbeitung von Zeolithpartikeln in eine Hybridpolymermatrix, gewählt (Variante [A], vgl. Abbildung 7). Kompositsschichten der Variante [A] lassen sich durch Vermischung des Zeolithpulvers mit einem Sol, Auftragung auf ein Substrat und anschließendes Härten der Schichtmatrix erhalten. Für die ersten Versuche kam ein am Fraunhofer ISC entwickeltes Hybridpolymer [146] zum Einsatz, das photochemisch über die Polymerisation von C-C-Doppelbindungen vernetzt werden kann. Dieses wurde in anderen Studien bereits ausführlich charakterisiert und zur Herstellung von Membranen aus Zeolithen und Hybridpolymeren verwendet [12] (im Folgenden als „HPS1“ für „Hybridpolymer-Sol 1“ abgekürzt).

Als Zeolith wurde dealuminierter Zeolith Y eingesetzt (CBV 400). Dieser wurde in der Literatur detailliert charakterisiert [14, 15]. Durch seine FAU-Kristallstruktur weist er relativ große Mikroporen auf. Außerdem stellen die bei der Dealuminierung gebildeten Kavitäten zusätzliche Poren dar. Dies sind im Hinblick auf mögliche Anwendungen für die Adsorption organischer Schadstoffe vorteilhafte Eigenschaften.

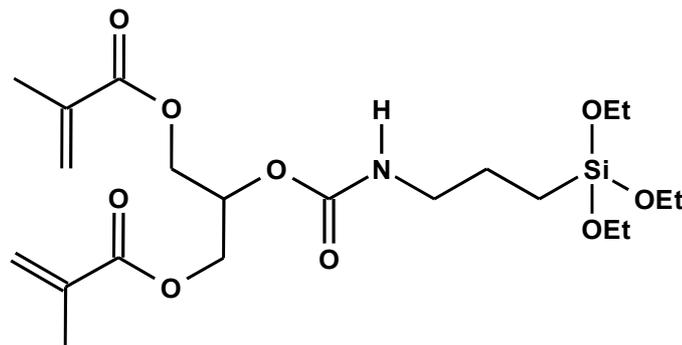


Abbildung 9: Monomer des HPS1-Hybridpolymers. Herstellung analog zu [146].

Mit den genannten Komponenten wurden Schichten erhalten, die die gewünschte Struktur der Variante [A] aufweisen. In Abbildung 10 ist die REM-Aufnahme einer Kompositsschicht mit 5 Gew.-% Zeolith gezeigt.

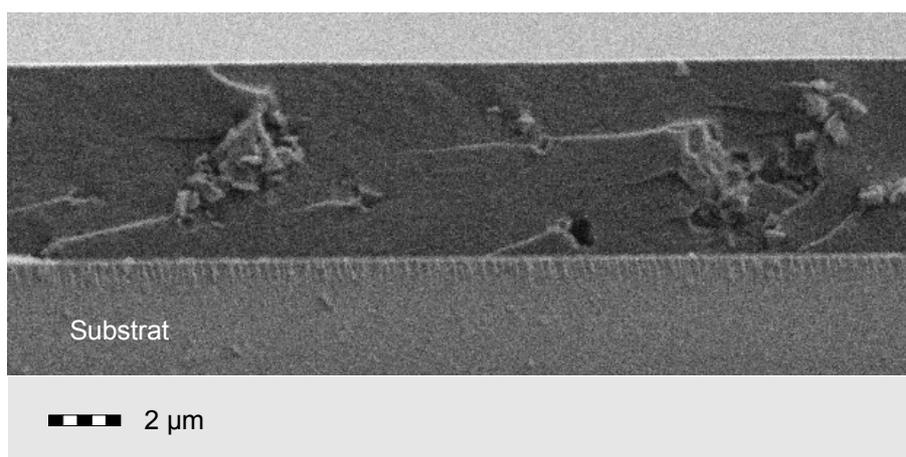


Abbildung 10: REM-Aufnahme vom Querschnitt einer Kompositschicht aus HPS1 und 5 Gew.-% Zeolith Y CBV 400.

Um die Erreichbarkeit der Zeolithporen zu untersuchen, wurde eine entsprechende Schichtprobe auf ihre Stickstoffadsorptionskapazität hin untersucht. Dazu wurde die auf einer flexiblen Folie hergestellte Schicht inklusive Substrat in aufgewickelter Form in den Probenbehälter einer Apparatur zur Stickstoffadsorptionsmessung gegeben. Vergleichsmessungen mit reinen Substratfolien hatten keine signifikante Stickstoffadsorption ergeben. Da außerdem die Masse des Substrates bekannt war, ließen sich die erhaltenen, auf die gemeinsame Masse des Substrates und der Probe bezogenen Messwerte auf die Masse der Schicht ohne Substrat normieren. Analog wurde im Rahmen dieser Arbeit bei allen Stickstoffadsorptionsmessungen an Schichtproben verfahren. Im Gegensatz dazu wurden Pulverproben durch Abkratzen einer Schicht von einem Glassubstrat erhalten (vgl. Kap. 5.2.3.3 und 5.2.3.4). Entsprechende Proben werden im Folgenden als Schichtpulver bezeichnet.

Die Messung an der Schichtprobe aus HPS1 und 23 Gew.-% Zeolith Y ergab keine signifikante Stickstoffadsorptionskapazität, wie in Abbildung 11 zu erkennen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass die Zeolithporen höchstens über einen Lösungs-Diffusions-Prozess erreicht werden können.

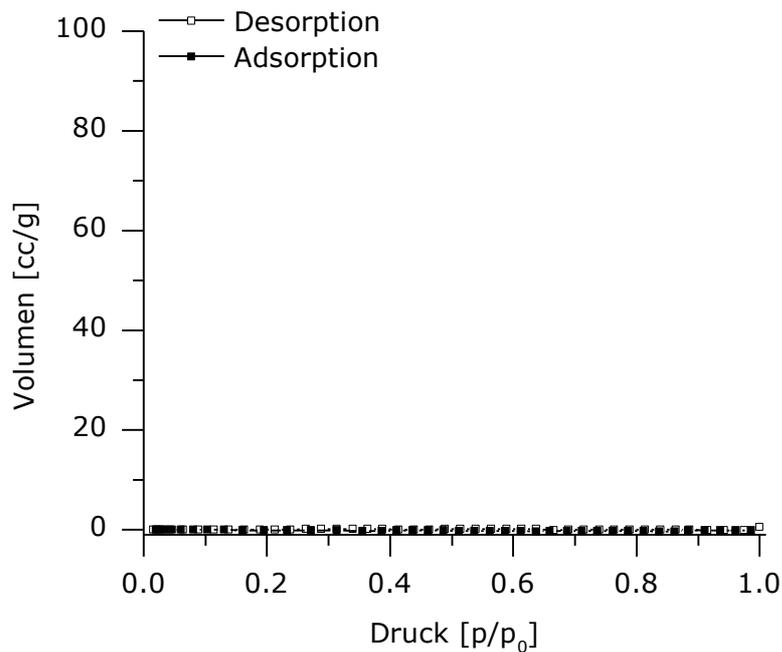


Abbildung 11: Resultat der Stickstoffadsorptionsmessung einer Kompositschicht aus HPS1 und 23 Gew.-% Zeolith Y CBV 400.

Die diskutierten Versuche haben gezeigt, dass eine Kompositstruktur der Variante [A] leicht herzustellen ist, und die untersuchte Hybridpolymermatrix darin eine dichte Struktur aufweist. Folglich stellt die untersuchte Technik eine Möglichkeit dar, Zeolithpartikel in einer Schicht zu verkapseln. Da das Ziel dieser Arbeit die Herstellung von Kompositschichten mit direkter Zeolithporenerreichbarkeit war, wurde diese Methode nicht als zielführend eingestuft und dazu übergegangen, bei der Probenherstellung auf andere Gefügestrukturen hinzuarbeiten.

2.1.2 Variante B: Zeolith auf Hybridpolymerschicht (Doppelschicht)

Im nächsten Schritt wurde die Variante verfolgt, über separate Auftragung einer Zeolithschicht auf einen noch nicht gehärteten Hybridpolymerfilm eine gute Zeolithporenreichbarkeit zu erhalten (Variante [B], vgl. Abbildung 8). Das Prinzip wurde bereits in der Literatur mit SiO₂-basierten Bindern an Tauchsichten aus Zeolith Y CBV 400 untersucht [117].

Im vorliegenden Fall konnte durch Fluten einer Zeolithdispersion über eine unvollständig UV-gehärtete HPS1-Schicht und darauffolgende abschließende UV-Härtung die gewünschte Struktur erzeugt werden. Abbildung 12 zeigt eine entsprechende Probe, die mit einer fünfprozentigen (auf die Masse bezogen) Zeolithdispersion hergestellt wurde. Man erkennt eine durchgängige Bedeckung der HPS1-Hybridpolymerschicht durch Zeolithpulver. Dieses ließ sich allerdings durch Wischen wieder entfernen.

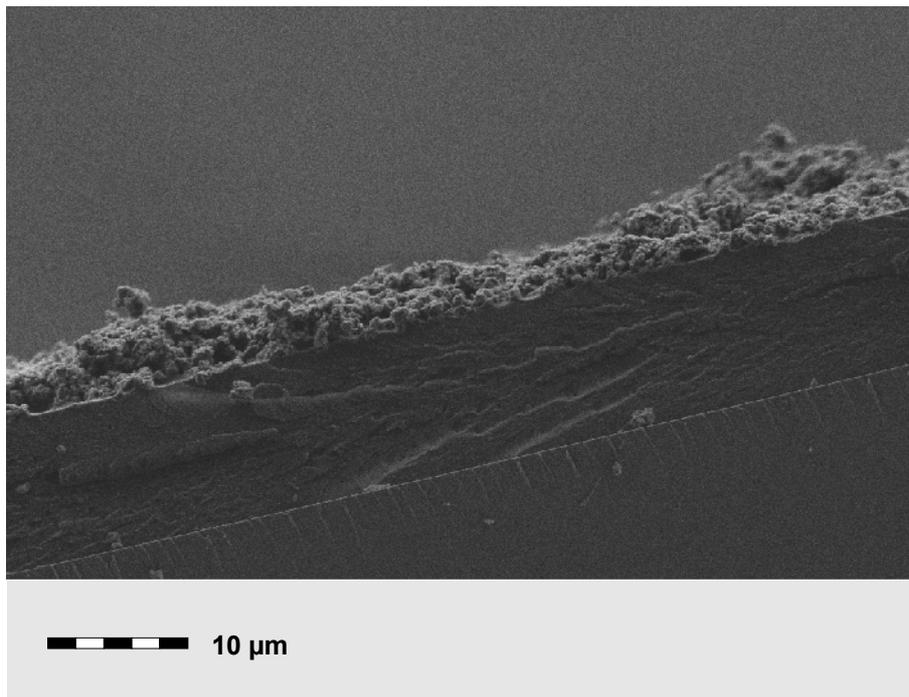


Abbildung 12: Flutschicht aus 5 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 in Ethanol auf unvollständig vorgehärteter HPS1-Schicht.

Durch Einsatz einer zweiprozentigen Zeolithdispersion konnte eine wischfeste Schicht erhalten werden. Die REM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung 13 zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Zeolithagglomerate teilweise in der Hybridpolymerschicht eingebettet sind.

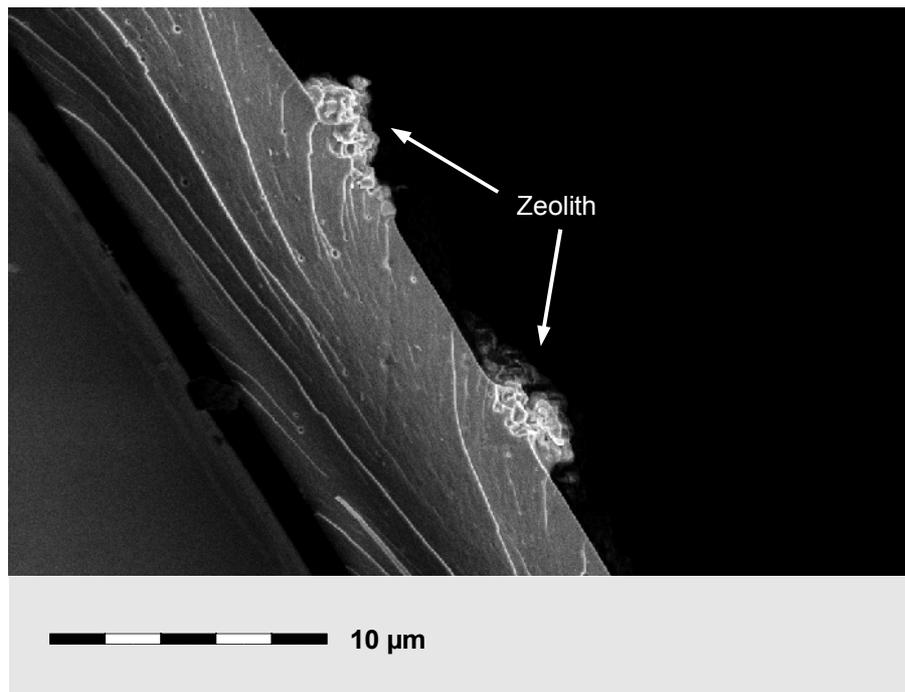


Abbildung 13: Flutschicht aus 2 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 in Ethanol auf unvollständig vorgehärteter HPS1 Schicht.

Zur Untersuchung, ob die Zeolithporen in Schichten mit der oben diskutierten Struktur erreichbar sind, wurde per Rakeltechnik eine Schichtprobe auf einer DIN A5 großen Folie hergestellt. Dadurch war genug Material verfügbar, um per Stickstoffadsorption die Porenerreichbarkeit untersuchen zu können. Die Resultate sind in Abbildung 14 dargestellt. Sie zeigen, dass die untersuchte Schicht ebenfalls keine offenen Mikroporen aufweist, was bei Erreichbarkeit der Zeolithporen der Fall hätte sein sollen.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte darin liegen, dass die Zeolithe bei der Probenpräparation durch Aufsaugen, Rollen auf der nicht vollständig gehärteten Polymerschicht oder Transport über das Lösemittel Hybridpolymer auf ihrer Oberfläche aufnehmen, und deshalb Poren verschlossen werden.

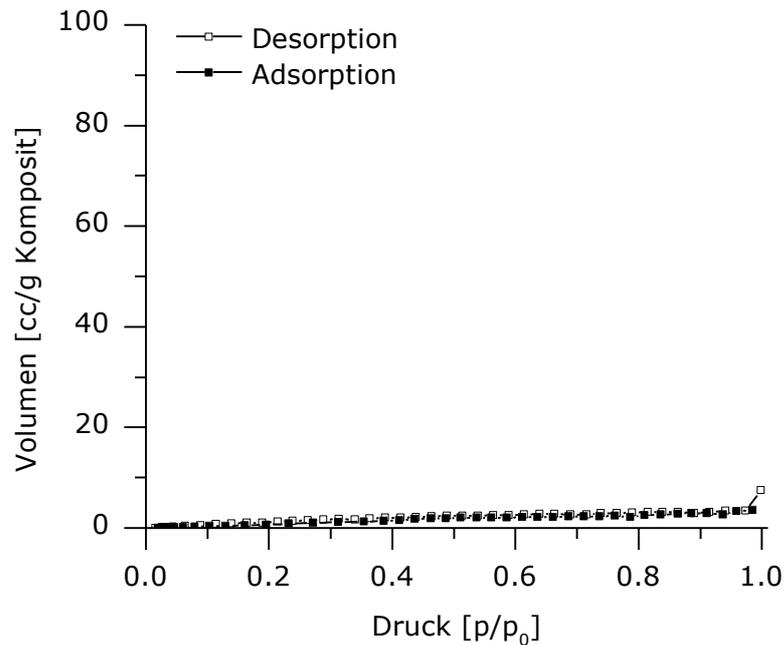


Abbildung 14: Resultat der Stickstoffadsorption an einer Schichtprobe aus Zeolith Y CBV 400, der aus 2 Gew.-% Dispersion per Rakel auf vorgehärteten HPS1-Film aufgebracht wurde.

Als Konsequenz der diskutierten und nicht zum Ziel führenden Ergebnisse wurde eine weitere Technik zur Herstellung von Zeolithschichten auf Hybridpolymerfilmen getestet. Aus der Literatur ist eine Studie bekannt, in der mit Fluoralkylsilanen oberflächenmodifizierte TiO_2 -Nanopartikel in einem Sol aus Tetraethoxysilan und Methyltriethoxysilan zu dessen Oberfläche aufsteigen [147]. Analog wurden in der hier beschriebenen Arbeit Zeolith Y CBV400 mit 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan modifiziert. Das erhaltene Pulver ließ sich jedoch nicht mit dem HPS1-Sol vermischen. Aus dem erhaltenen zweiphasigen System konnten keine gleichmäßigen Schichten hergestellt werden.

Zusammenfassend haben die in diesem Kapitel erläuterten Resultate gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, Zeolithe auf einer Hybridpolymerschicht zu fixieren, indem eine Zeolithdispersion auf eine unvollständig gehärtete Schicht aufgetragen, und das Polymer anschließend komplett ausgehärtet wird. Da die Zeolithporen in entsprechenden Systemen verschlossen waren, wurde dazu übergegangen, auf die Entwicklung von Schichten der Variante [C] (vgl. Abbildung 7) hinzuwirken.

2.1.3 Variante C: Poröse Hybridpolymere

2.1.3.1 Templatansatz

Eine Möglichkeit, Strukturen der Variante [C] (vgl. Abbildung 7) zu erhalten, besteht in der Verwendung einer porösen Hybridpolymerschicht. Um ein solches Material herzustellen, wurde zunächst versucht, mit Hilfe von Templatmolekülen Poren in HPS1 zu erzeugen. Dazu wurde Pluronic® P123, das üblicherweise als Templat bei der Synthese mesoporöser Materialien zum Einsatz kommt [97, 148], verwendet. Es gelang, aus HPS1 und Pluronic® P123, einem Blockcopolymer aus zwei Polyethylenoxid-Blöcken und einem Polypropylenoxid-Block, Schichten herzustellen. Bei dem Versuch, das Templat daraus mittels eines $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{Ethanol}$ -Gemisches zu extrahieren, löste sich die Schicht jedoch vom Substrat. Außerdem zeigte die Stickstoffadsorptionsmessung des entsprechenden Schichtpulvers (vgl. Abbildung 15), dass keine offenen Poren im Schichtmaterial erzeugt wurden. Folglich war das Pluronic® P123 zu fest im Hybridpolymer eingebunden.

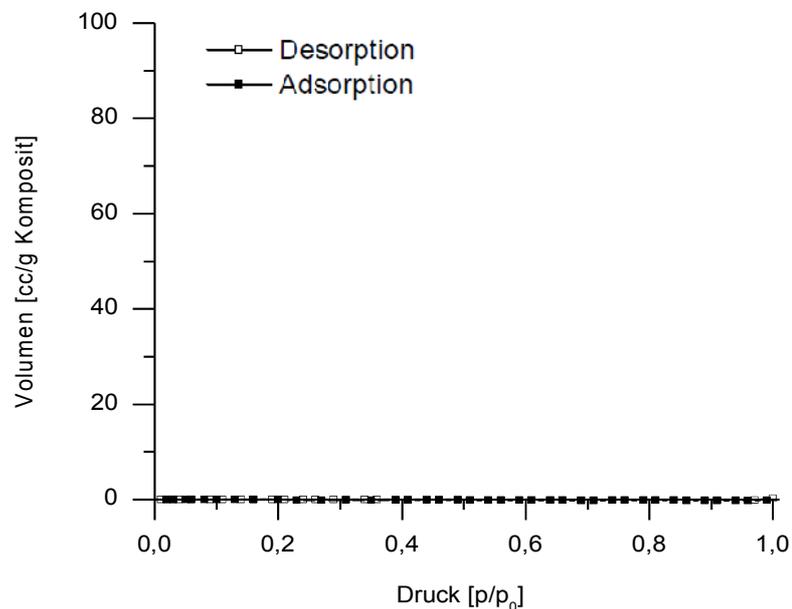
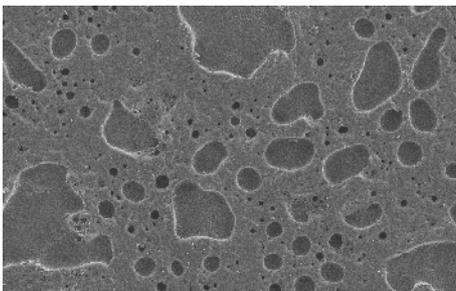


Abbildung 15: Resultate der Stickstoffadsorptionsmessung an dem Schichtpulver aus HPS1-Hybridpolymer mit Pluronic® P123.

2 Ergebnisse und Diskussion

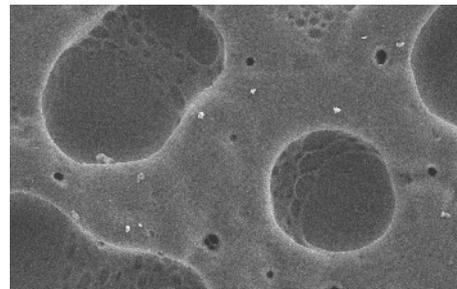
Als Alternative kam gefrorenes Lösemittel als Templat zum Einsatz. Dazu wurde eine HPS1-Schicht unmittelbar nach der Auftragung auf das Substrat mit flüssigem N_2 abgekühlt und anschließend sofort mittels UV initiiert Polymerisation gehärtet. Dadurch sollte erreicht werden, dass das Lösemittel erst nach abgeschlossener organischer Vernetzung aus der Probe entweicht, und das Hybridpolymer zu diesem Zeitpunkt so starr ist, dass die Poren beim Entweichen des Lösemittels nicht in sich zusammenbrechen.

In Abbildung 16 und 17 werden REM-Aufnahmen der erhaltenen Schicht gezeigt. Es ist eine schaumartige Struktur erkennbar. Allerdings ließ sich das Herstellungskonzept nicht von Glasobjektträgern auf 10 cm * 10 cm große Glasplatten übertragen. Somit ist auch dieser Ansatz nicht zur Erreichung der Zielsetzung geeignet, da für die Untersuchung von Schichtproben per Stickstoffadsorption größere Flächen benötigt werden.



20 μm

Abbildung 16: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer HPS1-Schicht, die vor der UV-Härtung in $N_2(l)$ getaucht wurde.



20 μm

Abbildung 17: REM-Aufnahme (Draufsicht) einer HPS1-Schicht, die vor der UV-Härtung in $N_2(l)$ getaucht wurde (Vergrößerung von Abbildung 16:).

Als Resultat der Versuchsreihe konnte eine Methode zur Herstellung von Schaumschichten aus HPS1-Hybridpolymer aufgezeigt werden. Dennoch wurde dieses Verfahren im Folgenden nicht weiter verwendet, da es nur Schichtproben in Objektträgergröße lieferte. Für die Untersuchungen von zeolithhaltigen Kompositschichten werden Proben im A5-Format benötigt.

2.1.3.2 Xerogel-Ansatz

Im folgenden Abschnitt wurde der Weg über ein poröses Hybridpolymer und entsprechende Xerogelschichten beschrieben. Zur Herstellung einer Hybridpolymer-Xerogelschicht wurden Schichten aus Vinyltriethoxysilan analog einer Methode hergestellt, mit der in der Literatur aus Tetraethoxysilan eine poröse Schicht erhalten werden konnte [149]. Vinyltriethoxysilan wurde aufgrund seines vergleichsweise kleinen organischen Restes gewählt. Zur Adsorptionsmessung wurden Schichtpulver statt Schichtproben eingesetzt, um die Empfindlichkeit der Messung zu erhöhen. Die Stickstoffadsorptionsisothermen zeigten, dass nur die Probe aus Tetraethoxysilan Poren aufwies (vgl. Abbildung 18).

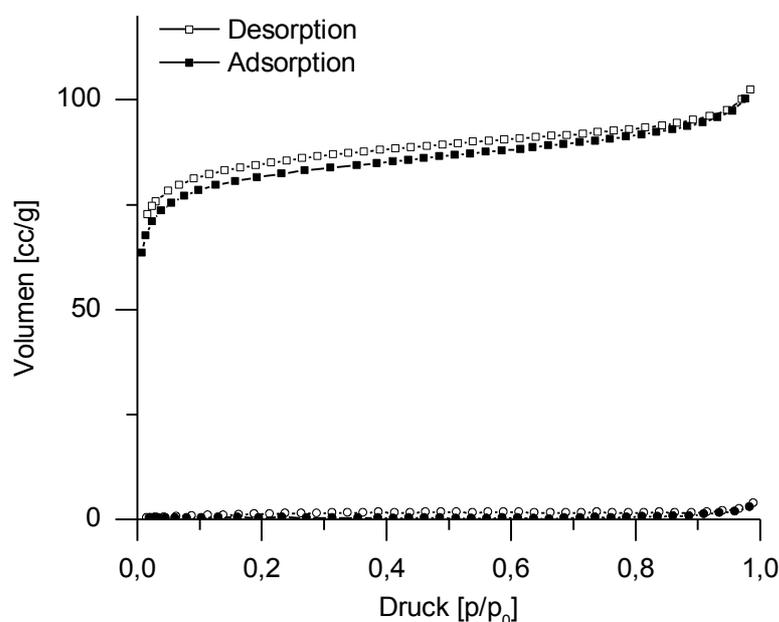


Abbildung 18: Stickstoffadsorptionsisothermen von Schichtpulvern aus Xerogelschichten, die analog zu [150] hergestellt wurden: Schichtpulver mit Tetraethoxysilan (TEOS) als Monomer (oben) und Schichtpulver mit Vinyltriethoxysilan (VTEO) als Monomer (unten).

Das beobachtete Phänomen lässt sich mit den aus der Literatur bekannten Entstehungsmechanismen poröser Gele erklären [134, 151, 152, 153]. Danach können Xerogele und Xerogelschichten nur erhalten werden, wenn das Material beim Verdampfen des Lösemittels starr genug ist, um nicht durch die dabei auftretenden Kapillarkräfte zusammenzufallen. Ein Alkyltrialkoxysilan hat im Vergleich zu Tetraethoxysilan weniger Möglichkeiten zur anorganischen Vernetzung, da pro

Molekül nur drei statt vier Alkoxysilylgruppen vorliegen. Entsprechend ist zu erwarten, dass ein Gel aus Tetraethoxysilan starrer ist als ein Gel, das bei vergleichbaren Bedingungen aus Vinyltriethoxysilan hergestellt wird. Im vorliegenden Fall war das Netzwerk des Hybridpolymers aus Vinyltriethoxysilan offensichtlich nicht stabil genug, um den bei der Trocknung auftretenden Kapillarkräften standhalten zu können.

Der in diesem Kapitel diskutierte Versuch hat gezeigt, dass ein Verfahren zur Herstellung von SiO₂-basierten Xerogelschichten auf Basis von Tetraethoxysilan nicht direkt zur Herstellung von Hybridpolymer-basierten Xerogelschichten auf Basis von Alkyltrialkoxysilanen herangezogen werden kann.

2.1.3.3 Hybridpolymer als Binder für Zeolithpulverschicht

Eine weitere denkbare Möglichkeit zur Herstellung einer Gefügestruktur der Variante [C] (vgl. Abbildung 7) besteht darin, bei der Schichtherstellung Zeolith/Hybridpolymer-Mischungen mit einem geringen Anteil an Hybridpolymer einzusetzen, so dass das Polymer nicht den gesamten Raum zwischen den Zeolithpartikeln ausfüllen kann. Der Anteil des Hybridpolymers muss jedoch hoch genug sein, damit die resultierende Kompositschicht die gewünschten mechanischen Anforderungen erfüllt. Im Rahmen dieses Kapitels war es das Ziel, mit dem genannten Ansatz Proben zu erhalten, die wischfest sind und eine messbare Stickstoffadsorptionskapazität aufweisen. Um dabei auch kleine adsorbierte Mengen gut detektieren zu können, wurden Schichtpulver statt Schichtproben untersucht.

2.1.3.3.1 Proben mit 60 Gew.-% Zeolith

Zunächst kamen Komposite aus HPS1 und 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 zum Einsatz. Die in Abbildung 19 gezeigten Isothermen bestätigen eine geringe Porosität. Der Kurvenverlauf ähnelt dem eines in der Literatur diskutierten Materials aus vergleichbarem Hybridpolymer und 40 Gew.-% BEA-Zeolith [12].

Da Proben aus reinem HPS1 in vorherigen Versuchsreihen keinen Stickstoff adsorbierten, kann daraus geschlossen werden, dass die hier beobachtete Porosität von den Zeolithen herrührte. Allerdings ist das gemessene Porenvolumen relativ gering. Dies verdeutlicht ein Vergleich der erhaltenen Isothermen mit den Kurven, die bei vollständiger Zeolithporenereichbarkeit zu erwar-

ten wären (Werte des reinen Zeolithen multipliziert mit dem Zeolithgehalt in der Kompositprobe).

Des Weiteren zeigen die Isothermen eine deutliche Niederdruckhysterese. Dies ist ein Indiz dafür, dass sich die Struktur der Probe während der Messung ändert [154]. Da die Messung des reinen Zeolithpulvers keine entsprechende Hystereseurve und die Messung des reinen Hybridpolymers keine signifikante Stickstoffadsorptionskapazität aufwies, ist davon auszugehen, dass die beobachtete Niederdruckhysterese auf einem Zusammenspiel von Zeolith und Hybridpolymer beruht.

Generell kann eine Niederdruckhysterese durch nicht elastisches Schwellen von Polymeren in der Gasphase hervorgerufen werden [154]. Ein entsprechendes Verhalten ist aus der Literatur für Polymere mit mittlerer Steifheit [154], starker Quervernetzung [155] oder Plastifizierbarkeit bei Gasaufnahme [156] bekannt.

Eine andere Struktur, die prinzipiell das Auftreten der Niederdruckhysterese erklären könnte, wären Flaschenhalssporen mit sehr engen Hälsen. Allerdings zeigt die vorliegende Adsorptionsisotherme nach einem etwas steileren Anstieg bei kleinen Drücken einen kontinuierlichen Anstieg über den restlichen Druckbereich. Die Füllung von Flaschenhalssporen sollte einen abrupteren Anstieg in einem stärker eingegrenzten Druckbereich zur Folge haben.

Wie oben erläutert kann die Niederdruckhysterese im vorliegenden Fall jedoch nicht allein durch einen Effekt des Hybridpolymers erklärt werden. Entsprechend ist anzunehmen, dass Zeolithporen vorliegen, die erst durch ein Schwellen des Hybridpolymers zugänglich werden. Da die Adsorption/Desorption der meisten Zeolithporen in einem Druckbereich stattfindet, der außerhalb des untersuchten Messbereiches liegt, würde dieses Phänomen auch erklären, warum die Hysterese im untersuchten Druckbereich offen bleibt.

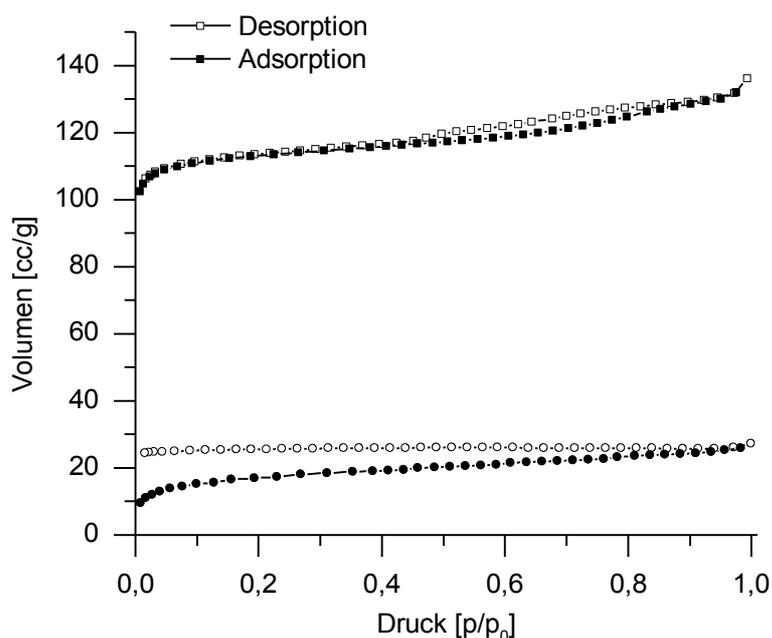


Abbildung 19: Stickstoffsorptionsisothermen der Pulverprobe einer Kompositschicht aus HPS1 mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 (unten) und Isothermen des reinen Zeolithpulvers multipliziert mit 0,6 (Massenanteil des Zeoliths im Komposit) zum Vergleich (oben).

In einer weiteren Versuchsreihe wurde untersucht, wie sich die Oberflächenmodifizierung des Zeolithen durch diverse Alkyltrialkoxysilane auf die Porenerreichbarkeit in dem Komposit mit HPS1 auswirkt. Durch das Aufbringen des Alkoxysilans vor der Einarbeitung in das Bindemittel sollte eine weitere Komponente und damit eine zusätzliche Variationsmöglichkeit in das System eingebracht werden. Als Alkoxysilane wurden Isobutyltriethoxysilan, Octadecyltriethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan eingesetzt (vgl. Abbildung 20).

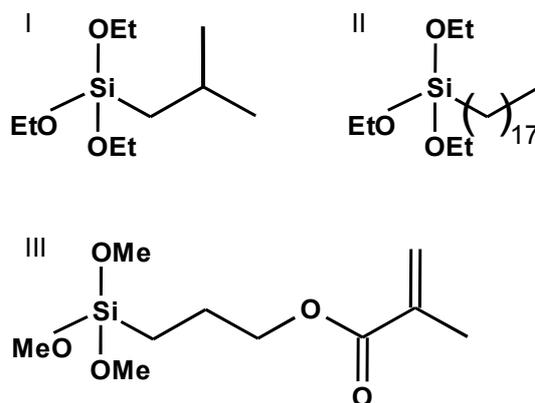


Abbildung 20: Strukturformeln der zur Modifizierung des Zeolithen eingesetzten Alkoxysilane: I: Isobutyltriethoxysilan, II: Octadecyltriethoxysilan, III: Methacryloxypropyltrimethoxysilan

Wie in Abbildung 21 zu erkennen ist, führten diese Umsetzungen zu einer Herabsetzung des erreichbaren Porenvolumens in den betreffenden Zeolithen. Die entsprechenden Komposite zeigten als Schichtpulver keine Steigerung der Porenzugänglichkeit, was die entsprechenden Isothermen in Abbildung 22 verdeutlichen. Nach der Oberflächenmodifikation mit Octadecyltriethoxysilan oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan war die Zugänglichkeit sogar verringert worden. Lediglich die Variante mit Isobutyltriethoxysilan wies unter Berücksichtigung der geringeren Oberfläche des modifizierten Zeoliths eine leichte Steigerung der relativen Porenerreichbarkeit auf. Absolut gesehen war dieser Unterschied jedoch nicht von Bedeutung.

2 Ergebnisse und Diskussion

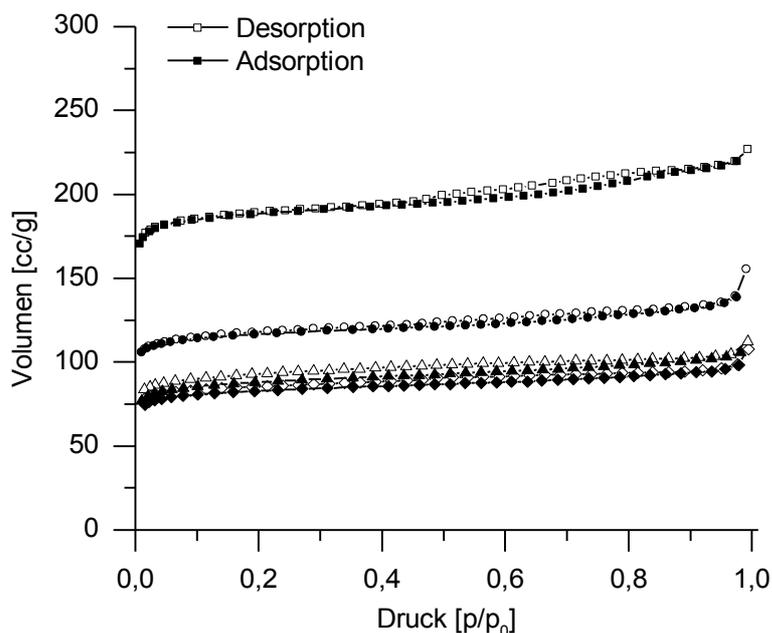


Abbildung 21: Stickstoffsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 400 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen.: Quadrate: keine, Kreise: Isobutyltriethoxysilan, Dreiecke: Octadecyltriethoxysilan, Rauten: Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

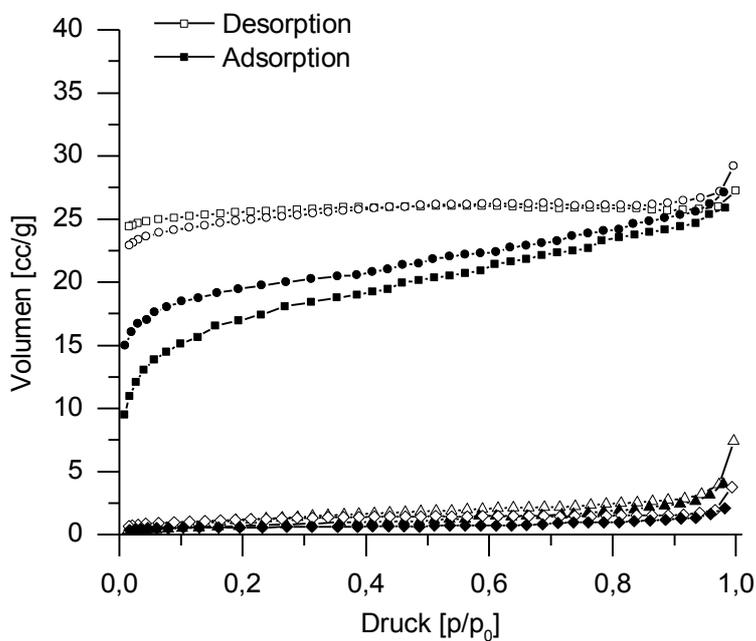


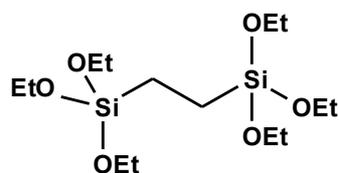
Abbildung 22: Stickstoffsorptionsisothermen von Schichtpulvern aus Kompositen aus HPS1 und 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 mit verschiedenen Oberflächenmodifikationen: Quadrate: keine, Kreise: Isobutyltriethoxysilan, Dreiecke: Octadecyltriethoxysilan, Rauten: Methacryloxypropyltrimethoxysilan.

2 Ergebnisse und Diskussion

Das bisher eingesetzte Hybridpolymer (HPS1) weist einen sehr hohen organischen Anteil auf und wird über Polymerisation von C-C-Doppelbindungen polymerisiert und gehärtet. Zum Vergleich sollte auch ein Bindemittel mit hohem anorganischen Anteil, das nur über anorganische Vernetzung aushärten kann, verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde auch mit einem Hybridpolymer, das aus Bis(triethoxysilyl)ethan synthetisiert wurde (HPS2a, Parameter: vgl. Tabelle 3), eine Kompositschicht mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 angefertigt. Die Herstellung des Sols erfolgte in Anlehnung an eine aus der Literatur bekannte Vorschrift, allerdings ohne den Einsatz von Ammoniak [157].

Tabelle 3: Herstellungsparameter für das HPS2a-Sol.

Monomer	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Lösemittel	Temperatur	Zeit
Bis(triethoxysilyl)ethan:	1,15	2,9 *10 ⁻³	1,04	Ethanol	20 °C	0,5 h



Wie in Abbildung 23 zu sehen ist, wies das erhaltene Schichtpulver eine deutlich bessere Poren-erreichbarkeit auf als die Variante mit HPS1. Da die Vergleichsmessung an einer reinen HPS2a-Schicht keine signifikante Stickstoffadsorption ergab (vgl. „Hybridpolymer“ in Abbildung 23), kann wiederum davon ausgegangen werden, dass die gemessene Stickstoffaufnahme in den Zeolithporen erfolgte. Zum Vergleich sind in Abbildung 23 auch die Resultate der Messung an einer analogen Kompositschicht auf Foliensubstrat angegeben („Kompositschicht“). Die erhaltenen Werte liegen im gleichen Bereich wie die des Schichtpulvers.

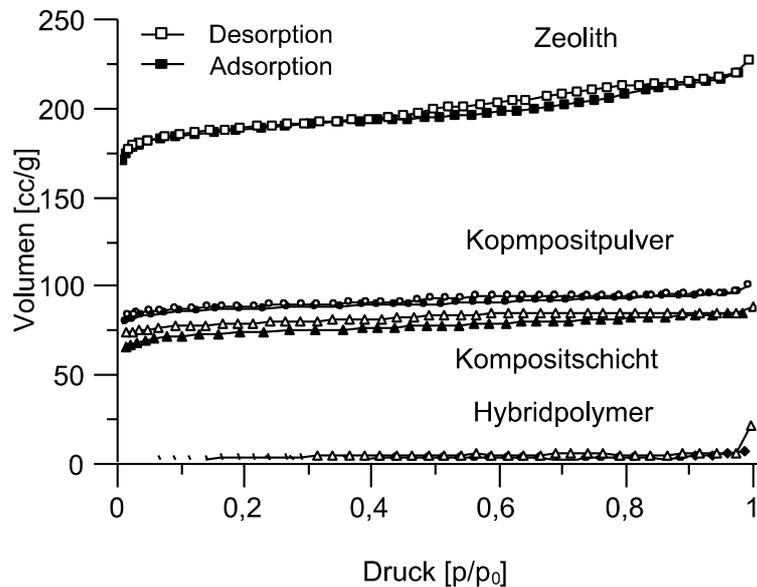


Abbildung 23: Stickstoffsorptionsisothermen einer Kompositschicht aus HPS2a mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400: Quadrate: Isothermen des puren Zeolithpulvers multipliziert mit 0,6 (Gewichtsanteil des Zeoliths im Komposit) zu Vergleichszwecken, Kreise: Kompositschicht von Glassubstrat abgelöst, Dreiecke: Kompositschicht auf Foliensubstrat, Rauten: Pures HPS2a von Glassubstrat abgelöst

Des Weiteren zeigt Abbildung 24, dass die erhaltenen Isothermen der Schichtpulver im Rahmen eines gewissen Fehlerbereichs reproduzierbar waren.

Bei den in diesem Kapitel dargestellten Versuchen konnten erstmals Komposite mit deutlich messbaren Poren erhalten werden. Beim Vergleich eines Hybridpolymers mit hohem organischem Anteil, das organisch vernetzt (HPS1) ist, und einer Variante mit hohem anorganischen Anteil (HPS2a) stellte sich das Letztgenannte als das besser geeignete Bindemittel heraus. Das in diesem Kapitel erfolgreich eingesetzte Konzept, mit hohen Zeolithanteilen zu arbeiten, wurde deshalb weiter verfolgt.

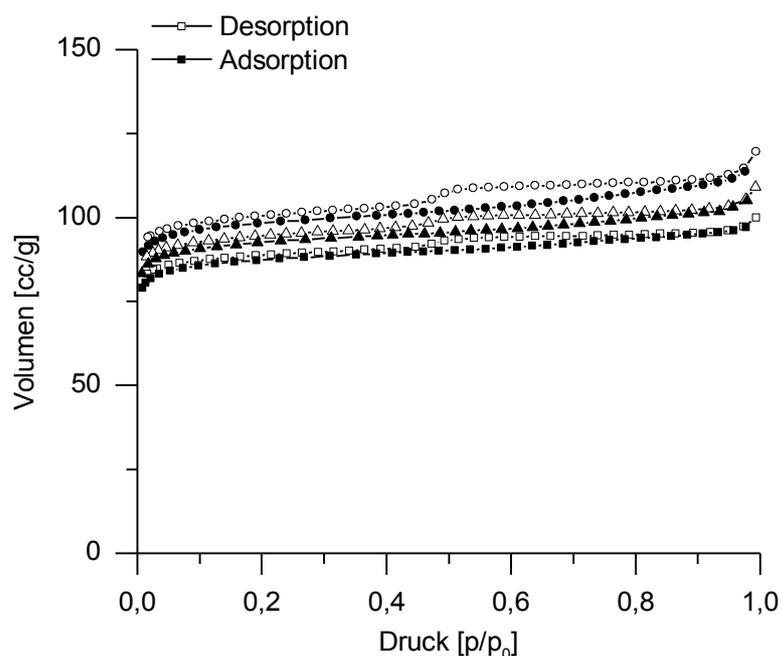


Abbildung 24: Zur Abschätzung der Reproduzierbarkeit wurden Vergleichsmessungen an identisch hergestellten Schichtpulvern aus HPS2a-Hybridpolymer mit 60 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 durchgeführt.

2.1.3.4 Monomerstruktur und Herstellungsparameter

Im nächsten Schritt wurden Hybridpolymere aus unterschiedlichen Alkyltrialkoxysilanen miteinander verglichen. Außerdem wurde der Einfluss diverser Herstellungsparameter untersucht. Um möglichst aussagekräftige Schichtproben zu erhalten, wurden die Kompositschichten auf Folien substraten hergestellt und in Form von aufgerollte Schichtproben analysiert. Da die Versuchsreihe mit 60 Gew.-% Zeolithanteil deutlich messbare Stickstoffadsorptionen gezeigt hatte, wurde für den Vergleich der Bindemittel ein einheitlicher Zeolithanteil von 50 % gewählt, um Effekte des Hybridpolymers möglichst deutlich evaluieren zu können. Die Herstellungsparameter der Sole wurden so angepasst, dass sie mit einem aus der Literatur bekannten Bindemittel für zeolithhaltige Schichten [11] verglichen werden konnten. Entsprechend diente eine Kompositschicht aus HPS2b (vgl. Tabelle 4) und Zeolith Y CBV 400 als Basissystem. Die eingesetzten Bindemittelmonomere II-VII sind in Abbildung 25 dargestellt. Diese wurden ausgetauscht und die restlichen Parameter entsprechend Tabelle 4 beibehalten.

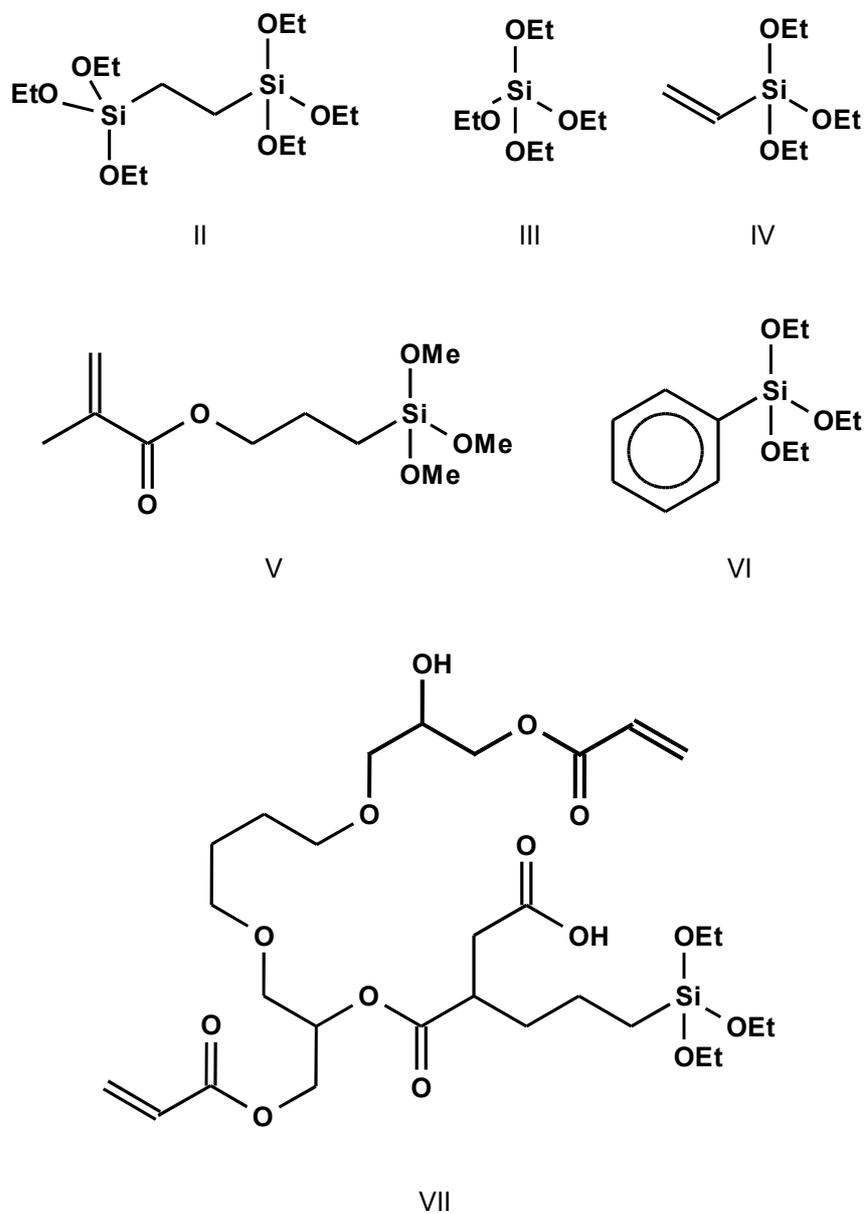
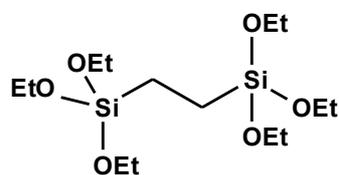


Abbildung 25: Strukturformeln der für die Herstellung von Hybridpolymer-Solen eingesetzten Monomere: Bis(triethoxysilyl)ethan (II), Tetraethoxysilan (III), Vinyltriethoxysilan (IV), Methacryloxypropyltrimethoxysilan (V), Phenyltriethoxysilan (VI), Diacrylatmonomer für die Herstellung eines Hybridpolymer-Sols analog zu [146] (VII)

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4: Herstellungsparameter für das HPS2b-Sols.

Monomer	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Lösemittel	Temperatur	Zeit
Bis(triethoxysilyl)ethan:	1,33	0,1 *10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h



Die aus den gemessenen Stickstoffadsorptionsisothermen errechneten BET-Oberflächen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Mit dem Bindemittel auf Basis von Bis(triethoxysilyl)ethan konnte die Schicht mit der besten Zeolithporenereichbarkeit hergestellt werden. Die Stickstoffadsorptionskapazität der entsprechenden Probe lag deutlich über dem System mit dem aus [11] bekannten Hybridpolymer. Des Weiteren ist folgender Trend deutlich erkennbar: je größer der organische Rest des Monomers ist, desto geringer ist die Stickstoffaufnahme der betreffenden Kompositschicht.

Dieses Phänomen ist erstaunlich, da ausgehend von der chemischen Struktur der Monomere ein gegenläufiger Trend erwartet worden war. Je geringer der organische Anteil im Monomer, desto höher ist die chemische Ähnlichkeit mit der Zeolithstruktur, und die entsprechenden Hybridpolymere sollten eine höhere Affinität zur Zeolithoberfläche haben. Zum anderen sollte der organische Rest aus sterischen Gründen die Kondensationsreaktionen zwischen dem Hybridpolymer und der Zeolithoberfläche umso stärker behindern, je größer er ist.

Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Effekt kann darin bestehen, dass die freistehenden organischen Reste zumindest partiell in die Zeolithporen hineinragen. Diverse Studien aus der Literatur haben gezeigt, dass organische Makromoleküle partiell in Zeolithporen eindringen können. Als weitere mögliche Ursache kommt die Größe der erhaltenen Solpartikel in Betracht. Diese sollte mit steigendem sterischen Anspruch der organischen Gruppen im Alkyltrialkoxysilan abnehmen [126], wodurch die Partikel leichter in Poren eingelagert werden könnten.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 5: BET- Oberflächen aus Stickstoffadsorptionsisothermen von Kompositschichten aus 50 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 und Hybridpolymeren, die aus verschiedenen Monomeren hergestellt wurden. Die Probe mit Bis(triethoxysilyl)ethan wurde sechsfach hergestellt. Für diese sind die entsprechenden Mittelwerte angegeben. Die erhaltene relative mittlere Standardabweichung der Einzelmessung wurde als Fehler der anderen Werte angenommen. Für die Messung an reinen Zeolithpulvern wurde eine Fehler von $\pm 10\%$ angenommen.

Monomer	Formel in Abbildung 25	BET-Oberfläche in $[m^2/g]$	Bestimmtheitsmaß des BET-Plots
Bis(triethoxysilyl)ethan	II	170 ± 14	0,999955
Vinyltriethoxysilan	IV	161 ± 13	0,999995
Phenyltriethoxysilan	VI	133 ± 11	0,999427
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	V	21 ± 2	0,692100
Monomer aus [146]	VII	0	0,999075
Monomermischung aus [11]: Tetraethoxysilan/Methacryloxypropyltrimethoxysilan = 3:1	III, V	41 ± 3	0,999621
Zeolith Y CBV 400	-	745 ± 75	0,999925

Neben dem Einfluss der chemischen Monomerstruktur sind weitere Herstellungsparameter verändert worden, um deren Auswirkungen auf die Zeolithporenreichbarkeit der Kompositschicht zu untersuchen. Als Basissystem diente das Herstellungsverfahren des HPS2a-Sols. Im Rahmen der Solherstellung wurden der pH-Wert, die Menge des Hydrolysewassers und das verwendete Lösemittel variiert. Zusätzlich kamen unterschiedliche Zeolith-Typen und Anteile zum Einsatz. Die erhaltenen BET-Oberflächen sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Es zeigte sich, dass der Einfluss der untersuchten Lösemittel nicht signifikant war. THF, Ethylacetat und Butanol wurden als alternative Lösemittel untersucht, jedoch ließ sich mit ihnen kein einphasiges Sol herstellen. Die Verringerung des pH-Wertes auf 1 hingegen führte zu einer höheren BET-Oberfläche der Kompositschicht. Proben mit höheren pH-Werten konnten nicht untersucht werden, weil bei den entsprechenden Solen innerhalb von Sekunden die Vergelung einsetzte. Die Verringerung des Wassergehalts bei der Hydrolyse führte zu einer verringerten Stickstoffadsorptionskapazität der resultierenden Kompositschicht. Dies deutet darauf hin, dass unvollständig hydrolysierte Verbindungen besser mit der Zeolithoberfläche wechselwirken oder zumindest teilweise in die Zeolithporen eindringen können. Weiterhin stellte sich heraus, dass die spezifische Oberfläche der Probe durch Änderung des Anteils und der Art des Zeolithen gesteigert werden kann.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 6: BET- Oberflächen aus Stickstoffadsorptionsisothermen an Kompositschichten, die aus Bis(triethoxysilyl)ethan-basierten Solen und Zeolith Y zusammengesetzt sind. Sole, die bei pH-Werten von 0 bzw. 8 hergestellt wurden, vergelten sehr schnell und ließen sich daher nicht verarbeiten.

Nr.	Zeolith	Zeolithanteil [Massen %]	pH des Sols	Lösemittel	H ₂ O/Si-OH	BET-Oberfläche in [m ² /g]	Bestimmtheitsmaß des BET Plots
1	Y CBV 400	50	4	Ethanol	1,33	170 ± 14	0,999955
2	Y CBV 400	50	4	Methanol	1,33	179 ± 15	0,999961
3	Y CBV 400	50	4	Isopropanol	1,33	234 ± 20	0,999978
4	Y CBV 400	50	1	Ethanol	1,33	290 ± 14	0,999966
5	Y CBV 400	50	5	Ethanol	1,33	144 ± 7	0,999810
6	Y CBV 400	33	4	Ethanol	1,33	43 ± 4	0,999591
7	Y CBV 400	43	4	Ethanol	1,33	89 ± 7	0,999996
8	Y CBV 400	56	4	Ethanol	1,33	280 ± 23	0,999978
9	Y CBV 400	78	4	Ethanol	1,33	473 ± 39	0,999974
10	Y CBV 400	50	4	Ethanol	0,50	60 ± 5	0,999932
11	Y CBV 400	50	4	Ethanol	0,25	4 ± 1	0,982130
12	Y CBV 780	50	4	Ethanol	1,33	300 ± 17	0,999974
13	13 X	50	4	Ethanol	1,33	18 ± 10	0,996407
14	Y CBV 400	100	-	-	-	745 ± 14	0,999925
15	Y CBV 780	100	-	-	-	802 ± 16	0,999989
16	13 X	100	-	-	-	357 ± 7	0,999991

Fazit

Die in den letzten Absätzen diskutierten Untersuchungen haben gezeigt, dass in Bezug auf das Bindemittel die chemische Struktur des Monomers, der pH-Wert und der Wassergehalt bei der Solherstellung wesentliche Parameter darstellen. Zu einer verbesserten Zeolithporenerreichbarkeit in der Kompositschicht führten ein pH-Wert von 1, ein Monomer mit einem geringen organischen Anteil und ein Überschuss von H₂O, im Vergleich zur stöchiometrisch erforderlichen Menge für die vollständige Hydrolyse.

Des Weiteren konnte mit Probe Nr. 4 in Tabelle 6 eine Kompositschicht mit einer guten Zeolithporenerreichbarkeit hergestellt werden. Die genannte Schicht war außerdem wischfest und platze beim Biegen des flexiblen Foliensubstrates nicht ab. Damit wurde ein System gefunden, das die angestrebten Eigenschaften in Bezug auf die Erreichbarkeit der Zeolithporen und die mechanischen Eigenschaften erfüllt.

Allerdings zeigten die Resultate der Stickstoffadsorption eine große Schwankung. Diese wird in den relativ großen Fehlerbereichen in Tabelle 5 und 6 deutlich. Der Effekt war überraschend, da die Stickstoffadsorptionsmessungen an ähnlichen Schichtpulvern analoger Zusammensetzung keine signifikanten Schwankungen ergeben hatten (vgl. Abbildung 24). Entsprechend stellte sich die Aufgabe, die Ursache für dieses Phänomen zu ergründen und nach Möglichkeit zu unterbinden.

2.2 Thermische Stabilität

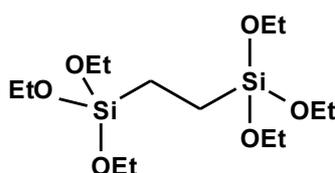
2.2.1 Reproduzierbarkeit der Gassorption

Bei den vorherigen Versuchen traten im Rahmen der Stickstoffadsorptionsmessungen an Kompositschichten auf Foliensubstraten Schwankungen der erhaltenen Messwerte auf. Diese äußern sich auch in den angegebenen Fehlergrenzen in Tabelle 5 und 6. Dieses Kapitel beschäftigt sich damit, die Gründe dafür festzustellen und eine verbesserte Messmethode auszuarbeiten. Als mögliche Ursachen kommen Schwankungen in der chemischen Struktur der Sole oder Zersetzungsprozesse der Proben in Frage.

Um das genannte Phänomen erklären zu können, wurden drei Chargen HPS2b-Sol hergestellt (vgl. Tabelle 7) und mit jeweils zwei verschiedenen Zeolithpulvern zu Kompositschichten verarbeitet. Als Zeolithe wurden Zeolith Y CBV 400 und Zeolith Y CBV 780 eingesetzt. Dadurch wurde eine Matrix aus 6 zu untersuchenden Proben erhalten.

Tabelle 7: Herstellungsparameter für das HPS2b-Sol.

Monomer	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Lösemittel	Temperatur	Zeit
Bis(triethoxysilyl)ethan:	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h



Mit den Schichtproben durchgeführte Stickstoffadsorptionsmessungen lieferten die in Tabelle 8 aufgeführten Resultate. Für beide Reihen gab es eine Probe mit deutlich niedrigerer BET-Oberfläche von 257 m²/g bzw. 199 m²/g. Eine Korrelation mit einer bestimmten Bindemittel-Charge ist nicht erkennbar. Außerdem zeigte die Charakterisierung der Sole mit diversen Techniken nahezu identische Resultate. Die Feststoffgehalte (vgl. Tabelle 8) und Ramanspektren sowie die Oberflächenenergien und die ²⁹Si MAS-NMR Spektren der entsprechenden ausgehärteten Materialien wiesen keine signifikanten Unterschiede auf (vgl. Tabelle 9, Abbildung 26 und 27).

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8: Adsorptionsverhalten und Verfärbung der Schichtproben von Komposit aus drei verschiedenen Chargen HPS2b-Hybridpolymer und 50 Gew.-% Zeolithpulver: ¹⁾ Probe auf Substrat, Werte auf Schichtmasse bezogen; Fehler aus Umrechnung: $\pm 1\%$ des Messwertes; ²⁾ Probe nach N₂-Adsorptionsmessung, die Werte der Farbkoordinate „a*“ (CIELAB) lagen für alle Proben im Bereich von 0.30 ± 0.03 .

Charge	Feststoffgehalt (200 °C, 1 h) [%]	Probe mit Zeolith Y CBV 780		Probe mit Zeolith Y CBV 400	
		BET-Oberfläche [m ² /g] ¹⁾ (Bestimmtheitsmaß des BET Plots)	Färbung [Farbkoordinate „b*“ nach CIELAB] ²⁾	BET-Oberfläche [m ² /g] ¹⁾ (Bestimmtheitsmaß des BET Plots)	Färbung [Farbkoordinate „b*“ nach CIELAB] ²⁾
1	20,7 ± 0,4	257 (0,999984)	1,64 ± 0,11	199 (0,999950)	0,75 ± 0,05
2	20,9 ± 0,4	311 (0,999994)	0,98 ± 0,01	137 (0,999993)	1,00 ± 0,04
3	20,7 ± 0,2	312 (0,999997)	0,99 ± 0,02	174 (0,999990)	0,64 ± 0,08

Tabelle 9: Oberflächenenergien von Schichten aus HPS2b-Hybridpolymer aus verschiedenen Chargen mit unterschiedlichen Präparationstechniken.

Charge Nr.	Beschichtungsmethode	Oberflächenenergie: gesamt [mN/m]	Oberflächenenergie: dispers [mN/m]	Oberflächenenergie: polar [mN/m]
1	Fluten, Probe 1	54,8 ± 0,6	41,2 ± 0,5	14,9 ± 1,4
1	Fluten, Probe 2	55,0 ± 1,0	41,4 ± 0,5	13,5 ± 0,9
1	Fluten, Probe 3	55,9 ± 0,9	40,7 ± 0,5	15,2 ± 0,7
2	Fluten	56,1 ± 1,0	41,5 ± 0,7	14,6 ± 0,7
3	Fluten	54,7 ± 0,7	40,7 ± 0,4	14,0 ± 0,5
1	Rakeln	56,0 ± 1,6	41,1 ± 0,7	14,9 ± 1,4
1	Tauchen	55,9 ± 2,9	40,4 ± 1,1	15,5 ± 2,7

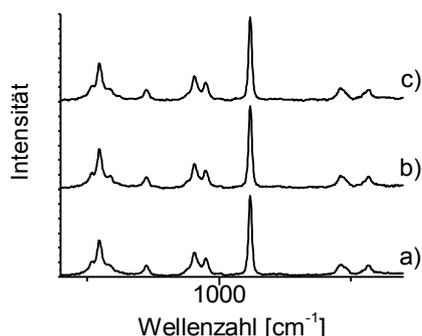


Abbildung 26: Raman-Spektren der HPS2b-Sole aus den Chargen:
a) Charge Nr. 1, b) Charge Nr. 2,
c) Charge Nr. 3.

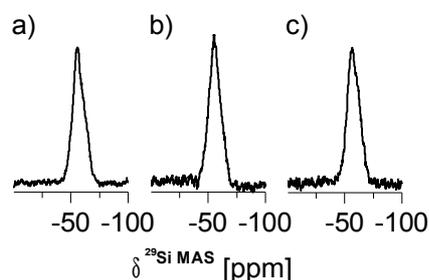


Abbildung 27: ²⁹Si MAS-NMR Spektren der HPS2b-Sole aus den Chargen:
a) Charge Nr. 1, b) Charge Nr. 2,
c) Charge Nr. 3.

Interessanterweise zeigten die Kompositschichten mit deutlich niedrigerer BET-Oberfläche eine veränderte Färbung (Tabelle 8). Dies deutet darauf hin, dass in den Proben beim Ausheizen in unterschiedlichem Ausmaß thermisch induzierte Zersetzungsprozesse auftraten.

Generell ist bekannt, dass Zeolithe unter bestimmten Bedingungen mit organischen Stoffen reagieren, und dadurch Ablagerungen gebildet werden können [158, 159, 160]. Insbesondere die Eliminierung von H₂O aus Alkoholen ist in der Literatur ausführlich untersucht worden [161, 162, 163]. Die dabei entstehenden Alkene können zu polymeren Verbindungen weiterreagieren [49].

In vorliegenden Fall wurde mit den dealuminierten Zeolith Y Pulvern ein Material eingesetzt, bei dem dieser Effekt relativ gering ausfallen sollte [164]. Dennoch würde das diskutierte Phänomen das Auftreten der Verfärbungen und die damit verbundene Abnahme der Stickstoffadsorptionskapazität erklären.

Ein weiteres Indiz für das Auftreten einer zeolithkatalysierten Reaktion in den Kompositschichten resultiert aus dem Vergleich von mehreren Stickstoffadsorptionsmessungen an einer Schichtprobe. Die entsprechenden Resultate sind in Abbildung 28 gegenübergestellt. Eine zweite Messung, direkt nach der ersten, zeigte einen nahezu identischen Verlauf der Isothermen. Dies belegt, dass die Messung selbst prinzipiell reproduzierbar ist. Allerdings trat nach erneutem Ausheizen ein deutlicher Unterschied auf. Dies deutet darauf hin, dass es beim Ausheizprozess zu Veränderungen der Probe kam.

Des Weiteren zeigen die Isothermen in Abbildung 28 eine deutliche Niederdruckhysterese, die ein Indiz für das Vorliegen von Poren ist, die erst durch das Quellen des Hybridpolymers gefüllt werden (vgl. entsprechende Ausführungen in Kapitel 2.1.3.3.1).

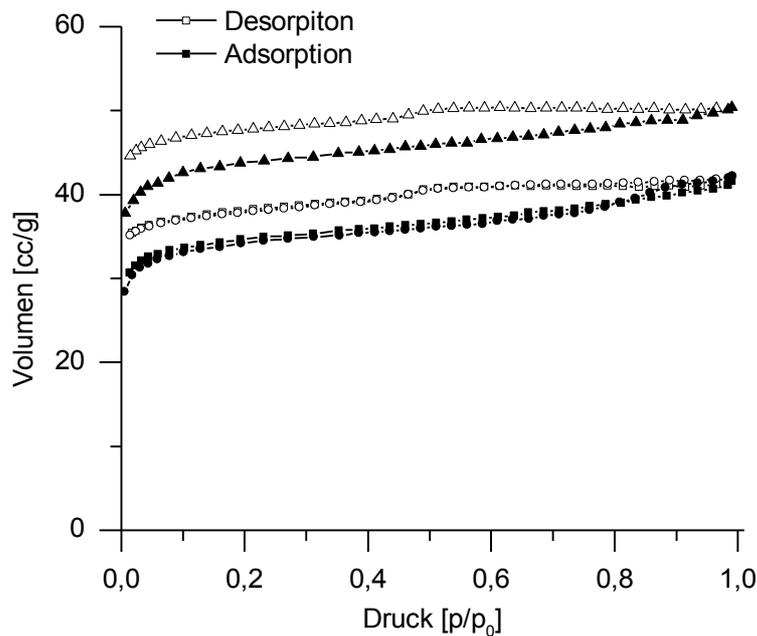


Abbildung 28: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtprobe eines Komposits aus HPS2b und 50 Gew.-% Zeolith Y CBV 400 auf Folie: Quadrate: 1. Messung nach einmaligem Ausheizen (110 °C, 16 h), Kreise: 2. Messung ohne erneutes Ausheizen, Dreiecke: 3. Messung: nach zweitem Ausgasen (110 °C, 16 h).

In Bezug auf die Veränderungen der Schichtprobe beim Ausheizen ist es zunächst auffällig, dass die Stickstoffsorptionsisothermen, die an Schichtpulvern gemessen wurden (vgl. Abbildung 24), deutlich geringere Schwankungen aufwiesen. Eine mögliche Erklärung könnte in der Verteilung der untersuchten Materialien in der Probenkammer liegen. Sofern ein Pulver gemessen wird, ist diese Verteilung immer gleich. Wird hingegen eine Probe als Schicht auf zugeschnittenen, aufgerollten Folienstücken eingesetzt, kann es aufgrund verschiedener Anordnungen zu unterschiedlichen Wärmeverteilungen kommen.

Fazit:

Insgesamt betrachtet haben die im Rahmen dieses Kapitels diskutierten Versuche gezeigt, dass die vorher beobachteten Schwankungen bei Stickstoffadsorptionsmessungen nicht durch Unregelmäßigkeiten der Solstruktur hervorgerufen wurden. Es wurden Indizien gefunden, die darauf hinweisen, dass es beim Ausheizen der Proben zu thermisch induzierten Reaktionen im Material kommt, deren Ausmaß nur schwer zu kontrollieren ist.

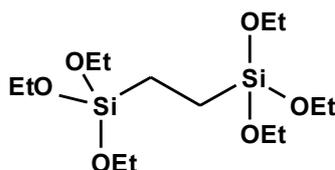
2.2.2 Thermische Stabilität

Als Konsequenz der im letzten Kapitel diskutierten Beobachtungen ist die thermische Stabilität von Kompositschichten aus Zeolith Y und Hybridpolymer-Sol auf Bis(triethoxysilyl)ethan-Basis näher untersucht worden.

Die Herstellungsbedingungen der Probenschicht wurden anhand der in Kapitel 2.1.3.4 gefundenen Tendenzen angepasst, um ein System mit möglichst guter Eignung für potentielle Anwendungen zu erhalten. Mit den gewählten Synthesebedingungen wurde das Sol HPS2c erhalten (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Herstellungsparameter für das Sol HPS2c:

Monomer	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Lösemittel	Temperatur	Zeit
Bis(triethoxysilyl)ethan:	1,15	3,0*10 ⁻³	0,8	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h



Als Zeolithkomponente kam der dealuminierte Zeolith Y CBV 780 zum Einsatz, da dieser aufgrund seiner FAU-Kristallstruktur über vergleichsweise große Mikroporen verfügt, und wegen seines geringen Al-Anteils und der damit verbundenen relativ hohen Hydrophobie für die Adsorption von hydrophoben Schadstoffen geeignet ist. Außerdem führte der genannte Zeolith bei vorherigen Untersuchungen in Kompositschichten im Vergleich zu der weniger stark dealuminierten Variante CBV 400 zu einer deutlich höheren Oberfläche (vgl. Tabelle 6 und 8).

Um den Verlauf der Hydrolyse möglichst gut dokumentieren zu können, wurde diese bei Kühlung per Eisbad durchgeführt.

Ferner wurde ein Zeolithanteil von 70 Vol.-% verwendet, um ein Material mit möglichst guter Porenerreichbarkeit zu erhalten. Dies entspricht einem Gewichtsanteil von 60 %, der sich bereits in Kapitel 2.1.3.3.1 als gut geeignet herausgestellt hatte.

Im Vergleich zu vorher untersuchten Proben wurde bewusst der Volumenanteil festgelegt. Dies erleichtert den Vergleich von verschiedenen Hybridpolymeren mit unterschiedlichen Dichten.

Durch die Verwendung von Isopropanol als Lösemittel ließ sich ferner das bei der Hydrolyse der Alkoxysilan-Monomere entstehende Ethanol im Raman-Spektrum direkt zuordnen.

Die Resultate der thermogravimetrischen Untersuchungen von Pulverproben des Komposits und des reinen Hybridpolymers sind in Abbildung 29 bzw. 30 dargestellt. Für beide Proben wurde bei Temperaturen bis ca. 400 °C eine endotherme Reaktion bei ca. 100 °C beobachtet, die mit einem steilen Abfall der TG-Kurve einher ging. Ein solches Phänomen stellt ein Anzeichen für das Entweichen flüchtiger Komponenten dar [125, 165]. Im vorliegenden Fall kommen Wasser und Alkohole in Betracht, die als adsorbiertes Lösemittel aus der Sol-Gel-Synthese oder als Produkt thermisch induzierter Kondensationsreaktionen aus der Probe entweichen. Bei über 400 °C verlaufen die DTA-Kurven für beide Proben im exothermen Bereich und fallen für sehr hohe Temperaturen wieder zu endothermen Werten ab. Im Temperaturbereich der exothermen Reaktion weisen die TG-Werte einen steilen Abfall auf, der zu hohen Temperaturen stark abflacht.

Die exothermen Signale sind auf die Pyrolyse der organischen Komponenten zurückzuführen [125]. Sie können aber auch Beiträge von weiteren Kondensationsreaktionen beinhalten [166].

Beim Vergleich beider Messungen fällt auf, dass der exotherme DTA-Peak im Komposit sein Maximum bei höheren Temperaturen erreicht. Der steilste Abfall der TG-Kurve zwischen 200 °C und 700 °C ist für das reine Hybridpolymer ebenfalls bei geringeren Temperaturen zu beobachten. Dies zeigt eine Stabilisierung der organischen Bestandteile des Hybridpolymers durch den Zeolithen im Komposit. Ein ähnliches Verhalten ist auch in der Literatur für Membranen aus Zeolithen und einem Hybridpolymer beschrieben worden [12].

2 Ergebnisse und Diskussion

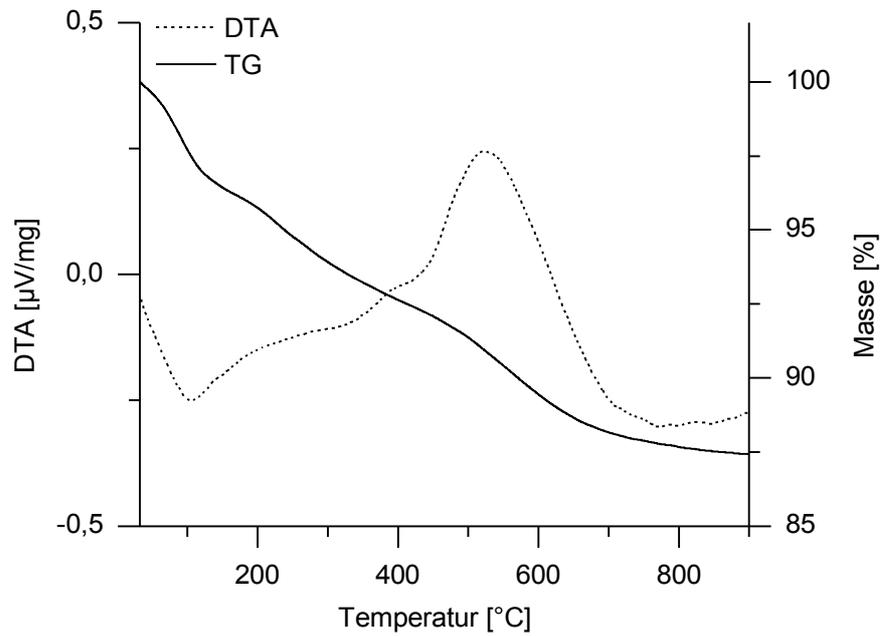


Abbildung 29: Thermoanalyse eines Komposits aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Die Aufheizrate betrug 10 °C pro Minute.

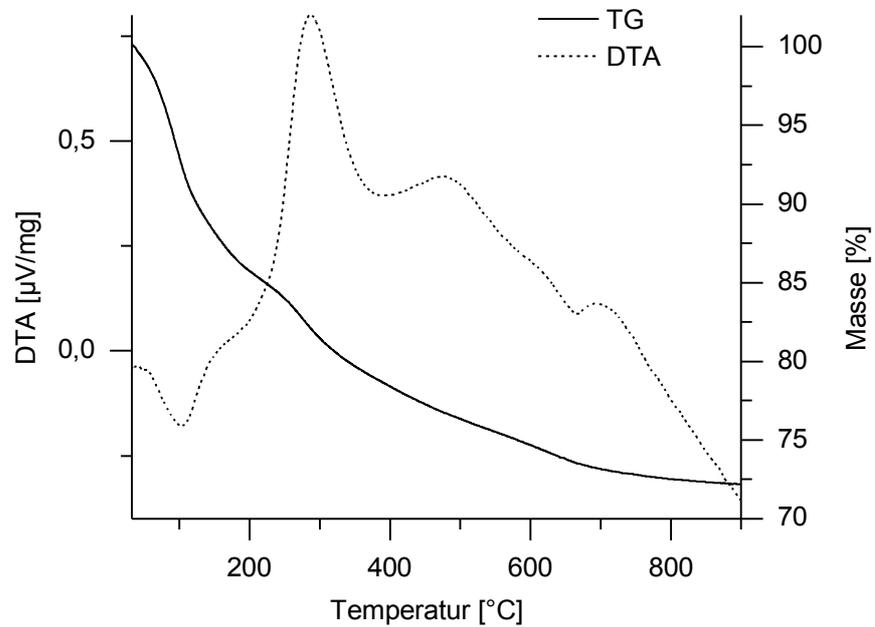


Abbildung 30: Thermoanalyse des zeolithfreien Sols HPS2c. Die Aufheizrate betrug 10 °C pro Minute.

2 Ergebnisse und Diskussion

Ferner zeigen diese Effekte, dass Reaktionen zwischen Hybridpolymer und Zeolith als Ursache für die beobachteten und in Tabelle 8 aufgeführten Verfärbungen nicht in Betracht kommen. Wäre dies der Fall, müsste zum einen die Zersetzung der organischen Bestandteile durch Zusatz des Zeolithen bei geringeren Temperaturen einsetzen [68, 113]. Zum anderen liegt der Temperaturbereich, der der Pyrolyse zugeordnet werden konnte (500 °C - 700 °C), über dem Bereich, der beim Ausheizen der Kompositschichten zum Einsatz kam (130 °C/ 1 h, 110 °C/ 16 h).

Entsprechend blieb zu klären, inwieweit es zu Reaktionen zwischen der Zeolithphase und den als Lösemittel eingesetzten Alkoholen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch mit einer Pulverprobe aus Zeolith Y CBV 780 und darin adsorbiertem Isopropanol eine Thermoanalyse durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 31 dargestellt.

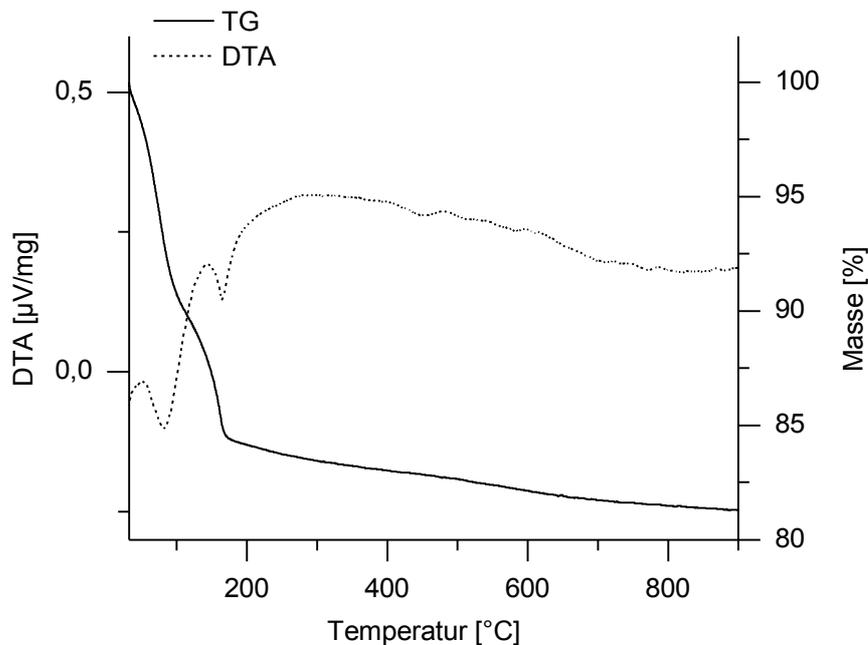


Abbildung 31: Thermoanalyse von Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol. Die Aufheizrate betrug 10 °C pro Minute.

Der Verlauf der DTA-Kurve zeigt zwei endotherme Peaks bei 90 °C und 180 °C. Letztgenannter wird von einem breiten exothermen Signal überlagert. Dieses weist bei ca. 300 °C ein Maximum auf und fällt zu höheren Temperaturen flach ab, ohne dabei den exothermen Bereich zu verlassen. Die TG-Kurve sinkt bis 180 °C steil und danach kontinuierlich mit geringer Steigung ab. Das steile Teilstück weist bei ca. 150 °C einen Wendepunkt auf.

2 Ergebnisse und Diskussion

Die beobachteten Phänomene lassen darauf schließen, dass in zwei Stufen flüchtige Komponenten desorbiert werden. Außerdem zeigt der Verlauf der DTA, dass schon bei Temperaturen von knapp über 100 °C eine exotherme Reaktion einsetzt. Auffällig ist außerdem, dass sich die TG-Kurve des Komposits nicht additiv aus denen der einzelnen Komponenten zusammensetzt (vgl. Abbildung 29 und 30). Dies weist darauf hin, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Zeolith und der Bindemittelphase vorliegt [167].

Zur Klärung, welche Prozesse beim Erhitzen des mit Isopropanol gesättigten Zeolith ablaufen, wurden die bei der Thermoanalyse austretenden Gase per Massenspektrometrie untersucht. Die wichtigsten Signale sind in Abbildung 32 dargestellt.

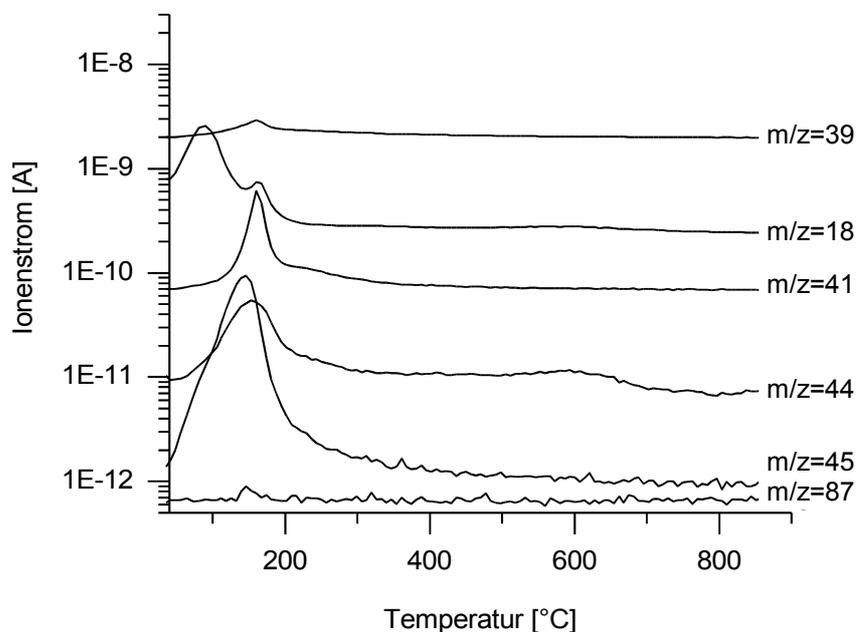


Abbildung 32: MS-Signale während der DTA/TGA-Messung von Zeolith Y CBV 780 gefüllt mit Isopropanol. Angegeben sind die Verläufe der Intensitäten von Signalen bei bestimmten m/z-Verhältnissen.

Die Kurve für ein m/z-Verhältnis von 18 kann entweichendem H₂O zugeordnet werden [168]. Der Verlauf zeigt zwei Maxima bei ca. 90 °C und 180 °C. Der zweite Peak erscheint bei den gleichen Temperaturen wie das Maximum der Kurve von m/z = 45, die von Isopropanol hervorgerufen wird [168]. Da der Zeolith Y CBV 780 relativ hydrophob ist, liegt die Annahme nahe, dass H₂O schneller desorbiert wird als Isopropanol. Der erste Peak der m/z = 18-Kurve liegt, wie zu erwarten, bei geringeren Temperaturen als der Peak, der entweichendem Isopropanol zugeordnet

werden kann. Daraus lässt sich folgern, dass der zweite Peak der $m/z = 18$ -Kurve von H_2O hervorgerufen wird, das erst bei höheren Temperaturen entsteht.

Die Signale bei $m/z = 39$ bzw. 41 mit jeweils einem Maximum bei ca. 180 °C sind typisch für Propen [169]. Da sie auch im Massenspektrum von Isopropanol auftreten, ist der Vergleich mit der zugehörigen Kurve bei $m/z = 45$ nötig. Sie durchläuft bereits bei geringeren Temperaturen ein Maximum. Dies zeigt, dass die Signale bei $m/z = 39$ bzw. 41 tatsächlich von Propen hervorgerufen werden, welches im vorliegenden Fall nur durch die Eliminierung von H_2O aus Isopropanol entstanden sein kann.

Somit wurden zwei Phänomene registriert, die zeigen, dass in Zeolith Y CBV 780 adsorbiertes Isopropanol bei ca. 180 °C zu H_2O und Propen reagiert. Die Abspaltung von H_2O unter Bildung des Alkens ist aus der Literatur als typische Reaktion von Alkoholen in Anwesenheit von Zeolithen bekannt [161, 163]. Das in Abbildung 32 ebenfalls angegebene, sehr schwache Maximum des Signals von $m/z = 87$ bei etwa 146 °C ist ein Indiz für die Entstehung von Diisopropylether [169], einem bei der genannten Reaktion zu erwartenden Nebenprodukt [162, 170].

Der Verlauf der $m/z = 44$ -Kurve kann dem bei höheren Temperaturen entweichenden CO_2 zugeordnet werden [168]. Im Bereich kleiner Temperaturen kann darauf geschlossen werden, dass der Verlauf eine Nebenbande des $m/z = 45$ -Signals darstellt, da in diesem Bereich beide Kurven ähnlich verlaufen. Bei hohen Temperaturen unterscheiden sich die beiden Signale, nur der Kurvenverlauf von $m/z = 44$ weist bei 600 °C ein breites Maximum auf.

Fazit

Der Nachweis von CO_2 und der breite exotherme Peak sind Anzeichen dafür, dass sich organische Abscheidungen gebildet haben, die bei entsprechend hohen Temperaturen zumindest partiell wieder zerfallen. In [171] wurde ein exothermes DTA-Signal bei 450 °C mit der Zersetzung einer Ablagerung in einem Zeolithen in Verbindung gebracht. Generell ist die Bildung von organischen Abscheidungen ein typisches Verhalten für Zeolithe in Kontakt mit Alkenen [49, 160].

Zusammenfassend sprechen die Beobachtungen dafür, dass in der Probe aus Zeolith und Isopropanol im Temperaturintervall von ca. 150 °C - 200 °C Wasser aus Isopropanol eliminiert wird und sich aus dem entstehenden Propen organische Ablagerungen bilden. Ein solches Verhalten kann die in Tabelle 8 beobachteten Verfärbungen und die damit einhergehende verringerte Stickstoffadsorptionskapazität erklären. Einerseits ist dies ein für Zeolithe und Alkohole zu erwartendes

Verhalten. Im Fall des eingesetzten Zeoliths Y CBV 780 ist die Ausprägung des Effekts aufgrund des geringen Al-Gehalts und der durch die bei der Dealuminierung entstandenen Poren herabgesetzten Diffusionsbarrieren unerwartet stark [164].

Als Konsequenz der deutlichen Reaktion zwischen dem Zeolithen und den darin adsorbierten Lösemitteln liegt es nahe, zu versuchen, möglichst lösemittelfreie Hybridpolymere als Binder für Zeolithschichten einzusetzen. Da sich die Monomere jedoch nicht in Wasser lösen, ist bei der Herstellung die Anwesenheit eines Alkohols als Lösungsvermittler erforderlich. Nachträglich lässt sich der Alkohol im Allgemeinen durch Destillation abtrennen. Im Fall des hier eingesetzten HPS2c führte dies jedoch zu einer Vergelung innerhalb weniger Minuten.

Durch Verwendung eines Hybridpolymers mit hohem Anteil organischer Komponenten könnte man dieses Phänomen umgehen. Allerdings haben die Versuche in Kapitel 2.1.3.4 gezeigt, dass große organische Reste im Monomer des Sols zu schlechter Porenerreichbarkeit im Komposit führen (vgl. Tabelle 5).

Als Alternative wurde anvisiert, die Reaktion zwischen Zeolith und Alkohol während des Ausheizens der Kompositproben zu unterbinden. Dafür musste zunächst die Temperaturabhängigkeit der Ausbildung von Abscheidungen untersucht werden.

Allerdings waren die resultierenden Verfärbungen an den Kompositschichten nur schwer zu beobachten, so dass an ihnen keine aussagekräftigen Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Entsprechend musste auf ein Modellsystem zurückgegriffen werden, um die genannten Studien durchführen zu können. Vorversuche hatten gezeigt, dass Polyethylenglykol 8000 bei Zugabe von Zeolith Y CBV 780 bei 200 °C spontan unter Rauchentwicklung verkohlt. Ohne Anwesenheit des Zeolithen kam es lediglich zur Schmelze des Polymers. Des Weiteren ist bekannt, dass Polyethylenglykol partiell in die Poren von Zeolithen eindringen kann [111]. Folglich wurden Gemische aus Polyethylenglykol und Zeolith Y CBV 780 eingesetzt, um deren Verfärbung bei unterschiedlichen Temperaturen zu bestimmen.

2.2.3 Modellsystem: PEG und Zeolith Y CBV 780

Um zu ermitteln, bei welchen Temperaturen in Kompositen aus PEG und Zeolith Y CBV 780 Verfärbungen als Indiz für katalytische Reaktionen auftreten, wurden Pulverproben der entsprechende Gemische für 16 Stunden bei verschiedenen Temperaturen gelagert. Diese Dauer ent-

spricht dem üblichen Zeitraum bei Ausheizprozeduren für Stickstoffadsorptionsmessungen. Die erhaltenen Proben wurden per UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Diese ist an Pulvern im Vergleich zu der in Tabelle 8 erwähnten Farbmessung besser durchführbar und liefert einfacher zu interpretierende Resultate. Die Ergebnisse sind in Abbildung 33 dargestellt.

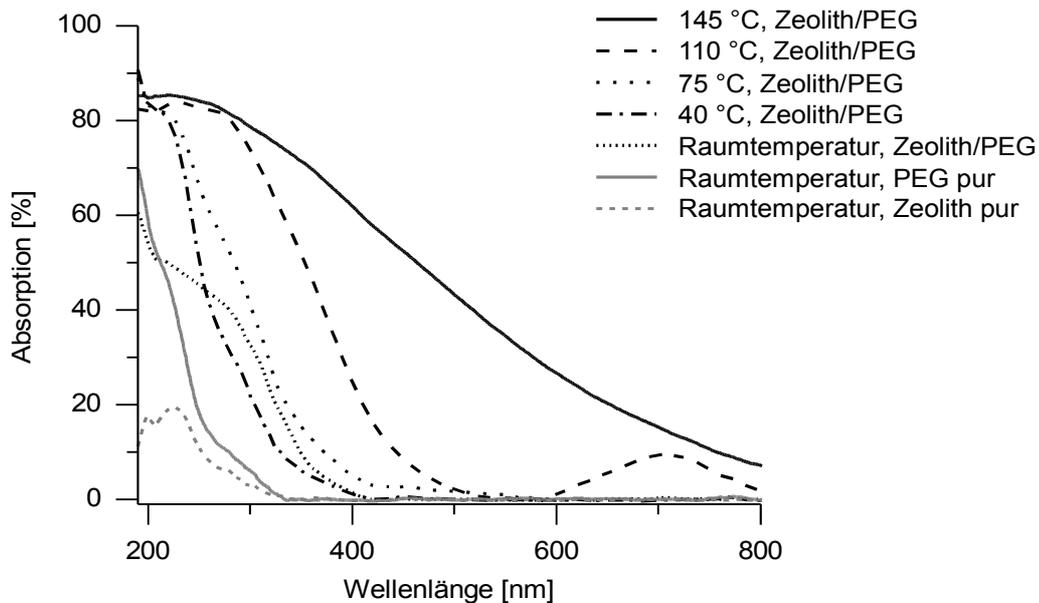


Abbildung 33: UV/Vis-Spektren von Pulverproben aus PEG 8000 und Zeolith Y CBV 780 (32 Gew.-% Zeolith) nach 16 h Erhitzen bei verschiedenen Temperaturen.

Unter 75 °C unterscheiden sich die erhaltenen Spektren nur geringfügig. Bei höheren Temperaturen kommt es zu intensiven Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Erwartungen aus der Literatur. In [170] wurde die Dehydrierung von Isopropanol über Zeolith Y untersucht und ein annähernd parabelförmiger Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur festgestellt. Dabei wurde für Werte über 80 °C ein starker Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten beobachtet.

Es hat sich herausgestellt, dass die durch Zeolith Y CBV 780 induzierte katalytische Reaktion bei Temperaturen bis 75 °C ebenfalls nur vergleichsweise langsam abläuft. Da Vorversuche gezeigt hatten, dass das verwendete Modellsystem wesentlich empfindlicher ist als das in den Kompositschichten eingesetzte System aus Zeolith Y CBV 780 und Isopropanol, kann für letztgenanntes davon ausgegangen werden, dass Effekte der untersuchten Reaktion im genannten Temperaturbereich vernachlässigt werden können.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich verschiedener Zeolithtypen in Abbildung 34 deutet darauf hin, dass das Ausmaß der Färbung nicht allein vom Al_2O_3 -Anteil abhängt (vgl. Tabelle 11). Diese Annahme wird auch durch die Verfärbung einer Probe mit Al-freiem Zeolith, Silicalit-1, untermauert (vgl. in Abbildung 35). Resultate aus der Literatur [164, 172] ließen vermuten, dass das Ausmaß der Reaktion mit den organischen Komponenten vom Al-Gehalt abhängt. Die hier erhaltenen Beobachtungen legen jedoch nahe, dass für die untersuchten Systeme weitere Effekte von Bedeutung sind. In Betracht kommen die Größe der zur Verfügung stehenden Zeolithoberfläche und das darauf vorherrschende Benetzungsvermögen durch das Polymer.

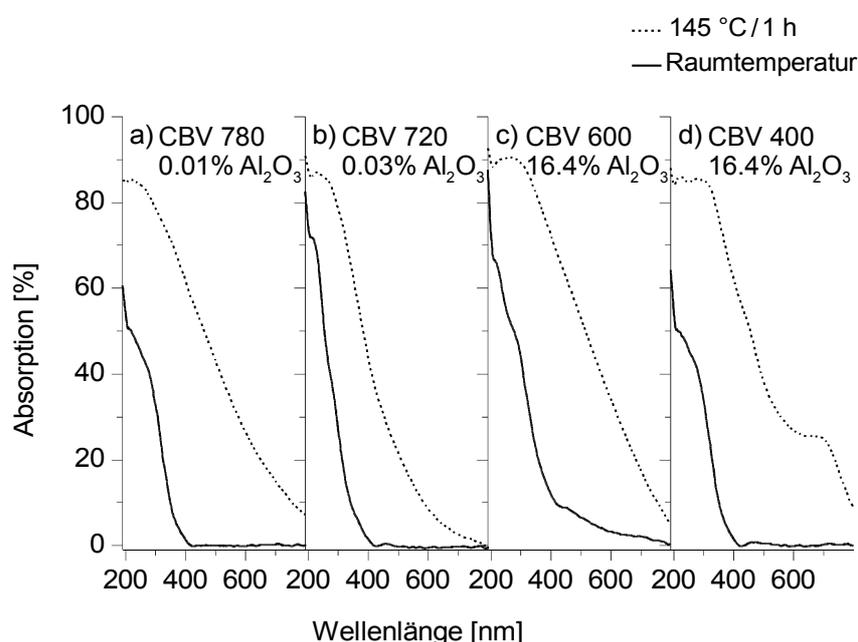


Abbildung 34: UV/Vis-Spektren von Pulverproben aus PEG 800 und verschiedenen Zeolithen ohne Behandlung bzw. nach 1 h/ 145 °C, die angegebenen Al_2O_3 Gehalte sind in Mol % in Bezug auf die Gesamtstoffmenge an $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ angegeben. Die Eigenschaften der eingesetzten Zeolithe sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Herstellerangaben zur Zusammensetzung der in Abbildung 34 erwähnten Zeolithe.

Zeolith Y CBV	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O [Gew.-%]	Spez. Oberfläche [m^2/g]
400 (H-Form)	5,1	2,80	730
600 (H-Form)	5,1	0,20	660
720 (H-Form)	30	0,03	780
780 (H-Form)	80	0,03	780

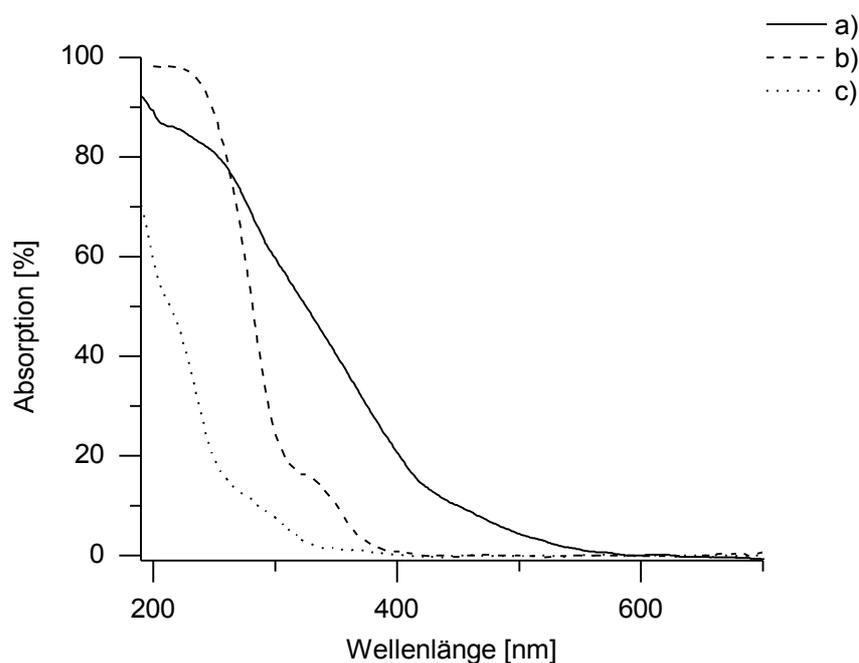


Abbildung 35: UV/Vis-Spektren: a) PEI 8000 mit 32 Gew.-% Silicalit-1 nach 1 h bei 145 °C, b) Silicalit-1, c) PEI 8000.

2.2.4 Verbessertes Messverfahren

Als Konsequenz aus den genannten Beobachtungen wurde die Ausheiztemperatur für alle weiteren Sorptionsmessungen auf 75 °C gesetzt. Der Vergleich der UV-Spektren von Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol nach Erhitzen unter herkömmlichen Ausheizbedingungen bei 110 °C mit denen bei 75 °C ist in Abbildung 36 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die ursprünglich eingesetzten Parameter zu einer deutlichen Verfärbung führen. Diese ist, wie in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 gezeigt, auf die Entstehung von Ablagerungen zurückzuführen, die die erreichbare Porenoberfläche herabsetzen. Bei 75 °C ist dieser Effekt jedoch nur sehr schwach ausgeprägt.

Andererseits geht das Ausheizen bei 75 °C mit dem Effekt einher, dass eine vollständige Desorption von Isopropanol aus dem Zeolith nicht mehr möglich ist. Dies zeigen die bei verschiedenen Druckverhältnissen durchgeführten Desorptionsversuche, deren Resultate in Abbildung 37 zusammengefasst sind. Die Druckabhängigkeit des Desorptionsvermögens kann ferner dazu führen, dass dessen Ausmaß vom verwendeten Gerät abhängt.

2 Ergebnisse und Diskussion

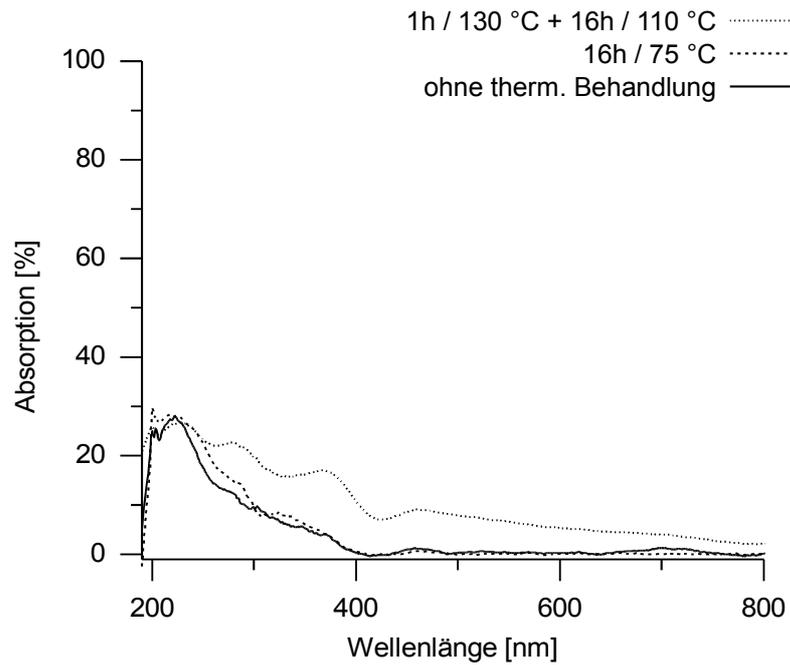


Abbildung 36: UV/Vis-Spektren von Zeolith Y CBV 780 gefüllt mit Isopropanol: a) ohne thermische Behandlung, b) 16 h bei 75 °C, c) thermische Behandlung: 1 h bei 130 °C dann 16 h bei 110 °C.

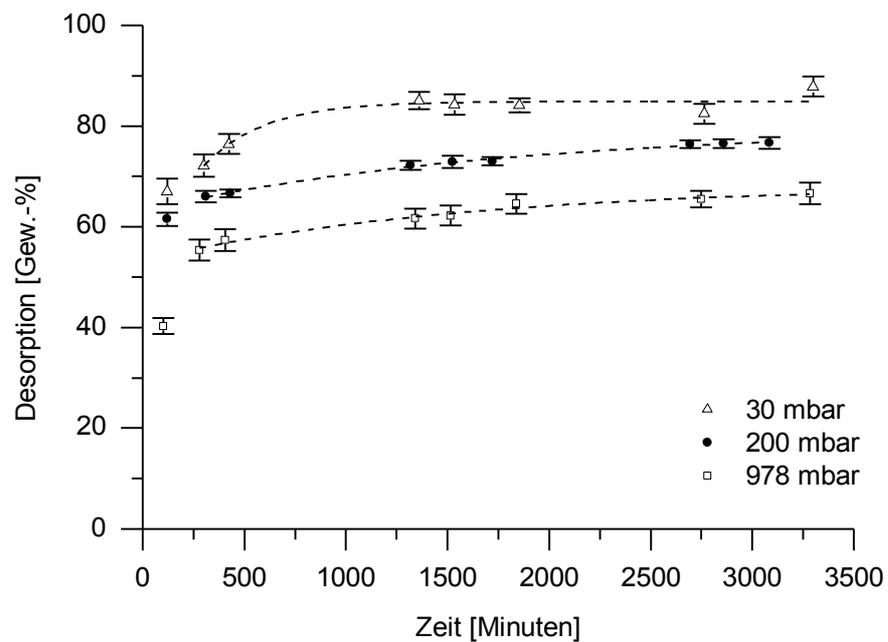


Abbildung 37: Desorption von Isopropanol aus Zeolith Y CBV 780 bei 75 °C.

2 Ergebnisse und Diskussion

Um aus Adsorptionsmessungen dennoch aussagekräftige Resultate zu erhalten, wurden die gemessenen Isothermen in den folgenden Kapiteln jeweils in Vergleich zu einem Standard angegeben, der am selben Gerät untersucht worden war. Als solcher Standard kam Zeolith Y CBV 780 mit darin adsorbiertem Isopropanol zum Einsatz. Dessen Isothermen repräsentieren das anvisierte Adsorptionsvermögen bei voller Zeolithporenerreichbarkeit in den Kompositen, sofern man deren Messwerte auf den enthaltenen Zeolithanteil normiert. Außerdem repräsentiert das genannte Material auch in seiner Zusammensetzung die Zeolithphase, wie sie in die Komposite eingearbeitet wird.

Die Abbildungen 38 und 39 zeigen, dass mit der beschriebenen Methode sowohl für Schicht- als auch für Pulverproben reproduzierbare Isothermen erhalten werden. Außerdem verdeutlichen die identischen Resultate beider Probenarten, dass beim Ablösen der Kompositschicht von Glassubstraten keine zusätzlichen offenen Poren erzeugt werden.

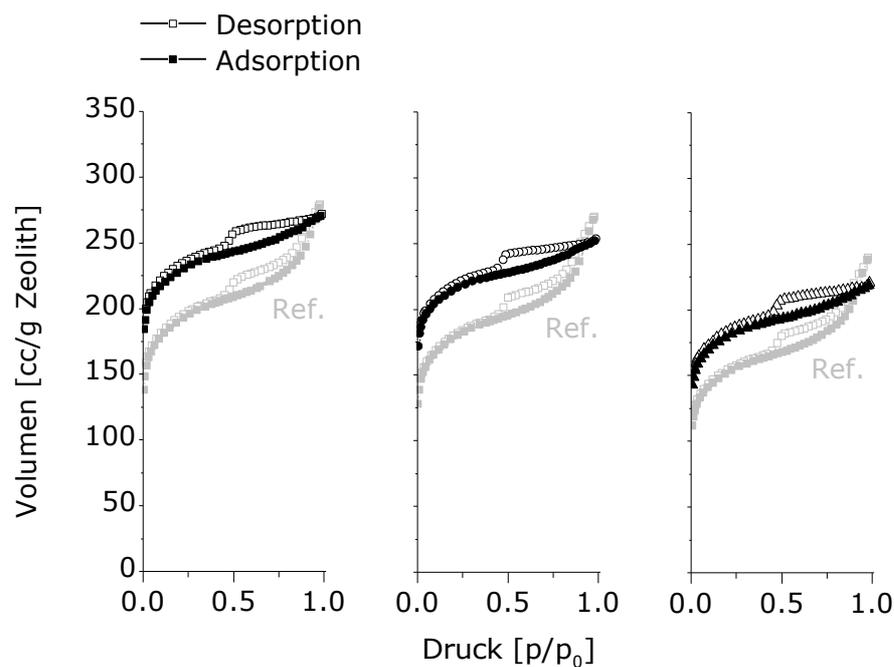


Abbildung 38: Stickstoffsorptionsisothermen von Kompositschichten aus HPS2c-Sol mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 auf Folie: drei separat hergestellte Proben.

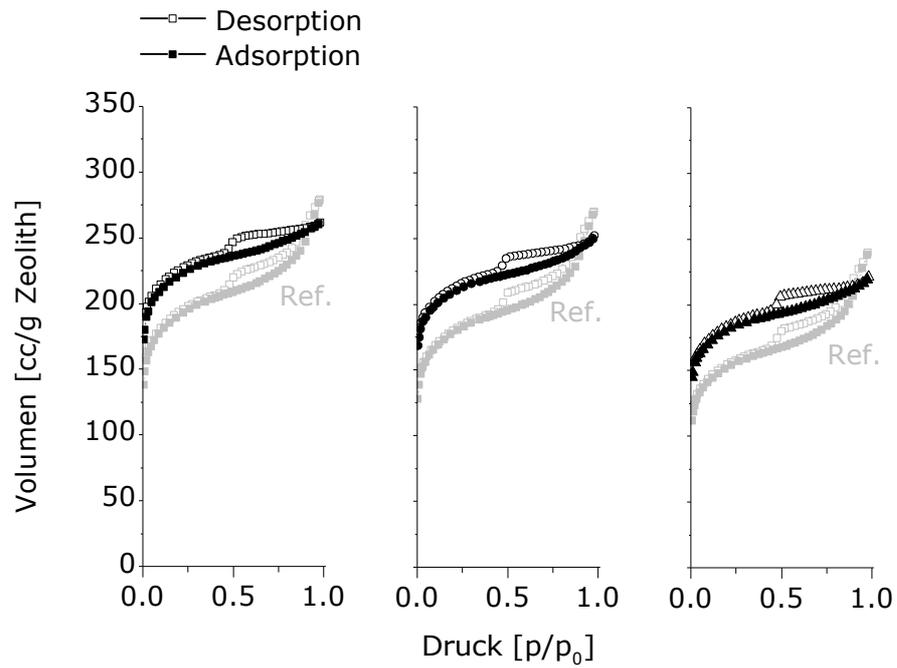


Abbildung 39: Stickstoffsorptionsisothermen von Kompositschichten aus HPS2c-Sol mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: von Glassubstrat abgelöst, als Pulver gemessen: Drei Proben, die separat hergestellt wurden.

2.3 Kompositschichten aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780

2.3.1 Basissystem

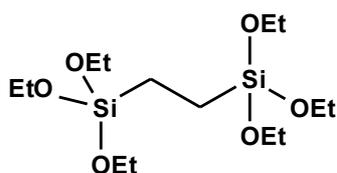
In Kapitel 2.1.3.4 konnten Kompositschichten mit guter Porenerreichbarkeit und den angestrebten physikalischen Eigenschaften Wischfestigkeit, Herstellbarkeit auf flexiblem Foliensubstrat und kein Abplatzen beim Biegen des Substrates erhalten werden. Die Versuchsreihe im darauf folgenden Kapitel 2.2.4 führte zur Entwicklung einer genaueren Messmethode für die relative Stickstoffadsorption der Komposite in Relation zum freien Zeolithpulver.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden vertiefende Untersuchungen der erhaltenen Kompositschichten in Bezug auf die Struktur, die Wischfestigkeit und die Abhängigkeit der Stickstoffadsorptionskapazität von den Herstellungsbedingungen bzw. der Materialzusammensetzung durchgeführt. Ziel war es, ein tieferes Verständnis von der Struktur und von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erreichen. Eine weitere Absicht bestand darin, die Eignung für potentielle Anwendungsgebiete zu testen. In diesem Zusammenhang wurden die Adsorption von Schadstoffen und die Verwendung als Substrat für katalytisch aktive Partikel untersucht.

Als Basissystem diente die in Kapitel 2.2.2 erläuterte Beschichtung, deren Zusammensetzung und Herstellungsparameter entsprechend den Erkenntnissen aus Kapitel 2.1.3.4 gewählt wurden (vgl. Tabelle 12). Das betreffende Material zeigte eine gute Zeolithporenerreichbarkeit (vgl. Abbildung 38 und 39) und die geforderten physikalischen Eigenschaften. Abbildung 40 zeigt die entsprechende Probe.

Tabelle 12: Herstellungsparameter des Sols für das Basissystem von Kapitel 2.3 (HPS2c).

Monomer	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Alkohol	Temperatur	Zeit
Bis(triethoxysilyl)ethan:	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h



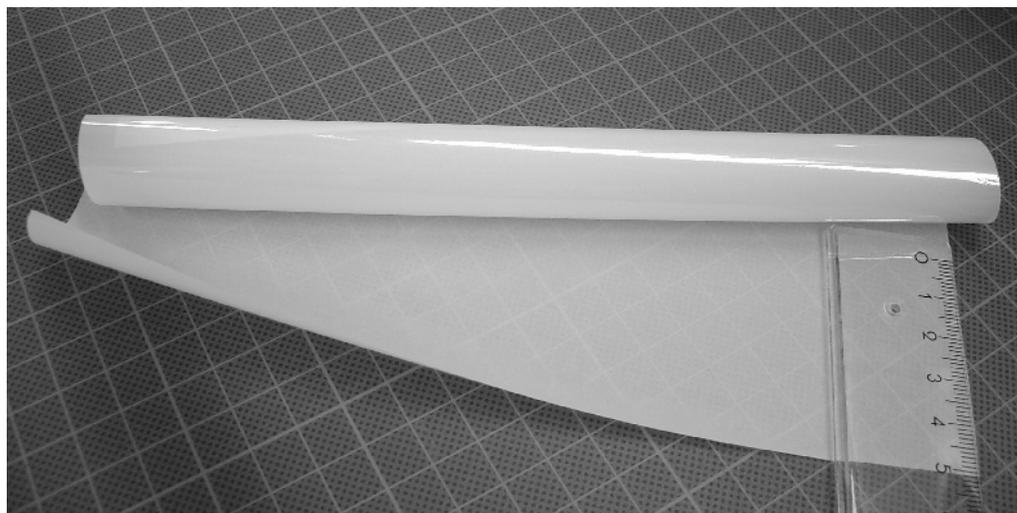


Abbildung 40: Kompositschicht aus HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 auf PET/SiO₂-Folie.

Zunächst erfolgte eine Untersuchung der Eigenschaften des Sols und der Gefüge- und Porenstruktur der Kompositschicht. Anschließend wurde der Einfluss der Herstellungsparameter auf die Stickstoffadsorptionskapazität und die Wischfestigkeit analysiert (vgl. Kapitel 2.3.2).

2.3.1.1 Charakterisierung des HPS2c-Sols

Zum besseren Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des neuen Basissystems wurde zunächst die Struktur des aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellten Sols (HPS2c, vgl. Tabelle 12) untersucht. Von vorrangigem Interesse war dabei die Frage, ob Si-OH Gruppen vorliegen. Solche hätten generell die Möglichkeit, mit Si-OH Gruppen auf Zeolithoberflächen durch Kondensationsreaktionen chemische Bindungen aufzubauen.

Die bei der Hydrolyse und Kondensation gemessenen Ramanspektren sind in Abbildung 41 dargestellt. Die Zuordnungen der wichtigsten Signale sind in Tabelle 13 aufgelistet.

2 Ergebnisse und Diskussion

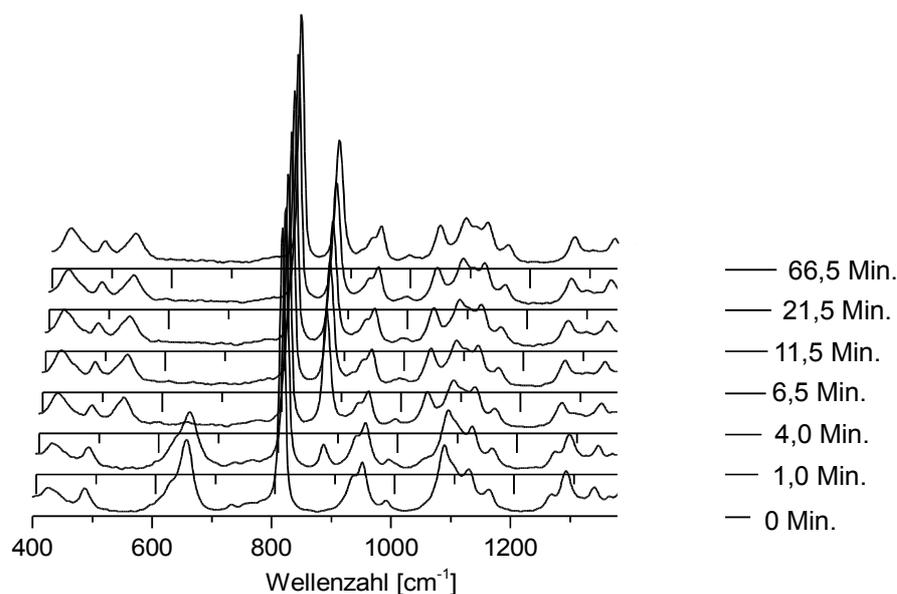


Abbildung 41: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2c-Sols: Angegeben ist die Zeitspanne zwischen Beginn der H₂O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten]; Ende der H₂O/HCl-Zugabe nach 6,5 Minuten.

Tabelle 13: Ausgewählte Banden aus Abbildung 41 und deren Zuordnung:

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Atomgruppe	Schwingung	Zugeordnetes Molekül	Quelle
475-600	CSiO ₃	symmetrische Streckschwingung	Oligomere, Polymere	[173]
633	CSiO ₃	symmetrische Streckschwingung	Monomer: Alkyltrialkoxysilan	[173]
820	C-C-O	symmetrische Streckschwingung	Isopropanol	[174, 175]
880	C-C-O	symmetrische Streckschwingung	Ethanol	[173]
1090	C-C-O	asymmetrische Streckschwingung	Ethanol und Si(OEt) ₃	[173]
1293	CH ₂	Torsionsschwingung	Si-O-Et	[173]

Die Spektren veränderten sich bis 4 Minuten nach Beginn der HCl/H₂O-Zugabe: Bei 880 cm⁻¹ bildete sich ein Signal heraus, das dem bei der Hydrolyse freigesetzten Ethanol zugeordnet werden konnte. Der für das Alkyltrialkoxysilan (Monomer) charakteristische Peak bei 660 cm⁻¹ ist nach 4 Minuten nicht mehr vorhanden, wohingegen sich bei ca. 530 cm⁻¹ ein Signal ausbildet, das durch das entstehende Polymer hervorgerufen wird.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Vergleich mit entsprechenden Banden, die in der Literatur [173] bei der Hydrolyse und Kondensation von Vinyltriethoxysilan beobachtet wurden, lässt auf ein Polymer mit hohem Kondensationsgrad schließen. Das für die CH_2 -Torsionsschwingung in Ethoxysilylgruppen typische Signal bei 1293 cm^{-1} nimmt ebenfalls innerhalb der ersten vier Minuten deutlich ab.

Zusammenfassend kann aus den Spektren geschlossen werden, dass die Hydrolyse nach 4 Minuten bereits abgeschlossen ist. Die ab diesem Zeitpunkt konstant bleibende Form des Signals bei 530 cm^{-1} zeigt, dass sich der Kondensationsgrad ebenfalls nicht mehr signifikant ändert.

Das IR Spektrum des Hybridpolymer-Sols und deren Gegenüberstellung mit dem des Monomers und denen der im Sol vorliegenden Alkohole (vgl. Abbildung 42) zeigt, dass im Sol Si-OH Gruppen vorhanden sind. Der Vergleich erlaubt es, die Bande bei 900 cm^{-1} der symmetrischen Si-O Streckschwingung in Si-OH zuzuordnen. Die Lage liegt im Bereich der in der Literatur angegebenen Wellenzahlen [176, 177]. Die im Spektrum des Sols vorhandene breite Bande um 1000 cm^{-1} kann der symmetrischen Streckschwingung von Si-O in Si-O-Si Strukturelementen des Polymernetzwerks zugeordnet werden [176].

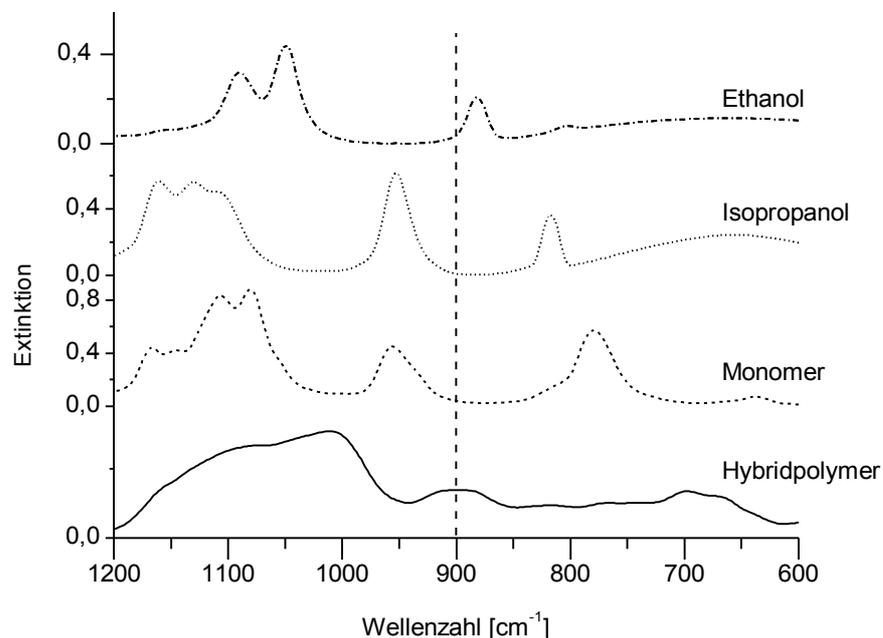


Abbildung 42: IR-Spektren des Hybridpolymer-Sols HPS2c, des Monomers 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethan sowie der im Sol vorhandenen Alkohole.

In Abbildung 43 ist das gesamte IR-Spektrum des HPS2c Sols und dessen Veränderung bei der thermischen Aushärtung dargestellt. Das Spektrum entspricht denen, die in der Literatur an ähnli-

chen, ebenfalls aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellten Solen, gemessen wurden [178, 176, 179].

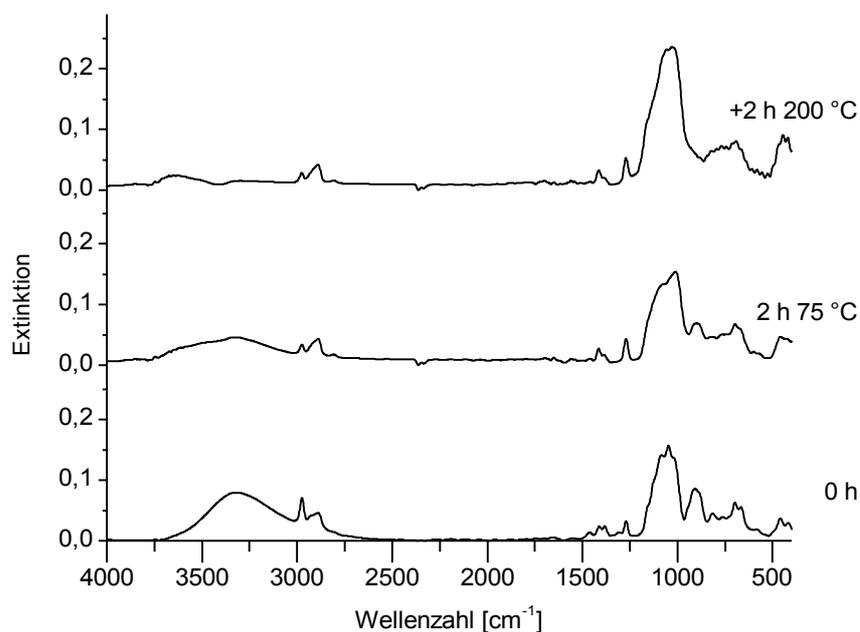


Abbildung 43: IR-Spektren des HPS2c-Sols: vor und nach der thermischen Härtung. Angegeben ist die Zeit und die Temperatur bei der thermischen Härtung.

Außer den im vorherigen Absatz diskutierten Schwingungen sind weitere charakteristische Banden erkennbar: Das Signal um 2975 cm^{-1} kann der asymmetrischen Streckschwingung von Methylgruppen zugeordnet werden [180]. Bei 2890 cm^{-1} ist eine Überlagerung der asymmetrischen Streckschwingung von CH_2 mit den symmetrischen Streckschwingungen von CH_3 und CH_2 zu beobachten [180]. Die Bande bei 1270 cm^{-1} ist für die symmetrische Biegeschwingung in Si-C charakteristisch [178]. Außerdem kann man bei 3320 cm^{-1} die H-O Streckschwingung aus den Alkoholen, H_2O und Si-OH erkennen [176, 177].

Mit der thermischen Härtung nimmt die Si-OH Bande bei 900 cm^{-1} an Intensität ab. Nach 2 Stunden bei 75 °C ist noch ein schwaches Signal vorhanden. Nach weiteren 2 Stunden bei 200 °C ist kein Peak mehr zu erkennen. Dies belegt, dass bei der Härtung des Solen weitere Kondensationsreaktionen zwischen Si-OH Gruppen stattfinden. Die Abnahme der breiten Bande bei 3320 cm^{-1} ist auf das Abdampfen der Alkohole und des H_2O zurückzuführen. Die Lage des Peaks bei 3630 cm^{-1} nach dem Erhitzen auf 200 °C deutet auf Si-OH Gruppen ohne Wasserstoffbrücken hin [177].

2 Ergebnisse und Diskussion

Um den Hydrolyse- und Kondensationsgrad bestimmen zu können, wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt. Das ^1H NMR-Spektrum des Sols (vgl. Abbildung 44) wurde bei 400 MHz in Aceton- d_6 mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen und lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: 4,85 ppm (S, **H-O** aus Lösemittel), 3,89 ppm-3,99 ppm (Hept, **C-H** aus Isopropanol), 3,58 ppm-3,63 ppm (Q, **CH₂** aus Ethanol), 1,16 ppm (M, **CH₃** aus Isopropanol und Ethanol), 0,65 ppm-0,95 ppm (M, **Si-CH₂-CH₂-Si**), schwach: 3,75 ppm-3,87 ppm (M, **CH₂** der Ethoxygruppen, Satelliten der Isopropanol **CH** und Ethanol **CH₂** Signale).

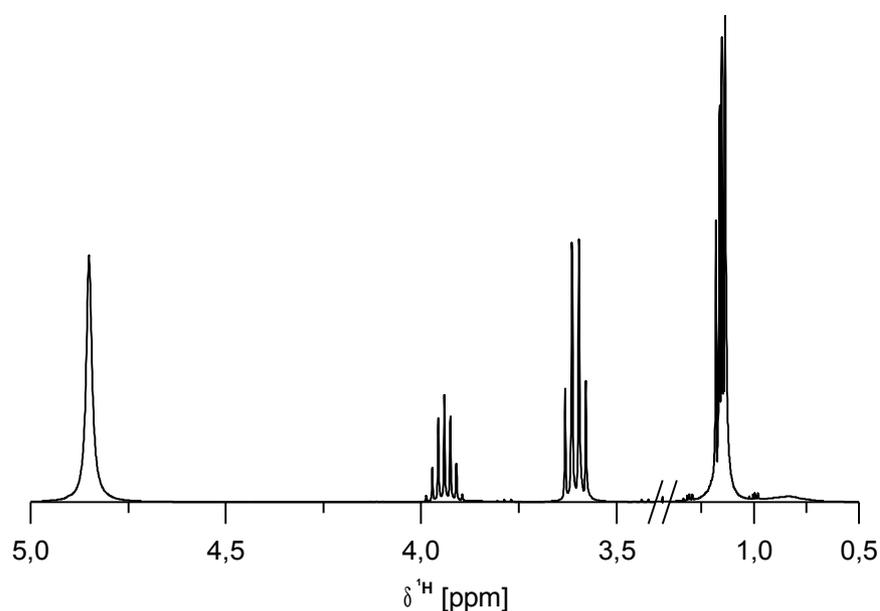


Abbildung 44: ^1H NMR des HPS2c-Sols.

Das Resultat entspricht den Erwartungen aus Literaturspektren für den Fall, dass die Hydrolyse nahezu vollständig verlaufen ist [181, 182]. Das breite Signal der **Si-CH₂-CH₂-Si** Gruppe wurde in der Literatur als Multiplett aus überlagernden Signalen bei 0,81 ppm und 0,70 ppm interpretiert [181]. Ferner wurde die Verschiebung zum entsprechenden Signal im Monomer bei 0,6 ppm [181] als Indiz für das Vorliegen hoch vernetzter Spezies angesehen [181, 182]. Darüber hinaus zeigt sich in der Breite der Bande auch die uneinheitliche Umgebung der **Si-CH₂-CH₂-Si** im Polymer. Ein analoges Phänomen wurde in der Literatur bei der Kondensationsreaktion von Vinyltrimethoxysilan beobachtet [183].

2 Ergebnisse und Diskussion

Das hier erhaltene Spektrum zeigt außerdem, dass eine Veresterung mit Isopropanol vernachlässigt werden kann. Sollte diese Reaktion stattfinden, hätte bei ca. 4,18 ppm ein signifikantes Signal der C-H Protonen der Isopropoxygruppen erkennbar sein müssen.

Da die Peaks des CH₂ in den Ethoxygruppen nicht gesondert ausgewertet werden konnten, wurde der Hydrolysegrad aus dem Isopropanol/Ethanol Verhältnis bestimmt. In Kombination mit dem per Karl-Fischer-Titration ermittelten Wassergehalt konnten die Hydrolyse- und Kondensationsgrade bestimmt werden. Da, wie im letzten Absatz erläutert, keine Reaktion zwischen Isopropanol und dem Polymer zu beobachten war, lassen sich daraus die molaren Verhältnisse der funktionellen Gruppen am Si-Atom im Sol errechnen. Die Resultate sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Relative Mengen hydrolysierter bzw. kondensierter Si-O-X Bindungen im HPS2c-Sol aus ¹H NMR-Daten (Ethanol/Isopropanol-Verhältnis) und Resultaten der H₂O-Gehaltsbestimmung nach Karl-Fischer.

Gruppe	Si-OEt	Si-OH	Si-O-[Si]
Anteil [%]	1,1 ± 0,3	10,3 ± 1,3	88,5 ± 1,6

Die erhaltenen Werte bestätigen den hohen Hydrolysegrad und das Vorhandensein von SiOH-Gruppen, was bereits aus schwingungsspektroskopischen Untersuchungen abgeleitet wurde.

Zur weiteren Charakterisierung wurde von dem HPS2c-Sol ein ²⁹Si NMR-Spektrum aufgenommen, das in Abbildung 45a dargestellt ist. Es zeigt drei Signale bei -47 ppm, -52 ppm und -55 ppm und ähnelt entsprechenden aus der Literatur bekannten Spektren, die bei der Hydrolyse, Kondensation und Alterung von Bis(triethoxysilyl)ethan aufgenommen wurden [179, 184]. Die Breite der Banden wurde mit dem Vorliegen von uneinheitlichen Umgebungen der Siliziumatome erklärt.

Wenn man die Signale aus dem hier erhaltenen Spektrum wie in Tabelle 15 unterschiedlichen Si-O-Si-Struktureinheiten (T¹, T² und T³) zuordnet, stimmt der daraus ermittelte Kondensationsgrad von 86 % im Rahmen der Messgenauigkeit annähernd mit den Werten aus Tabelle 14 überein. Dies zeigt, dass die entsprechenden Zuordnungen in Tabelle 15 gerechtfertigt sind. Damit konnte auch die statistische chemische Umgebung der Si-Atome im HPS2c-Sol in Bezug auf das Verhältnis von T¹, T² und T³-Struktureinheiten aufgeklärt werden. Dieses wurde in entsprechenden Studien an ähnlichen Materialien in der Literatur bisher nicht untersucht [179, 184].

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 15: Zuordnung und Integration der Signale aus Abbildung 45a: Der resultierende Kondensationsgrad liegt bei 86 %; X: OEt oder OH, -O[Si]: Si-O-Si Bindung.

Chem. Verschiebung	-47 ppm	-52 ppm	-55 ppm
Zuordnung	T ¹ : -Si(X) ₂ (-O[Si])	T ² : -Si(X) _i (-O[Si]) ₂	T ³ : -Si(-O[Si]) ₃
Rel. Intensität	9 %	23 %	68 %

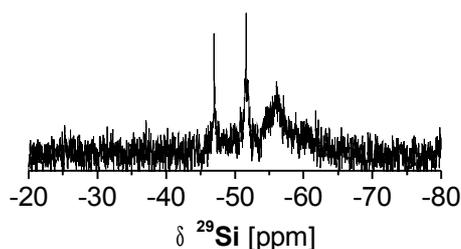


Abbildung 45a: ²⁹Si NMR des HPS2c-Sols.

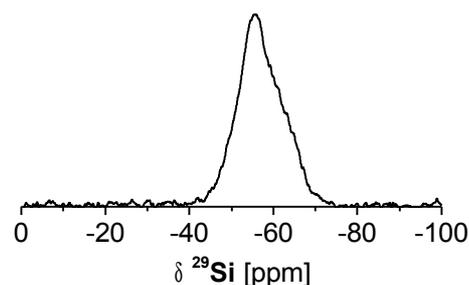


Abbildung 45b: ²⁹Si MAS-NMR des gehärteten HPS2c-Sols.

In [126] sind folgende Bereiche als typische chemische Verschiebungen angegeben: T⁰: -41 bis -43 ppm, T¹: -48 bis -52 ppm, T²: -54 bis -61 ppm und T³: -64 bis -69 ppm. Als mögliche Erklärung für die Abweichung der hier beobachteten Signale kommen Ringspannungen in Betracht. Diese können zu einer Tieffeldverschiebung führen [185, 186, 187, 188]. Aufgrund des hohen Kondensationsgrades und des hohen Anteils an T³ Gruppen ist anzunehmen, dass im HPS2c-Polymer gespannte Strukturen vorliegen. Das diskutierte Phänomen würde auch erklären, warum die Abweichung bei T¹ nur sehr geringfügig und bei T³ stärker ausgeprägt ist als bei T².

In Abbildung 45b ist das ²⁹Si MAS-Spektrum einer Pulverprobe des gehärteten HPS2c-Hybridpolymers dargestellt. Es zeigt ein breites Signal, das sich über den chemischen Verschiebungsbereich erstreckt, der auch im Flüssigphasenspektrum des Sols (vgl. Abbildung 45a) beobachtet wurde. Die Breite des Peaks verdeutlicht die ungleichmäßige Umgebung der einzelnen Siliziumatome im Polymer. Dies weist auf eine hochgradig ungeordnete Struktur hin. Im Vergleich zum Flüssigphasenspektrum in Abbildung 45a sind keine separaten Peaks für T¹ oder T² Gruppen mehr erkennbar, was wahrscheinlich auf bereits bei der Diskussion der IR-Spektren festgestellte Kondensationsreaktionen bei der Härtung zurückzuführen ist.

Eine weitere auffällige Eigenschaft des hergestellten Sols zeigt die Betrachtung des Feststoffgehalts. Dieser ist höher, als beim Verdampfen sämtlicher flüchtiger Bestandteile zu erwarten wäre.

Tabelle 16 zeigt ferner, dass dieses Phänomen bei allen in Kapitel 2.2.2 bis 2.4 eingesetzten Bindemitteln in ähnlichem Ausmaß festzustellen ist.

Die Beobachtung legt nahe, dass sich im Material Einschlussverbindungen aus Lösemittelmolekülen oder daraus gebildeten Produkten befinden. Für diese These sprechen auch die IR-Spektren in Abbildung 43. Auch nach der thermischen Behandlung ist eine deutliche Bande bei 2975 cm^{-1} erkennbar. Diese wird durch die asymmetrische Streckschwingung von CH_3 hervorgerufen [180]. Im Polymer kann CH_3 nur in Form von Si-OEt Gruppen vorliegen. NMR und Karl-Fischer-Messungen zeigten jedoch, dass im Polymer nur eine sehr geringe Menge solcher Funktionalitäten vorlagen (vgl. Tabelle 14). Folglich muss das Signal von anderen Verbindungen hervorgerufen werden.

Noch deutlicher lässt sich das Phänomen am Beispiel von HPS2h erkennen. Die Analyse der Polymerstruktur zeigte keine Si-OEt Gruppen (vgl. Tabelle 21 auf Seite 119). Dennoch ist die Bande bei etwa 2975 cm^{-1} im IR deutlich erkennbar (vgl. Abbildung 46).

Der oben diskutierte Effekt liefert eine Erklärungsmöglichkeit für das Resultat des Versuchs in Kapitel 2.1.3.1 auf Seite 46. Darin war es nicht gelungen, polymere Templatmoleküle aus einer Hybridpolymerschicht per Extraktion zu entfernen. Dementsprechend ist anzunehmen, dass diese Moleküle in vergleichbaren Einschlussverbindungen und nicht als durchgängige Phase vorlagen.

Fazit

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen des HPS2c-Sols haben einen hohen Hydrolyse- und Kondensationsgrad ergeben und konnten bestätigen, dass das Sol über Si-OH Gruppen verfügt, die erst beim thermischen Aushärten Kondensationsreaktionen eingehen.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 16: Feststoffgehalt der Sole aus den Kapiteln 2.2.2 bis 2.4 nach Trocknung zur Gewichtskonstanz bei 75 °C. Zum Vergleich wurden die theoretischen Werte für die Fälle berechnet, dass nur Hybridpolymer im Feststoff vorhanden ist. Dabei wurde zwischen vollständiger Hydrolyse- und Kondensation und dem Hydrolyse- und Kondensationsgrad unterschieden, der für das Sol ermittelt wurde (vgl. Tabelle 14).

Name	Monomer(e)	Si-OH H ₂ O/	Si-OH HCl/	Si-OH R-OH/	Alkohol	Temperatur	Zeit	Gemessener Feststoffgehalt [Gew.-%]	Feststoffgehalt aus Solzusammensetzung vgl. Tabelle 14 [Gew.-%]	Feststoffgehalt bei vollständiger Kondensation [Gew.-%]
HPS2c	BTSE	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	21,8 ± 0,2	18,2	17,2
HPS2d	BTSE	1,15	0,3*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	21,8 ± 0,1	20,7	17,2
HPS2e	BTSE	1,15	30,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	22,5 ± 0,1	20,0	17,1
HPS2g	BTSE	0,50	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	23,9 ± 0,1	21,7	19,0
HPS2h	BTSE	2,00	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	19,4 ± 0,1	16,3	15,4
HPS8	BTSE: MEMO 3:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	26,7 ± 0,1	21,6	20,9
HPS9	BTSE: MEMO 1:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	31,9 ± 0,1	26,5	25,5
HPS10	BTSE: MEMO 1:3	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	36,9 ± 0,2	32,2	31,4
HPS9 ohne UV	BTSE: MEMO 1:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Iso-propanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h	28,0 ± 0,1	26,5	25,5

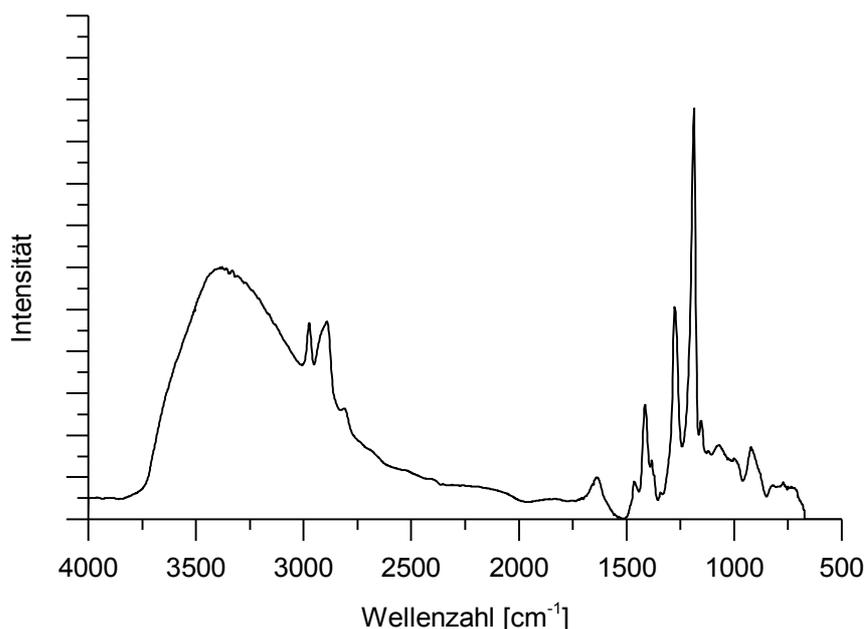


Abbildung 46: IR-Spektrum von HPS2h, per DRIFT-Technik aufgenommen.

2.3.1.2 Gassorption

Nach der Analyse der Struktur des Hybridpolymer-Sols HPS2c wurde die Porenstruktur der daraus hergestellten Kompositschicht mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 (= Basissystem, vgl. Kap. 2.3.1) untersucht. Zu diesem Zweck kamen Gasadsorptionsmessungen zum Einsatz.

Wie in Kapitel 2.2.3 diskutiert, werden alle Sorptionsisothermen im Vergleich zu Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol angegeben. Die absoluten Poreneigenschaften des reinen Zeolith Y CBV 780 wurden in einer separaten Messung ohne Zusatz von Lösemittel untersucht. Die Resultate sind in Tabelle 17 aufgelistet. Da in diesem Fall kein Lösemittel im Zeolith vorhanden war, konnte bei 110 °C ausgeheizt werden, wodurch die erhaltenen Resultate als absolute Werte interpretiert werden können. Sie passen unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit gut zu den Herstellerangaben und Werten aus der Literatur [15]. Entsprechend können sie zur Abschätzung der absoluten Oberflächen der untersuchten Komposite herangezogen werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 17: Daten aus Stickstoffsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 780 ohne Lösemittel. Das Ausgasen wurde bei 110 °C durchgeführt.

BET-Oberfläche	Bestimmtheitsmaß des BET Plots	t-Plot-Mikroporenoberfläche	t-Plot-Mikroporenvolumen
802 m ² /g	0,999989	703 m ² /g	0,303 cc/g

In Abbildung 47 sind die Stickstoffsorptionsisothermen der Kompositschicht, des Zeolithen und des Hybridpolymers gegenübergestellt. Die Isothermen des Zeolithen entsprechen dem IUPAC-Typ 1 [144], der typisch für mikroporöse Materialien ist. Außerdem weisen die Kurven eine Hysterese bei mittleren Drücken auf.

Die Hysteresekurve verläuft gemäß des IUPAC-Typs H4 [144] und ist charakteristisch für das Vorliegen von Schlitzporen. Der abrupte Abfall der Desorptionsisotherme weist auf flaschenhalsartige Poren hin. Ausführliche Studien aus der Literatur haben über den Vergleich von Proben vor und nach der Dealuminierung gezeigt, dass die schlitzförmigen und die flaschenhalsartigen Poren durch den Dealuminierungsprozess hervorgerufen werden [15]. Dabei wurde beobachtet, dass sich Kavitäten in der Größenordnung von Mesoporen bilden, die zum Teil nur über Mikroporen mit der äußeren Oberfläche verbunden sind [14, 15]. Letztgenannte stellen daher Flaschenhalsporen dar.

Die auf den Zeolithanteil normierten Isothermen der Schichtprobe des Kompositmaterials in Abbildung 47 ähneln denen des Zeolithen. Bis zum mittleren Druckbereich verlaufen sie nahezu parallel zu diesen, sind dabei aber zu etwas höheren Volumina verschoben. Bei hohen Partialdrücken hingegen ist die Adsorptionskapazität der Kompositschicht geringer.

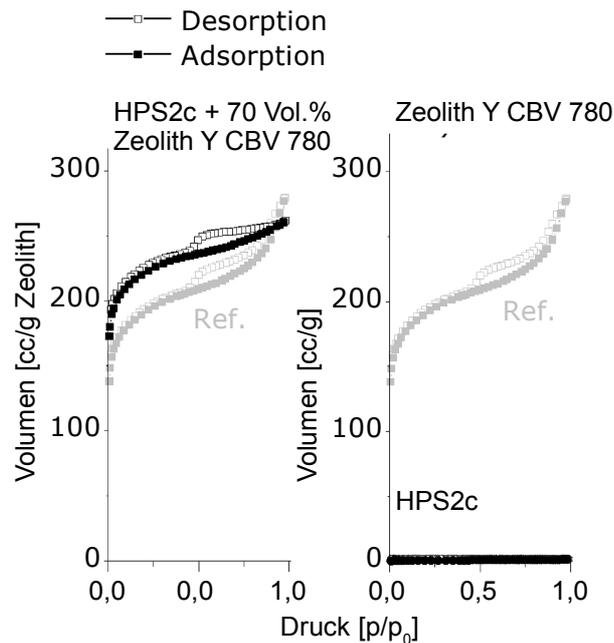


Abbildung 47: Stickstoffsorptionsisothermen: Kompositschicht (Substrat PET/SiO₂-Folie) aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol als Referenzprobe (links); Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol als Referenzprobe und Schichtprobe des HPS2c Hybridpolymers (rechts)

Auffällig ist außerdem, dass die Schichtprobe des reinen Hybridpolymers keine signifikante Stickstoffadsorption aufweist. Entsprechend sind im Komposit folgende Arten von Poren vorstellbar:

Zum einen können die Zeolithporen offen oder durch Bedeckung mit Bindemittel geschlossen sein. Des Weiteren ist es denkbar, dass durch unvollständiges Auffüllen von Partikelzwischenräumen oder durch Freiräume an der Zeolith-Bindemittel-Grenzphase zusätzliche Poren gebildet werden. Letztgenannte können auch dadurch entstehen, dass sich das Hybridpolymer aufgrund seiner Form nicht ohne Ausbildung von Freiräumen an die Zeolithoberfläche anlagern kann.

Bei ausreichendem Schwellvermögen des Hybridpolymers ist es ferner denkbar, dass geschlossene Zeolithporen im Verlauf der Gasadsorptionsmessung durch die Strukturänderung des Bindemittels erreichbar werden (vgl. Kap. 2.1.3.3.1). Solche Poren sollten zu einer deutlichen Niederdruckhysterese führen.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der Verlauf der Sorptionsisothermen der Schichtprobe des Komposits in Abbildung 47 deutet darauf hin, dass ein Großteil der Zeolithporen erreichbar ist. Das im Vergleich zum Zeolithpulver höhere Adsorptionsvermögen bei geringen Drücken weist auf zusätzliche Mikroporen hin. Die geringere Adsorptionskapazität bei hohen Partialdrücken zeigt, dass Makroporen teilweise mit Bindemittel aufgefüllt wurden.

Zur genaueren Analyse der Poren im Komposit kamen Adsorptionsmessungen mit Argon an Pulverproben zum Einsatz. Dabei wurden auch für sehr geringe Partialdrücke Messwerte aufgenommen, um Aussagen über die Verteilung der Mikroporenradien vornehmen zu können. Die erhaltenen Isothermen sind in Abbildung 48 gezeigt. Die Kurvenverläufe entsprechen denen, die auch für die Stickstoffadsorption in Abbildung 47 beobachtet wurden.

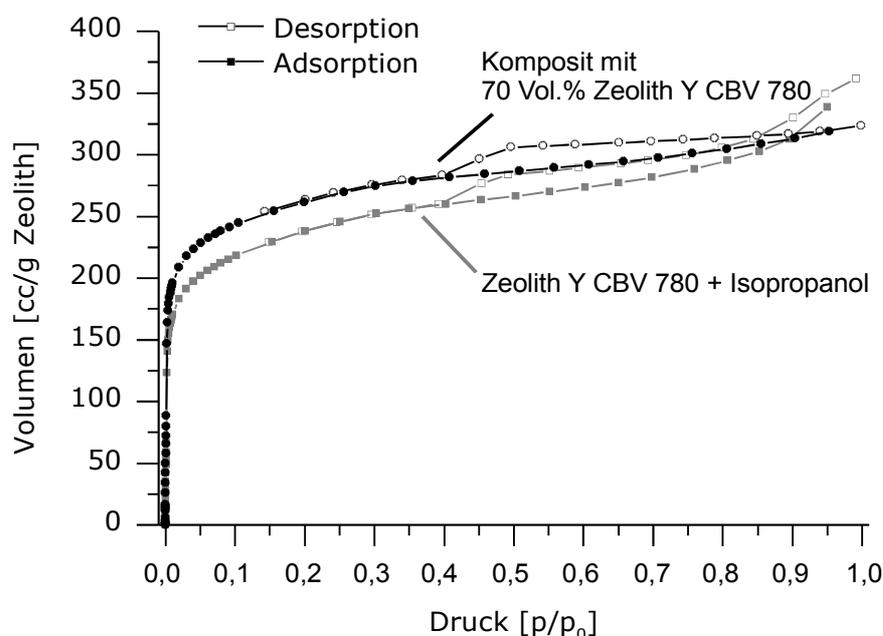


Abbildung 48: Argonsorptionsisothermen: Quadrate: Zeolith Y CBV 780 mit adsorbiertem Isopropanol (Referenzprobe), Kreise: HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Schichten wurden von Glassubstrat entfernt und als Pulverproben gemessen.

Die aus den Argonsorptionsisothermen per NLDFT (vgl. Kapitel 5.1.1.3.3) berechneten Porenradialverteilungen sind in Abbildung 49 und 50 gezeigt. Die Verteilung in Abbildung 49 bestätigt, dass im Komposit Mikroporen vorliegen, die nicht der Zeolithphase zugeordnet werden können. Es ist anzunehmen, dass diese durch unvollständiges Auffüllen von Zeolithpartikelzwi-

schenräumen oder an der Zeolith-Binder-Grenzfläche entstehen. Damit wurde bestätigt, dass im Komposit Mikroporen vorliegen, die nicht direkt von der Zeolithphase hervorgerufen werden.

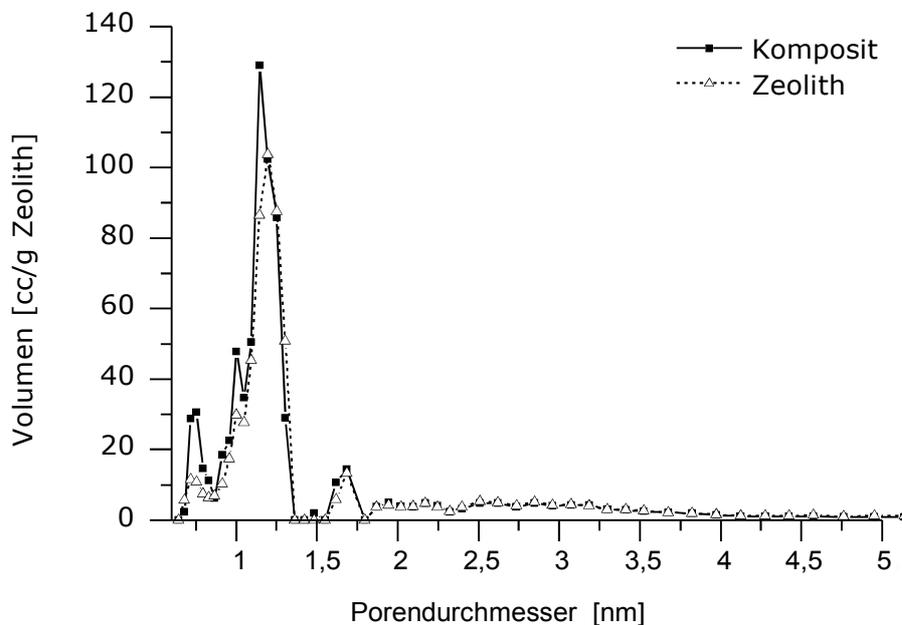


Abbildung 49: Auswertung der Isothermen aus Abbildung 48 nach der NLDFT-Methode für den Größenordnungsbereich der Mikroporen und Mesoporen mit einem Porendurchmesser bis 5 nm. Die Geometrie der Poren wurde als zylindrisch und/oder sphärisch angenommen.

Interessant ist der Bereich für den Porendurchmesser von 1,5 nm bis 4,5 nm. Dort entspricht die auf den Zeolithanteil normierte Kurve des Komposits der des Zeolithen. Die Poren in diesem Größenordnungsbereich wurden durch die Dealuminierung des Zeolithen hervorgerufen [15]. Neuartige Poren, die ausschließlich im Komposit entstehen, sollten eine andere Radienverteilung aufweisen.

Der identische Kurvenverlauf im genannten Bereich zeigt zum einen, dass im Komposit alle Zeolithporen der entsprechenden Größenordnung erreichbar sind. Entsprechend müssen darüber auch die Mikroporen zugänglich sein. Andererseits bedeutet der identische Kurvenverlauf, dass das Hybridpolymer nicht in der Lage ist, in die Poren mit einem Durchmesser kleiner als 5 nm einzudringen. Dementsprechend muss der Partikeldurchmesser im Sol über 5 nm liegen.

Die Porenradienverteilung für den Größenordnungsbereich der Mesoporen mit einem Porendurchmesser ab 5 nm ist in Abbildung 50 dargestellt. Dabei kann es sich zum einen um bei der Dealuminierung entstandene Kavitäten, zum anderen aber auch um Partikelzwischenräume handeln. In den hier untersuchten Proben zeigte sich, dass diese Mesoporen im Komposit in deutlich geringeren Mengen vorhanden sind als im Zeolith. Dies spricht für das Auffüllen größerer Poren durch das Hybridpolymer. Außerdem kann gefolgert werden, dass das Sol zumindest in Teilen aus Partikeln mit einem Durchmesser im Bereich von 5 nm besteht.

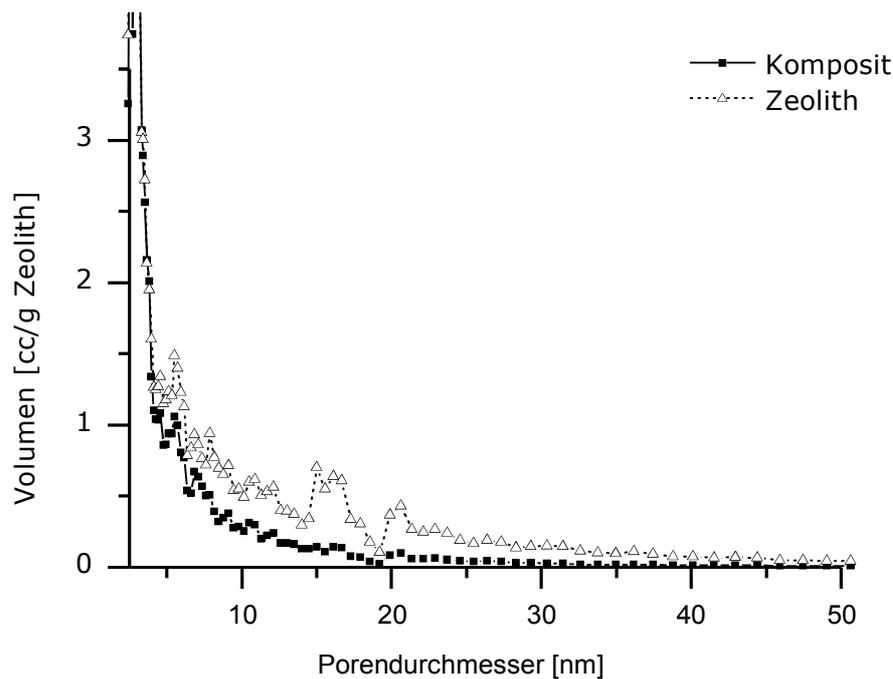


Abbildung 50: Auswertung der Isothermen aus Abbildung 48 nach der NLDFT-Methode für den Größenordnungsbereich der Mesoporen mit einem Porendurchmesser von 5 nm bis 50 nm. Die Geometrie der Poren wurde als zylindrisch und/oder sphärisch angenommen.

Fazit

Zusammenfassend haben die Resultate der oben diskutierten Gassorptionsmessungen gezeigt, dass die Mikroporen des Zeoliths im Basissystem nahezu vollständig erreichbar sind. Außerdem stellte sich heraus, dass im Komposit weitere Mikroporen gebildet werden, und dass das Hybridpolymer in der Lage ist, in Poren mit einem Durchmesser von über 5 nm einzudringen. Entsprechende Poren liegen in der Zeolithphase als Folge der Dealuminierung bzw. in Form von Partikelzwischenräumen vor.

2.3.1.3 REM-Aufnahmen

Das Ziel des nächsten Schrittes war es, die Mikrostruktur und damit die Makroporosität des Basissystems (Kompositschichten aus HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780) zu untersuchen. Dazu wurden REM-Aufnahmen des Schichtquerschnitts angefertigt. Die Schicht wurde für die Präparation zur Stabilisierung mit einem Kleber überzogen. Dieser füllt auch die im Komposit vorhandenen offenen Freiräume. Zum Schneiden der Probe wurde ein Ar-Ionenstrahl eingesetzt. Die erhaltenen REM-Aufnahmen sind in Abbildung 51 und 52 dargestellt.

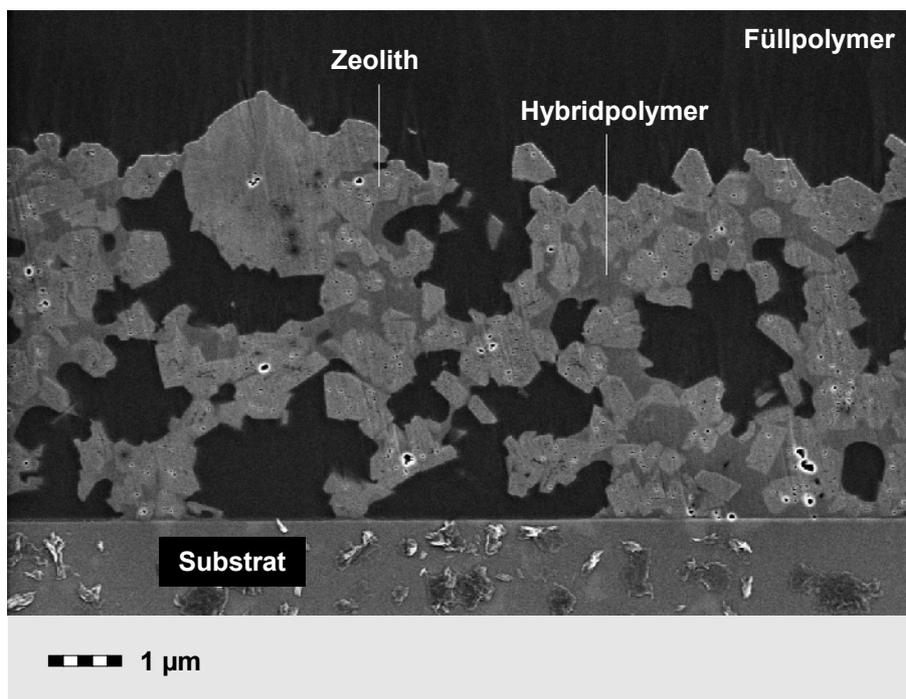


Abbildung 51: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Bei der Präparation wurden die offenen Freiräume mit einem Polymer gefüllt.

Es ist ersichtlich, dass die Schicht mit einer Dicke von ca. 5 µm aus drei Phasen besteht: den Zeolithpartikeln, dem Hybridpolymer-Sol und Sekundärporen, die dadurch entstehen, dass das Bindemittel nicht den gesamten Partikelzwischenraum ausfüllt. Letztgenannte Poren sind mit dem Kleber aus der Probenpräparation gefüllt. Dies zeigt, dass sie offen bzw. miteinander verbunden sind.

Die halbkreisförmigen Strukturen, die insbesondere in Abbildung 52 erkennbar sind, stellen durch die Probenpräparation verursachte Artefakte dar.

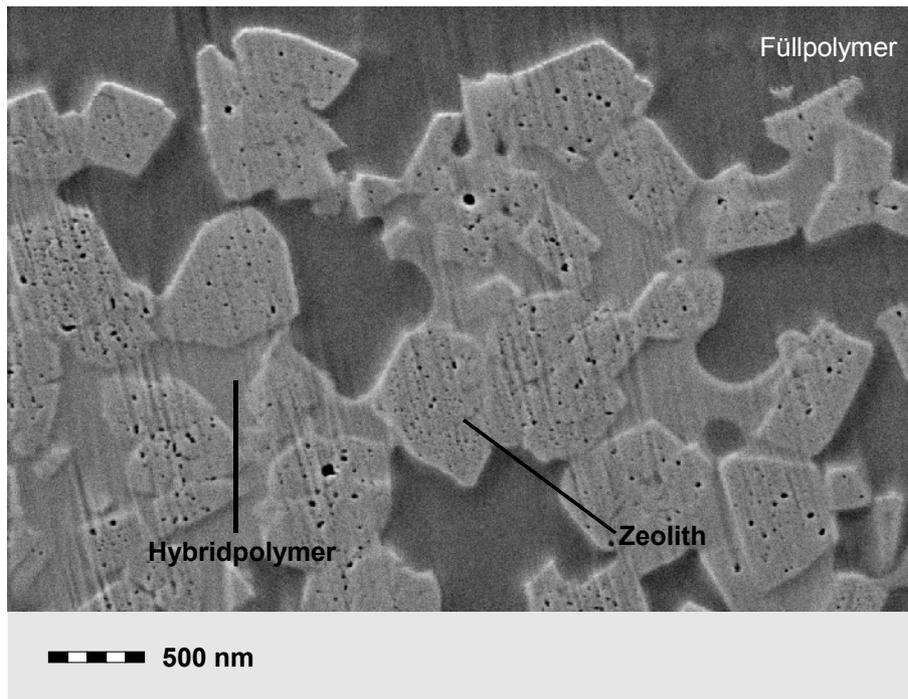


Abbildung 52: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Bei der Präparation wurden die offenen Freiräume mit einem Polymer gefüllt.

Außerdem sind in der Zeolithphase weitere offene Poren mit einem Durchmesser von unter 50 nm erkennbar. Diese resultieren aus der Dealuminierung [14, 15].

Eine weitere auffällige strukturelle Eigenschaft sind die Grenzflächen zwischen der Zeolithphase und der Sekundärporosität. Diese ähneln Strukturelementen in einer kürzlich veröffentlichten Studie an speziellen Mischmatrixmembranen, in denen eine Monolage an Zeolithpartikeln durch einen organischen Binder zusammengehalten wird [189].

Da die Untersuchungen in Kapitel 2.3.1.2 gezeigt haben, dass das Hybridpolymer keine Poren aufweist, ist anzunehmen, dass die Zeolithporen über die angesprochenen Grenzflächen erreichbar sind.

Auffällig ist ebenfalls das Fehlen von Benetzungsdefekten an der Zeolith-Hybridpolymer-Grenzfläche. Solche Phänomene sind charakteristisch für Materialien, in denen ein Polymer die Zeolithoberfläche nur unzureichend benetzt [190, 191]. Im untersuchten Komposit lag somit offensichtlich eine gute Benetzbarkeit der Zeolithoberfläche durch das Hybridpolymer vor.

Entsprechend ist es zunächst nicht nachzuvollziehen, dass freie Zeolith-Gasphasen-Grenzflächen vorliegen. Deren Beobachtung im REM beweist letztendlich noch nicht deren Existenz, da sich

auf den entsprechenden Flächen Hybridpolymerschichten ausbilden könnten, die zu dünn sind, um erkannt zu werden. Dennoch muss aufgrund der in 2.3.1.2 festgestellten hohen Porenerreichbarkeit eine große Menge der angesprochenen Grenzflächen vorliegen.

Eine Erklärung dafür, dass dies trotz guten Benetzungsvermögens des Sols möglich ist, liefert die Herstellungstechnik der Proben. Nach der Auftragung auf das Substrat trocknet die Beschichtungsmischung schnell ab. Daher ist es wahrscheinlich, dass das Sol erstarrt, bevor es eine energetisch günstigere Anordnung mit höherem Bedeckungsgrad der Zeolithen einnehmen kann.

Im Bezug auf die in 2.3.1.2 diskutierten möglichen Porenarten im Komposit sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass das im REM beobachtete defektfreie Benetzen nicht die Existenz von Mikroporen an der Zeolith-Binder-Grenzfläche ausschließt. Solche wären zu klein, um im REM erkannt zu werden.

Der Effekt, dass ein Hybridpolymer die Oberfläche von Zeolithen defektfrei benetzen kann, ist aus der Literatur bekannt [11]. In einer anderen Studie wurde dieses Phänomen zur Herstellung von Mischmatrix-Membranen (englisch: mixed matrix membranes) genutzt, die frei von Hohlräumen sind [12]. Es ist anzunehmen, dass der Grund für das gute Benetzungsvermögen in der chemischen Ähnlichkeit zwischen den anorganischen Komponenten des Hybridpolymers und der Zeolithstruktur liegt.

Fazit

Zusammenfassend zeigen die REM-Aufnahmen diverse Strukturen, die für eine schnelle Erreichbarkeit der Zeolithporen vorteilhaft sind. Dazu zählen die Sekundärporen [192], die Adsorbatmolekülen die Diffusion durch die Kompositschicht erleichtern und auch tiefer liegenden Zeolithpartikeln eine Grenzfläche mit der Gasphase verschaffen. Des Weiteren sind die agglomerierte Struktur und die Größe der Zeolithpartikel vorteilhaft. Je größer diese sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein einzelnes Partikel Kontakt zu einer Grenzfläche mit der Gasphase hat. Zusätzlich erleichtern die freien Poren aus der Dealuminierung die Diffusion von potentiellen Adsorbatmolekülen in der Zeolithphase. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Arbeiten wurden die aufgezählten Strukturelemente in einer Studie aus der Literatur bewusst vermieden, um eine langsame Diffusion von Gasmolekülen in die Zeolithphase eines Komposits aus 70 Gew.-% Zeolith und einem polymeren Binder zu gewährleisten [2].

2.3.1.4 Variation des Zeolithanteils

Die Resultate aus Kapitel 2.1.3.3 hatten ergeben, dass ein hoher Zeolithanteil die Voraussetzung für eine gute Porenreichbarkeit ist. Die im Folgenden beschriebenen Versuche dienten zur Überprüfung, ob ein entsprechender Trend auch für Kompositschichten aus dem Hybridpolymer HPS2c und Zeolith Y CBV 780 beobachtet werden kann. Dazu wurden Proben mit 28, 51 und 86 Volumenprozent mit der bereits untersuchten Variante aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c (Basissystem) verglichen. Die REM- und Lichtmikroskopaufnahmen sind in Abbildung 53 bis 57 dargestellt.

Abbildung 53 zeigt die Probe aus HPS2c und 28 Vol.-% Zeolith. Grundsätzlich sind zwei Domänen unterscheidbar, zum einen Zeolithagglomerate und zum anderen dazwischen befindliche ausgedehnte Phasen aus Bindemittel. Zusätzlich weist die Kompositschicht deutliche Risse auf.

Die Probe mit 51 Vol.-% Zeolith in Abbildung 54 lässt ebenfalls Risse und zwei verschiedene Zonen erkennen. Die erste Zone entspricht dem Aussehen der Schicht aus Abbildung 53. Die zweite Zone besteht aus Zeolithpartikeln, in deren Zwischenräumen kein Binder mehr erkennbar ist. Dementsprechend stellen diese Partikelzwischenräume Makroporen dar.

Eine analoge Struktur zeigt auch die Probe mit 70 Vol.-% Zeolithanteil, deren REM-Aufnahme in Abbildung 55 dargestellt ist. Die Kompositschicht mit 86 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 in Abbildung 56 unterscheidet sich von dieser lediglich in einer geringeren Rauigkeit, die auch im Vergleich der entsprechenden Lichtmikroskopaufnahmen in Abbildung 57 zu erkennen ist. Diese Beobachtung entspricht nicht der Erwartung einer höheren Rauigkeit bei einem größeren Partikelgehalt. Offensichtlich führt ein geringerer Bindemittelanteil zu einer gleichmäßigeren Anordnung der Zeolithe.

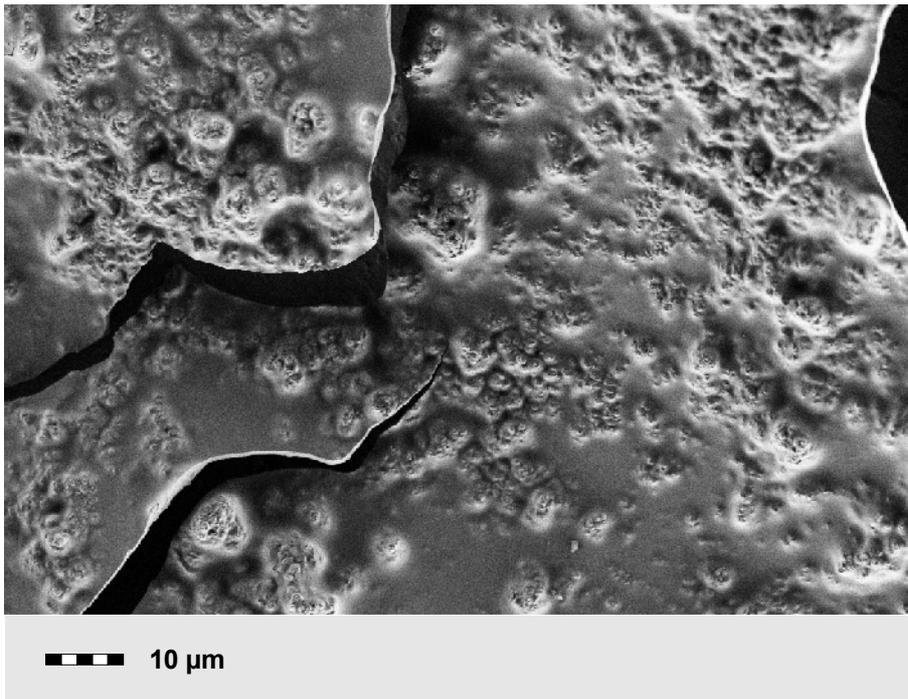


Abbildung 53: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 28 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.

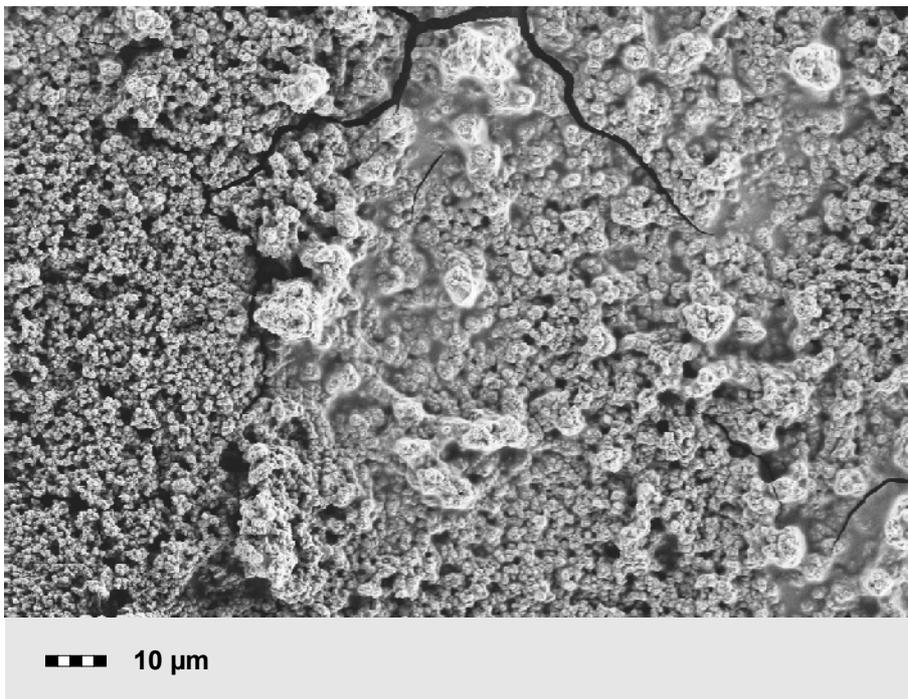


Abbildung 54: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 51 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.

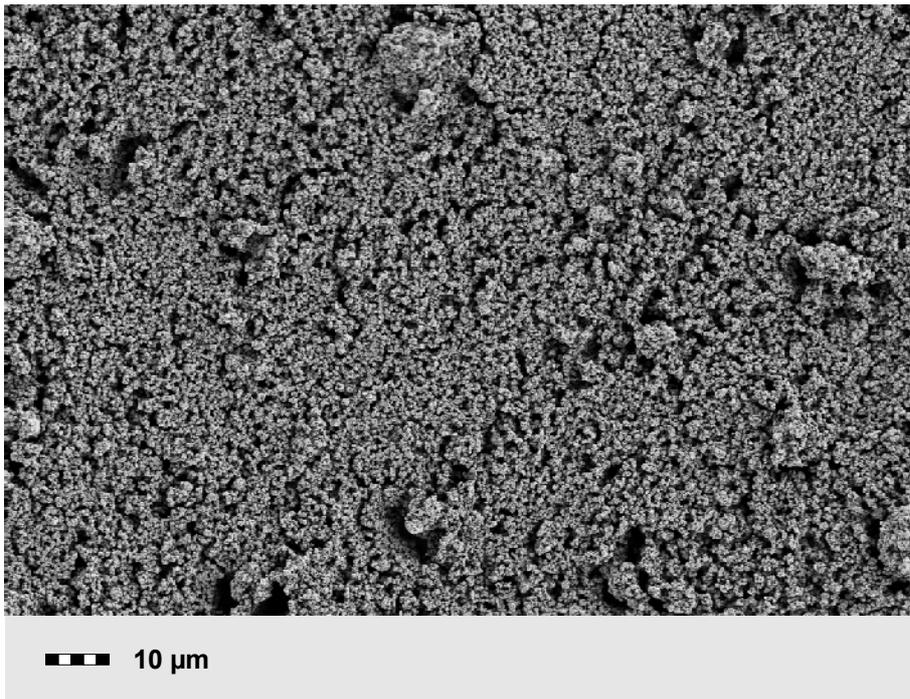


Abbildung 55: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.

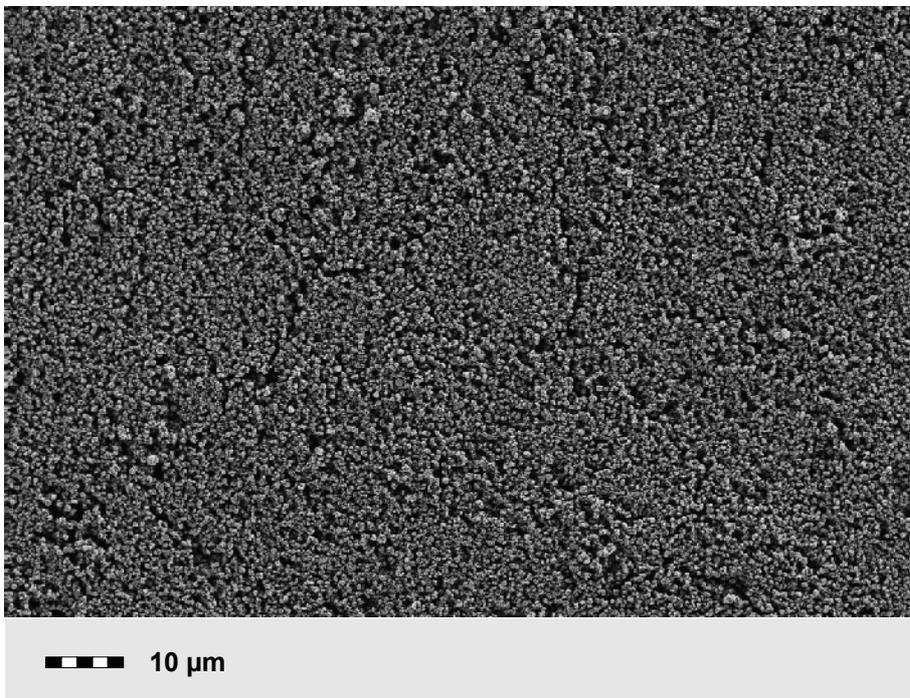


Abbildung 56: REM-Aufnahme einer Kompositschicht aus HPS2c und 86 Vol.-% Zeolith Y CBV 780: Draufsicht.

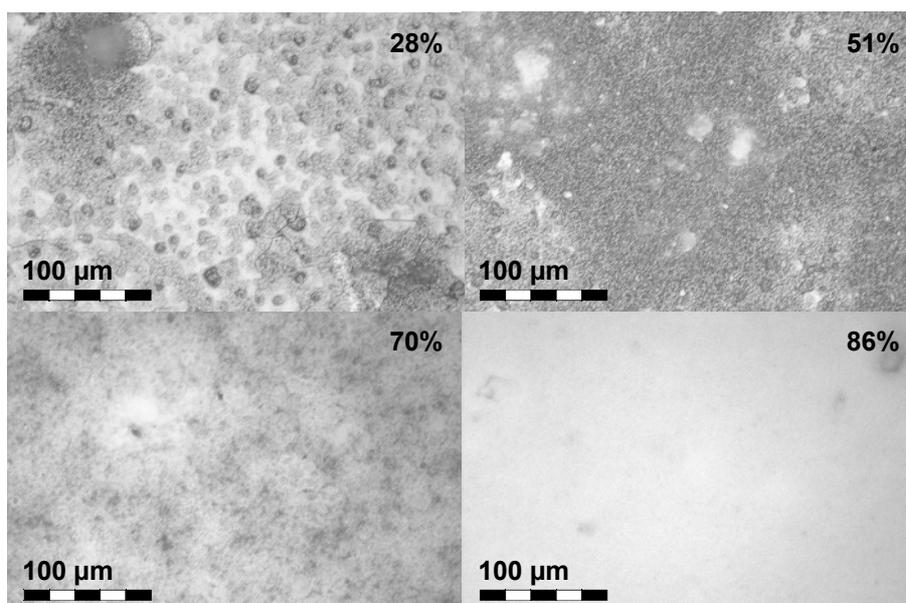


Abbildung 57: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Kompositen aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780. Angegeben ist der Zeolithgehalt.

Die Resultate der Stickstoffadsorptionsmessungen an Schichtproben der entsprechenden Komposite sind in Abbildung 58 gegenübergestellt. Es ist erkennbar, dass die Stickstoffadsorptionskapazität, wie zu erwarten war, mit steigendem Zeolithanteil zunimmt. Als Referenzisothermen wurden die des Zeolith Y CBV 780 ohne Bindemittel angegeben.

Die Isothermen der Probe mit 28 Vol.-% Zeolith zeigen ein deutlich geringeres Sorptionsvermögen als die Referenz und eine intensive Niederdruckhysterese, wie sie auch in der Literatur an anderen Hybridpolymer-Zeolith-Kompositen beobachtet wurde [11, 12]. Bei der Untersuchung des reinen Hybridpolymers war keine signifikante Stickstoffadsorption und entsprechend keine Hysterese in einem solchen Ausmaß aufgetreten (vgl. Abbildung 47). Dies spricht, wie bereits in Kapitel 2.1.3.3.1 erläutert, dafür, dass neben einer Quellung des Polymers ein weiterer Effekt auftritt. Es ist anzunehmen, dass Zeolithporen vorliegen, die erst durch das Aufquellen des Binders erreichbar werden. Ein solches Phänomen müsste mit einer verstärkten Niederdruckhysterese einhergehen (vgl. Ausführungen in Kapitel 2.1.3.3.1).

Des Weiteren müsste, wenn alle Zeolithporen offen wären, die gemessene Isotherme im Bereich der Referenzisotherme liegen. Für den Fall, dass nur verschlossene Zeolithporen vorlägen, hätte die Messung keine signifikante Stickstoffadsorption ergeben dürfen. Entsprechend spricht der Kurvenverlauf im Bereich zwischen der x-Achse und der Referenzisotherme dafür, dass sowohl

offene als auch geschlossene Zeolithporen vorliegen. Die im REM beobachtete Struktur (vgl. Abbildung 53) lässt darauf schließen, dass das Vorliegen von Poren, die aus unvollständiger Füllung von Pulverzwischenräumen resultieren, unwahrscheinlich ist.

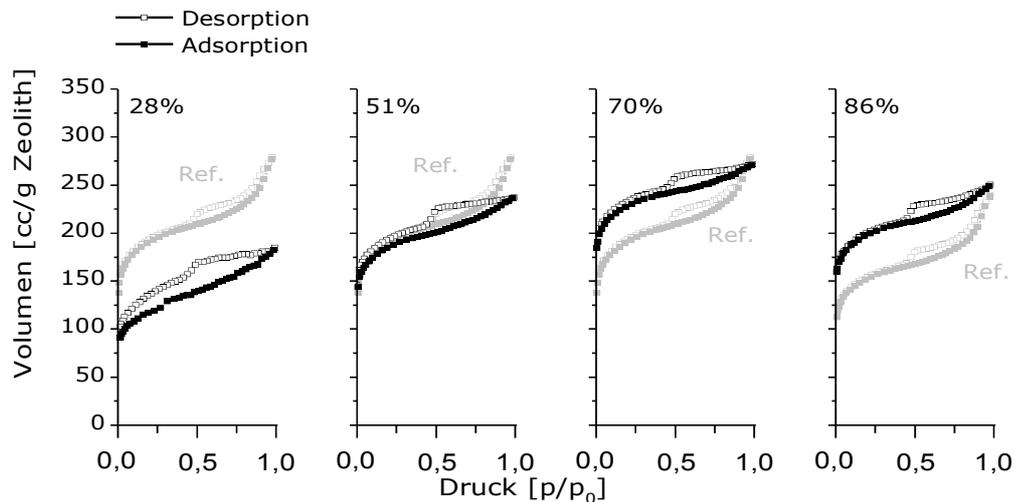


Abbildung 58: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780; Substrat: PEI/SiO₂-Folie. Ref.: Referenzisothermen von Zeolith Y CBV 780 ohne Bindemittel.

Die Probe mit 51 Vol.-% Zeolith Y zeigt eine Isotherme, die bis zum mittleren Druckbereich einen ähnlichen Verlauf wie die Referenzkurve aufweist. Bei hohen Partialdrücken hingegen steigt sie weniger steil an. Wie bei der Kompositschicht mit 28 Vol.-% Zeolith ist eine Niederdruckhysterese erkennbar. Diese ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Dennoch ist sie ein Indiz für das Vorliegen einer geringen Menge von Zeolithporen, die erst mit der Quellung des Bindemittels zugänglich werden (vgl. Kapitel 2.1.3.3.1).

Der generelle Verlauf der Isothermen lässt erwarten, dass die meisten Zeolithporen offen sind. Allerdings ließen die Resultate aus Kapitel 2.3.1.2 darauf schließen, dass bei einer Probe mit 70 Vol.-% Zusatzporen vorliegen. Solche können durch unvollständiges Füllen von Partikelzwischenräumen oder an der Phasengrenze zwischen Zeolith und Bindemittel gebildet werden. Die REM-Aufnahme der Probe mit 51 Vol.-% zeigt Domänen, deren Morphologie der Probe mit 70 Vol.-% ähnelt. Daher ist anzunehmen, dass sich in den genannten Bereichen ebenfalls Zusatz-

poren ausgebildet haben. Da diese ebenfalls zum adsorbierten Volumen beitragen, muss folglich ein gewisser Anteil an Zeolithporen in der Probe mit 51 Vol.-% unzugänglich sein.

Der Verlauf der Isothermen für die Probe mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 wurde bereits in Kapitel 2.3.1.2 ausführlich diskutiert. Die Kompositschicht mit 86 Vol.-% Zeolithanteil zeigt eine ähnliche Form der Sorptionsisothermen mit einer geringen Verschiebung zu höheren Volumina. Dies deutet darauf hin, dass eine höhere Menge an zusätzlich gebildeten Mikroporen vorliegt, die aus unvollständig gefüllten Partikelzwischenräumen bzw. Makroporen resultieren. Das Volumen von Poren an der Zeolith-Binder-Grenzfläche sollte im Vergleich zur 70 Vol.-% Probe durch die Herabsetzung des Bindemittelgehalts nicht zunehmen. Sofern entsprechende Poren vorliegen, resultieren diese aus der Geometrie der Zeolithoberfläche und der Solpartikel und treten an Zeolith-Bindemittel-Grenzflächen auf. Der Anteil der nicht benetzten Zeolithfläche sollte bei geringerem Hybridpolymeranteil größer werden, womit sich die potentielle Fläche für die Ausbildung von Zeolith-Bindemittel-Grenzflächenporen verringert.

Bei der Gegenüberstellung mit reinem Zeolithpulver zeigt die Kompositschicht mit 86 Vol.-% Zeolithgehalt ein erhöhtes Gesamtporenvolumen. Dies weist darauf hin, dass die diskutierten Zusatzporen auch in solchen Zwischenräumen gebildet werden, die im reinen Zeolithpulver zu groß sind, um im eingesetzten Druckbereich zu einer Kapillarkondensation zu führen.

Der angesprochene Verlauf der Isothermen und der Vergleich mit den Resultaten für die Kompositschicht mit 70 Vol.-% aus Kapitel 2.3.1.2 zeigen, dass auch in der Probe mit 86 Vol.-% Zeolith nahezu alle Zeolithporen offen sind.

Die Resultate der Untersuchungen zur Stabilität und Wischfestigkeit sind in Abbildung 59 zusammengefasst. Von den untersuchten Kompositschichten zeigte die Probe mit 51 Vol.-% Zeolithanteil die mit Abstand besten mechanischen Eigenschaften. An ihr ließ sich kein Abrieb feststellen.

Entgegen der Erwartung wies die Probe mit 28 Vol.-% eine schlechtere Wischfestigkeit auf. Es ist anzunehmen, dass der Grund dafür in den Rissen liegt, die in den REM-Aufnahmen (Abbildung 53 und 54) beobachtet wurden. Diese waren in der Probe mit 28 Vol.-% Zeolith deutlich stärker ausgeprägt als in den anderen untersuchten Schichten.

Erwartungsgemäß wiesen die Proben mit 70 und 86 Vol.-% Zeolithanteil eine deutlich schlechtere Wischfestigkeit auf. Dies entspricht den Erwartungen, da mit einem geringeren Bindemittelanteil auch der Zusammenhalt zwischen den Zeolithpartikeln abnehmen sollte. Entgegen den Er-

wartungen war die Beschichtung mit 86 Vol.-% jedoch stabiler als die mit 70 Vol.-%. Eine Erklärung hierfür liefert die geringere Oberflächenrauigkeit der Probe mit 86 Vol.-%, die im REM und im Lichtmikroskop festgestellt werden konnte (vgl. Abbildung 55, 56 und 57).

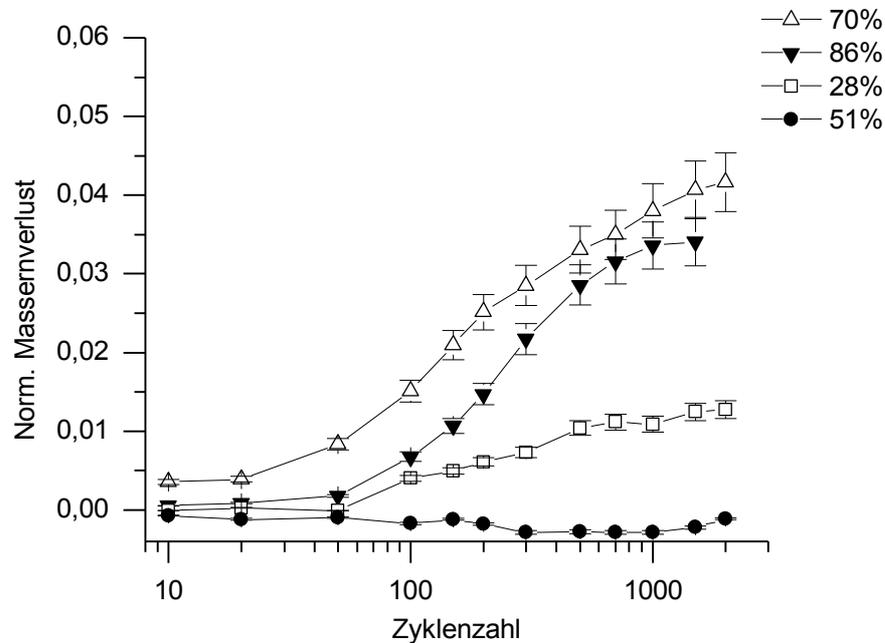


Abbildung 59: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus HPS2c und verschiedenen Mengen (Vol.-%) an Zeolith Y CBV 780. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

Fazit

Insgesamt betrachtet haben die in diesem Kapitel diskutierten Experimente gezeigt, dass in Kompositen aus HPS2c und Zeolith Y CBV 780 ab einem Zeolithanteil von ca. 70 Vol.-% eine durchgängige Sekundärporosität und eine gute Porenerreichbarkeit vorliegen. Die Versuche zur Wischfestigkeit ergaben für alle Proben akzeptable mechanische Eigenschaften.

2.3.2 Einfluss diverser Parameter

Um zu verstehen, wie empfindlich die Zeolithporenreichbarkeit auf Änderungen der Herstellungsparameter reagiert, wurden Variationen des Basissystems hergestellt und untersucht.

Dazu wurden der pH-Wert sowie der Wassergehalt bei der Solherstellung variiert und unterschiedliche Mengen an Methacryloxypropyltrimethoxysilan als zweitem Monomer beigemischt. Prinzipiell wäre auch der Einfluss des Lösemittels von Interesse. Dieses kann aber im vorliegenden Fall nicht ausgewechselt werden, da die Charakterisierungsmethoden die Verwendung von Isopropanol voraussetzen. Das Austauschen des Lösemittels nach der Solherstellung scheiterte an der schnellen Vergelung nach der destillativen Abtrennung des Alkohols. Zudem hatten Versuche mit dem Hybridpolymer HPS2b und Zeolith Y CBV 400 gezeigt, dass die Verwendung von Methanol oder Isopropanol anstelle von Ethanol keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Stickstoffadsorptionskapazitäten der entsprechenden Kompositschichten hatte (vgl. Tabelle 6). In Butanol, Aceton, Ethylacetat und THF konnte aus Wasser und Bis(triethoxysilyl)ethan kein Sol hergestellt werden.

Mit der Variation diverser Herstellungsparameter wurde außerdem das Ziel verfolgt, herauszufinden, inwiefern Wechselwirkungen zwischen der Zeolithoberfläche und dem Sol vor der Schichtherstellung die Ausbildung der Gefügestruktur im resultierenden Komposit und damit die Stickstoffadsorptionskapazität beeinflussen.

Bei einem starken Einfluss dieser Wechselwirkungen sollten Veränderungen der Adsorptionskapazität mit den Änderungen der mechanischen und strukturellen Eigenschaften des Hybridpolymer-Sols korrelieren.

Für den Fall, dass die Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkungen nur einen geringen Einfluss auf die Ausbildung der Kompositstruktur haben, sollten Änderungen der Stickstoffadsorptionskapazität mit Veränderungen der Solpartikelgröße korrelieren. Dieser Zusammenhang soll an folgendem Modell verdeutlicht werden:

Da die Versuche, die Solpartikeldurchmesser per SAXS-Analyse zu bestimmen, aufgrund der schnellen Vergelung in der Probenkammer scheiterten, wurde die Gelpermeationschromatographie als Methode zur qualitativen Abschätzung der Größe der Hybridpolymerpartikel herangezogen.

gen. Das dabei gemessene Elutionsvolumen ist umgekehrt proportional zur Größe der untersuchten Makromoleküle (vgl. Kapitel 5.1.2).

2.3.2.1 Variation des Zeolithen

Vor der Variation der Herstellungsparameter des Sols wurde zunächst der Einfluss der chemischen Struktur der Zeolithoberfläche auf die Eigenschaften von Kompositschichten mit 70 Vol.-% Zeolith und HPS2c untersucht. Um dabei keine Störeffekte durch verschiedene Partikelgrößen zu erhalten, wurden Zeolithe untersucht, die industriell durch verschiedene Dealuminierungsprozesse aus dem gleichen Ausgangsmaterial hergestellt werden. Zeolith Y CBV 400 und CBV 600 werden durch einfache Dampfbehandlung bei verschiedenen Temperaturen aus NH_4 -Zeolith Y hergestellt. Zeolith Y CBV 780 wird daraus durch eine zweite Dampfbehandlung und anschließendes Säureätzen produziert [14, 15, 193, 194]. Die Herstellerangaben zu den Zusammensetzungen der Zeolithe sind in Tabelle 18 aufgelistet. Ausführliche Studien aus der Literatur haben gezeigt, dass sich durch die Dampfbehandlung eine Extraphase Al_2O_3 an der Partikeloberfläche anreichert [14, 15, 193]. Durch die Umsetzung mit Säure wird diese größtenteils wieder entfernt. [14, 15, 193]. Entsprechend liegen mit den ausgewählten Zeolithproben eine Variante mit Al-armer (CBV780) und zwei Versionen mit Al-reicher (CBV400, CBV600) Oberfläche vor.

Tabelle 18: Herstellerangaben zur Zusammensetzung der in Abbildung 60 aufgeführten Zeolithe.

Zeolith Y CBV	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Na_2O [Massen %]	Spez. Oberfläche [m^2/g]
400 (H-Form)	5,1	2,80	730
600 (H-Form)	5,1	0,20	660
780 (H-Form)	80	0,03	780

Die Resultate der Stickstoffadsorptionsmessungen an den entsprechenden Kompositschichten sind in Abbildung 60 gegenübergestellt. Im Vergleich zu den jeweiligen Referenzkurven (Zeolithe ohne Bindemittel) unterscheiden sich die auf den Zeolithanteil normierten Isothermen kaum. In Analogie zur Probe mit Zeolith Y CBV 780 ist daher die nahezu komplette Zeolithporen-erreichbarkeit und das Vorliegen von zusätzlichen Poren zu erwarten, die in unvollständig gefüllten Partikelzwischenräumen oder an der Binder-Zeolith-Grenzfläche gebildet werden (vgl. Kapitel 2.3.1.2).

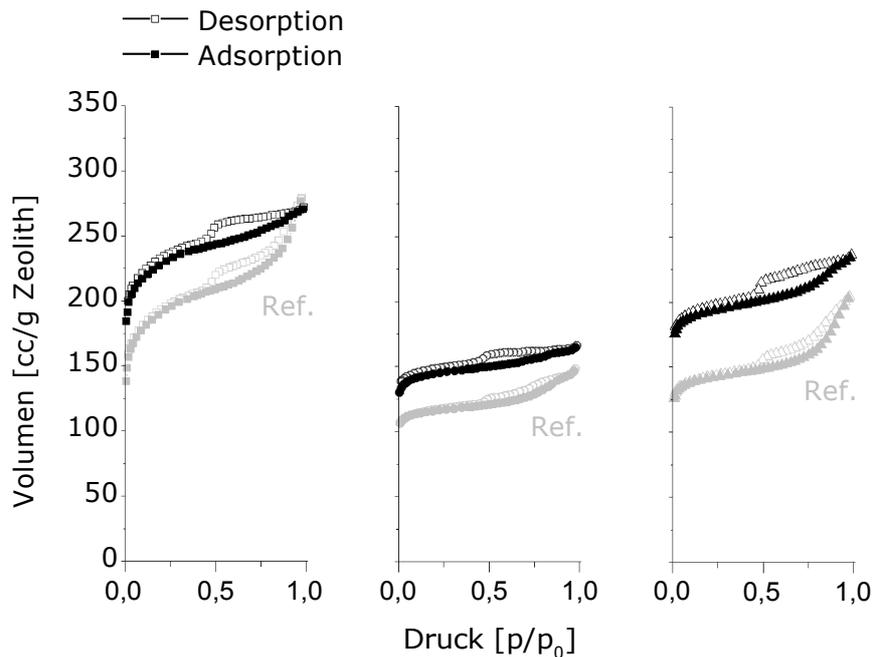


Abbildung 60: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus HPS2c und 70 Vol.-% verschiedenen Zeolith Y-Proben: links: CBV 780 (Standardprobe), Mitte: CBV 400, rechts: CBV 600.

Abbildung 61 vergleicht die Resultate der mechanischen Untersuchungen an den Komposit-schichten aus HPS2c und verschiedenen Zeolithen. Die Probe mit Zeolith Y CBV 400 wies die höchste Wischfestigkeit auf. Auch die Schicht mit CBV 600 war stabiler als die Variante mit CBV 780.

Der beobachtete Trend zeigt eine deutliche Abhängigkeit der mechanischen Stabilität von den Oberflächeneigenschaften des Zeolithen. Ein stabilisierender Effekt durch das Verkeilen von Solpartikeln in Poren, die aus der Dealuminierung des Zeolithen resultieren, hätte einen umgekehrten Trend zur Folge haben müssen. Dementsprechend kann darauf geschlossen werden, dass unterschiedlich starke Anbindungen an die Zeolithoberflächen der Grund für die verschiedenen Wischfestigkeiten sind. Zeolith Y CBV 400 und 600 weisen im Vergleich zu CBV 780 an ihrer Oberfläche einen deutlich höheren Anteil an Aluminium auf [15, 193].

Auffällig ist, dass die mechanischen Untersuchungen einen starken Einfluss der Zeolithstruktur ergaben, wohingegen die qualitativen Stickstoffadsorptionskapazitäten von dieser nur unwesentlich beeinflusst wurden.

Dementsprechend sind die in diesem Kapitel diskutierten Resultate ein Indiz dafür, dass die Zeolith-Solpartikel-Wechselwirkungen bei der Ausbildung der Gefügestruktur der Kompositschicht keine signifikante Einflussgröße darstellen.

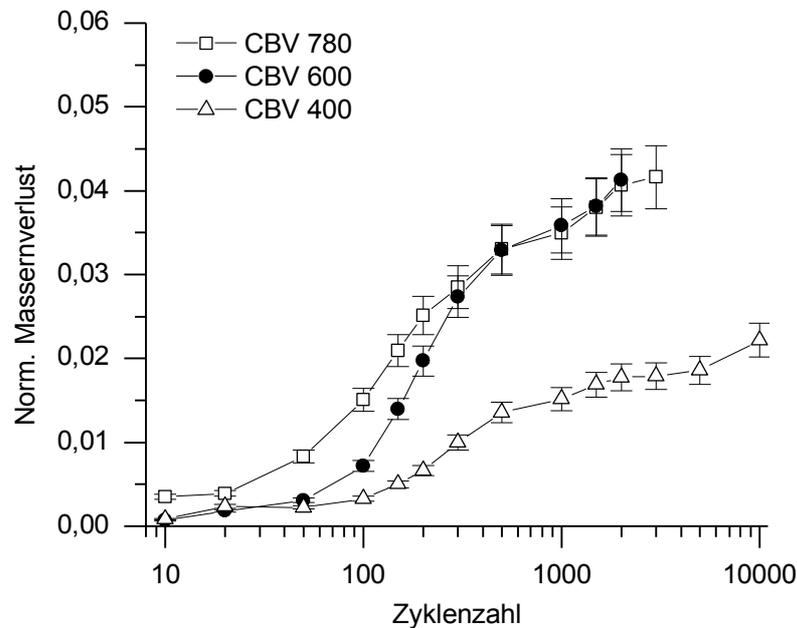


Abbildung 61: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus HPS2c und 70 Vol.-% verschiedenen Zeolith Y-Proben. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

2.3.2.2 Variation des pH-Wertes bei der Solherstellung

Im nächsten Schritt wurde untersucht, welchen Einfluss der pH-Wert bei der Solherstellung auf die Porenerreichbarkeit und die mechanischen Eigenschaften von Kompositschichten mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 hat. Neben dem HPS2c-Sol, das bei einem pH-Wert von 1,6 synthetisiert wurde, kamen Varianten mit einem pH-Wert von 2,6 (HPS2d) bzw. 0,6 (HPS2e) zum Einsatz.

Sole, die bei niedrigeren pH-Werten als 0,6 synthetisiert wurden, waren aufgrund schneller Vergelung für die Herstellung von Kompositschichten ungeeignet. Bei hohen pH-Werten (9-10) zeigten Vorversuche eine sehr langsame und unvollständige Hydrolyse sowie eine Phasentrennung. Entsprechende Sole sind ebenfalls für die Verarbeitung mit Zeolithen nicht zweckmäßig, da die aufgrund der unvollständigen Hydrolyse vorliegenden vergleichsweise nieder-

2 Ergebnisse und Diskussion

molekularen Oligomere oder nicht hydrolysierte Monomermoleküle in größere Zeolithporen eindringen können. Bei pH-Werten um den Neutralpunkt ist die Hydrolysegeschwindigkeit geringer als im pH-Bereich von 9-10 [125, 133]. Folglich wurde für die hier beschriebenen Untersuchungen der oben genannte pH-Bereich von 0,6 bis 2,6 ausgewählt.

Die bei der Herstellung von HPS2e (pH = 0,6) gemessenen Ramanspektren unterscheiden sich nicht von denen, die mit HPS2c (pH = 1,6) gemessen wurden (vgl. Abbildung 41). Im Gegensatz dazu zeigte sich bei der Synthese von HPS2d (pH = 2,6) eine deutlich langsamere Hydrolyse-reaktion. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 62 zusammengefasst.

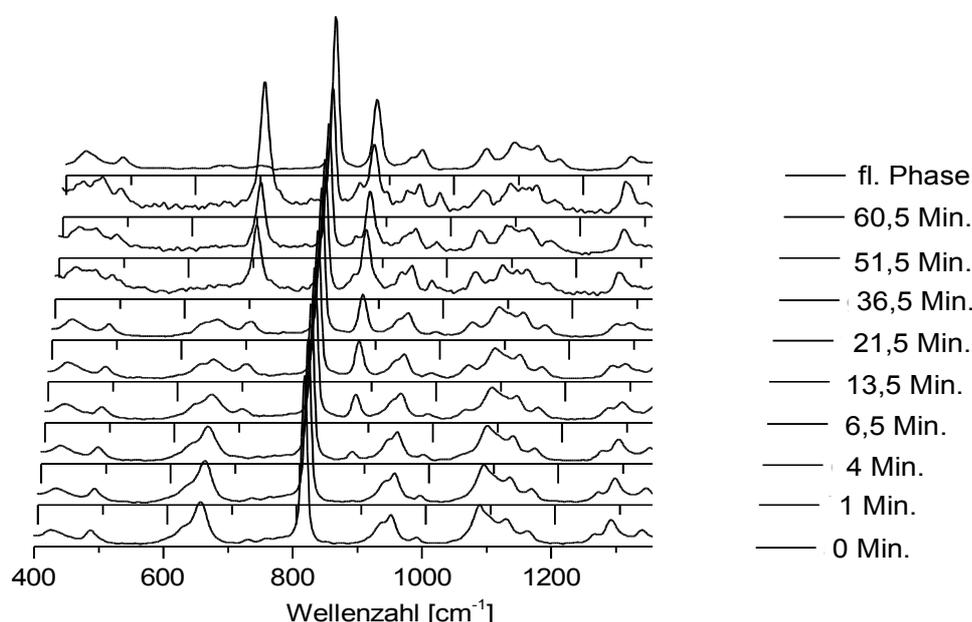


Abbildung 62: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2d-Sols (pH = 2,6): Angegeben ist die Zeitspanne zwischen Beginn der H₂O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten] (Ende der H₂O/HCl-Zugabe nach 6,5 Minuten, ca. 36 Minuten nach Beginn der Zugabe des H₂O/HCl-Gemisches fiel ein farbloser Feststoff aus, die isolierte flüssige Phase wurde separat untersucht).

Die im Vergleich zu HPS2c verlangsamte Hydrolyse wird einerseits an der abnehmenden Bande der symmetrischen Streckschwingung von CSiO₃ im Monomer bei ca. 633 cm⁻¹ [173] deutlich. Erst nach 36,5 Minuten ist diese nicht mehr erkennbar. Andererseits hat zum gleichen Zeitpunkt der Peak bei 880 cm⁻¹, der der symmetrischen C-C-O Streckschwingung des entstehenden Ethanols zugeordnet werden kann [173], sein Maximum erreicht. Bei der Synthese von HPS2c traten diese Phänomene bereits 4 Minuten nach Beginn der H₂O/HCl-Zugabe auf. Aufgrund der starken

2 Ergebnisse und Diskussion

Unterschiede bei der Geschwindigkeit der Hydrolysereaktionen kann von Unterschieden in der resultierenden Polymerstruktur ausgegangen werden.

Bei der Herstellung des HPS2d-Sols (pH = 2,6) fiel außerdem etwa 36 Minuten nach Beginn der Zugabe des H₂O/HCl-Gemisches ein farbloser Feststoff aus. Dieses Phänomen hatte jedoch keine negativen Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit des Hybridpolymers. Für die GPC-Untersuchung wurden die zwei Phasen getrennt analysiert.

Die genaueren Charakterisierungen der Sole erfolgten per Gelpermeationschromatographie, Bestimmung der Oberflächenenergie an gehärteten Schichten und anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen. Die Auswertung zur Ermittlung der relativen Anzahlen an hydrolysierten und/oder kondensierten Si-OR Gruppen wurde analog zu Kapitel 2.3.1.1 durchgeführt.

Die mit letztgenannter Methode errechneten Verhältnisse sind in Tabelle 19 gegenübergestellt. Die Resultate für HPS2d (pH = 2,6) zeigen einen auffallend niedrigen Kondensationsgrad und einen sehr hohen Anteil an Si-OH Gruppen. Die Hydrolyse war nahezu vollständig. Die beobachteten Unterschiede zu HPS2c deuten auf eine deutlich langsamere Kondensationsgeschwindigkeit hin.

Die Struktur des bei pH 0,6 hergestellten HPS2e zeigt einen geringfügig geringeren Kondensations- und Hydrolysegrad als das bei pH 1,6 synthetisierte HPS2c. Dies war insofern nicht zu erwarten, da die Hydrolyse- und die Kondensation aufgrund des stärker sauren pH-Wertes für HPS2e schneller verlaufen sollten [125, 133]. Es ist jedoch denkbar, dass Si-OH und Si-OEt Gruppen teilweise in einer Art und Weise in das schnell wachsende Polymer eingebunden werden, dass sie für die entsprechenden Reaktionspartner nicht mehr erreichbar sind.

Tabelle 19: Vom pH-Wert abhängige relative Mengen hydrolysierter bzw. kondensierter Si-O-X Bindungen in den Solen, die bei verschiedenen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan synthetisiert wurden: Die Daten wurden aus ¹H NMR-Ergebnissen (Ethanol/Isopropanol-Verhältnis) und Resultaten der H₂O Gehaltsbestimmung nach Karl-Fischer berechnet:

pH	Anteil Si-OEt [%]	Anteil Si-OH [%]	Anteil Si-O-[Si] [%]
0,6 (HPS2e)	5,8 ± 0,3	17,3 ± 1,0	76,8 ± 1,3
1,6 (HPS2c)	1,1 ± 0,3	10,3 ± 1,3	88,5 ± 1,6
2,6 (HPS2d)	0,1 ± 0,3	48,7 ± 1,1	51,3 ± 1,4

2 Ergebnisse und Diskussion

Die Betrachtung der Oberflächenenergien zeigt, dass die Probe mit HPS2d einen signifikant geringeren Wert aufweist als die Schichten aus HPS2c und HPS2e, die sich nur unwesentlich unterscheiden (vgl. Tabelle 20).

Tabelle 20: Oberflächenenergien der Schichtproben aus Solen, die bei unterschiedlichen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan synthetisiert wurden:

pH	Oberflächenenergie: gesamt [mN/m]	Oberflächenenergie: dispers [mN/m]	Oberflächenenergie: polar [mN/m]
0,6 (HPS2e)	40,8 ± 1,2	32,5 ± 0,9	8,3 ± 0,8
1,6 (HPS2c)	44,1 ± 2,0	33,5 ± 1,6	9,6 ± 4,1
2,6 (HPS2d)	35,2 ± 2,7	29,0 ± 2,5	6,3 ± 1,1

Erstaunlich ist, dass die gehärtete Schicht aus HPS2d, trotz des höheren Si-OH Anteils im Sol, keine höhere Hydrophilie als die anderen Proben aufweist. Offensichtlich gehen bei der Härtung die meisten der Si-OH Gruppen Kondensationsreaktionen ein. Entsprechend lassen sich aus den erhaltenen Oberflächenenergien nur begrenzt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der zugrundeliegenden Sole ziehen.

Die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie in Abbildung 63 zeigen, dass das Elutionsvolumen mit steigendem pH-Wert bei der Synthese zunimmt. Folglich nimmt die Solpartikelgröße mit steigendem pH-Wert ab.

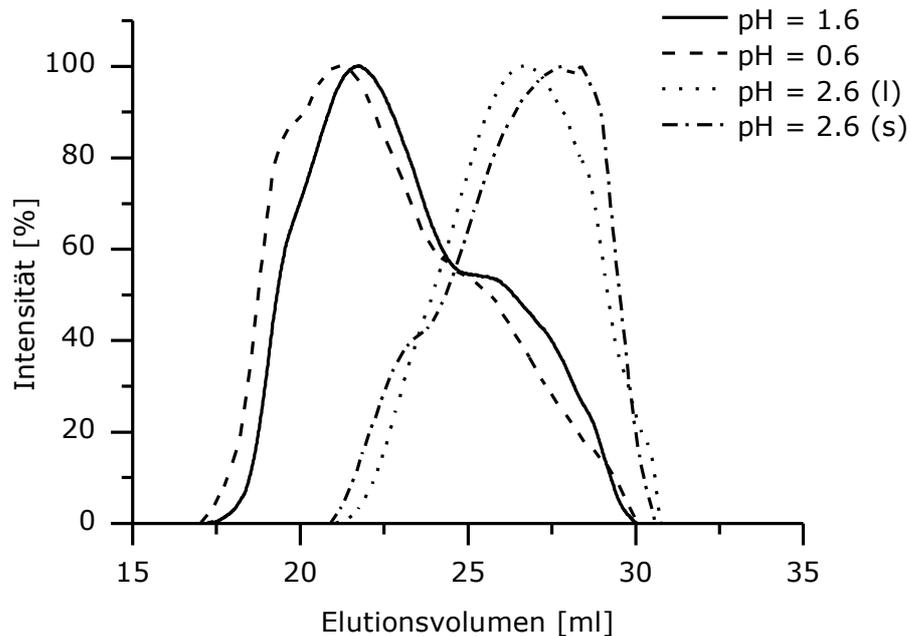


Abbildung 63: Resultate aus GPC der Sole, die bei verschiedenen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: a) 1,6 (HPS2e), b) 0,6 (HPS2c), c) 2,6 (HPS2d) lösliche Phase, d) 2,6 (HPS2d) schwer lösliche Phase (in Überschuss an Lösemittel).

Die Resultate der Stickstoffadsorptionsmessungen an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und den in diesem Kapitel untersuchten Solen sind in Abbildung 64 gegenübergestellt. Die Adsorptionskapazitäten nehmen mit fallendem pH-Wert des Sols zu. Die auf den Zeolithanteil normierten Isothermen der Komposite mit HPS2e (pH 0,6) und HPS2c (pH 1,6) ähneln in ihrer Form denen der Referenzisothermen (Zeolith Y CBV780). Sie weisen lediglich eine Verschiebung zu höheren Volumina auf, die für die Probe mit HPS2e stärker ausgeprägt ist.

Ein deutlich anderes Verhalten zeigt die Kompositschicht mit HPS2d (pH 2,6). Die entsprechende Isotherme liegt bei kleinen Drücken nahe an der Referenzkurve. Im mittleren Druckbereich weist sie jedoch eine deutlich geringere Steigung auf und zeigt bei hohen Drücken keinen abrupten Anstieg. Weiterhin lässt sich eine deutliche Niederdruckhysterese beobachten. Diese ist, wie bereits in Kap. 2.1.3.3.1 und Kapitel 2.3.1.4 diskutiert, ein Indiz für das Vorliegen von Zeolithporen, die erst durch das Schwellen des Bindemittels erreichbar werden.

Die Poreneigenschaften, die aus entsprechenden qualitativen Kurvenverläufen abgeleitet werden können, wurden anhand ähnlicher Beispiele in Kapitel 2.3.1.2 und 2.3.1.4 diskutiert.

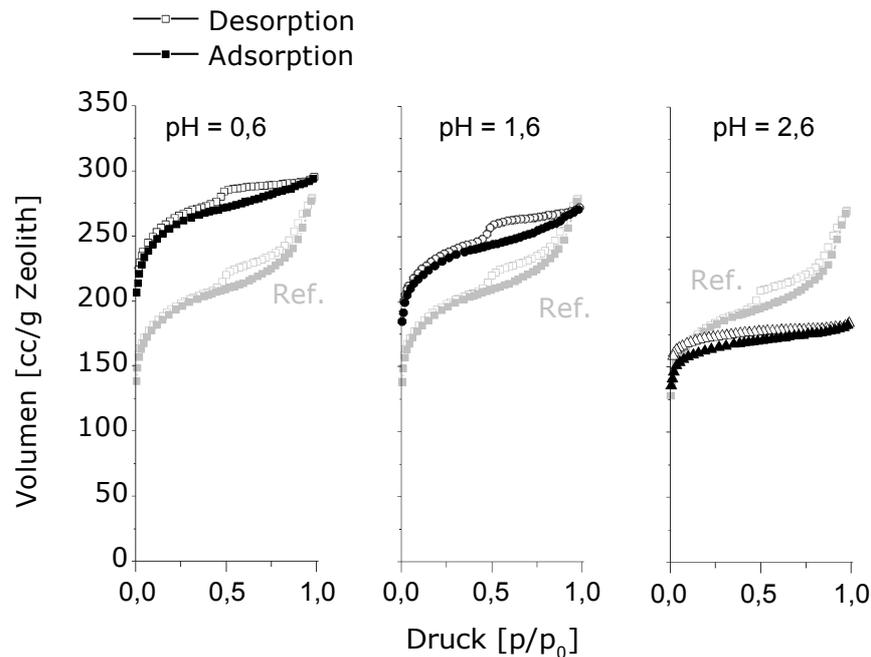


Abbildung 64: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die bei unterschiedlichen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: pH 0,6: HPS2e, pH 1,6 HPS2c, pH 2,6 HPS2d.

Die Resultate aus den mechanischen Untersuchungen sind in Abbildung 65 dargestellt. Die Kompositschichten mit HPS2c (pH 1,6) und HPS2e (pH 0,6) weisen eine ähnliche Wischfestigkeit auf. Die Probe mit HPS2d (pH 2,6) ist deutlich stabiler.

Fazit

Für die in diesem Kapitel untersuchten Komposite zeigten die gemessenen Stickstoffadsorptionskapazitäten und die mit der Solpartikelgröße korrelierenden inversen Elutionsvolumina den gleichen Trend. Eine entsprechende Korrelation ist zwischen den Adsorptionseigenschaften und den mechanischen Eigenschaften nicht zu erkennen. Entsprechend deuten die erhaltenen Resultate auf einen geringen Einfluss der Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkung bei der Ausbildung der Gefügestruktur der Kompositschicht hin. Dies steht in Einklang mit den Folgerungen aus Kapitel 2.3.2.1.

Der Vergleich der mechanischen Eigenschaften (vgl. Abbildung 65) mit den chemischen Strukturen der Sole (vgl. Tabelle 19) zeigt, dass aus dem Sol mit den meisten freien SiOH-Gruppen die Kompositschicht mit der höchsten Wischfestigkeit hergestellt werden konnte. Dies ist ein Indiz

dafür, dass die mechanische Stabilität der Kompositschichten von der Anzahl an Kondensationsmöglichkeiten zwischen Hybridpolymer- und Zeolithphase abhängt.

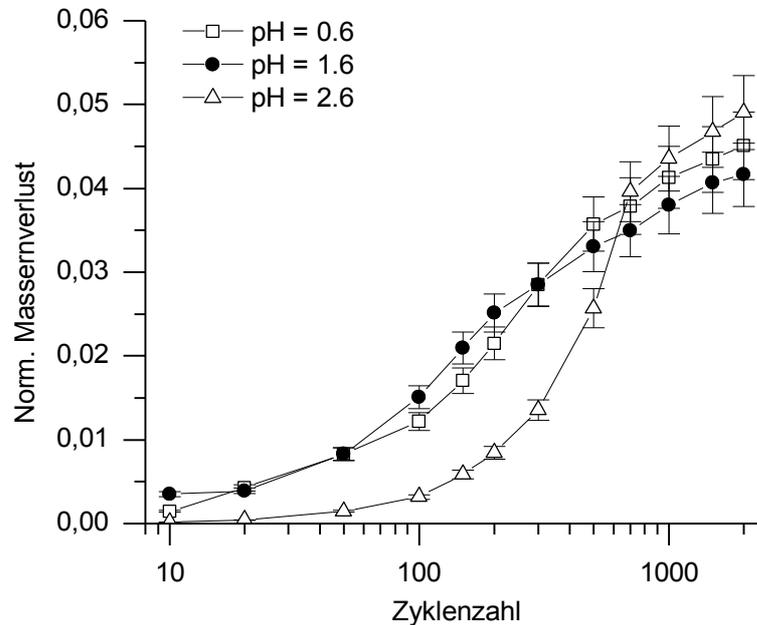


Abbildung 65: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die bei unterschiedlichen pH-Werten aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

Des Weiteren haben die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse gezeigt, dass der pH-Wert bei der Synthese des Sols einen hohen Einfluss auf die Erreichbarkeit der Zeolithporen in den daraus hergestellten Kompositschichten hat. In dem pH-Bereich, der eine schnelle Hydrolyse und Kondensation ermöglicht, konnten Sole hergestellt werden, aus denen sich Komposite mit sehr guten Porenerreichbarkeiten produzieren ließen.

2.3.2.3 Wassergehalt bei der Solherstellung

Als nächster Parameter wurde in der folgenden Versuchsreihe der Wassergehalt bei der Solherstellung variiert und dessen Einfluss auf die Struktur des Hybridpolymers und die daraus hergestellten Kompositschichten mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 analysiert. Dazu kamen Sole mit $\text{H}_2\text{O}/\text{Si-OEt}$ Verhältnissen von 0,25 (HPS2f), 0,50 (HPS2g), 1,15 (HPS2c) und 2,00 (HPS2h) zum Einsatz.

Das HPS2f-Sol härtete bei thermischer Behandlung nicht aus. Dementsprechend konnte es nicht zur Herstellung von Kompositschichten verwendet werden.

Für die Charakterisierung der Proben wurden Stickstoffadsorptionsmessungen, die Gelpermeationschromatographie, spektroskopische Methoden und die Untersuchung der Wischfestigkeit eingesetzt.

In Abbildung 67 sind die Raman-Spektren aus der Synthese von HPS2f abgebildet. Die Varianten, die bei der Hydrolyse und Kondensation von HPS2g und HPS2h erhalten wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich von denen des HPS2c Sols (vgl. Abbildung 41). Die Signale von HPS2f ändern sich ab 1,5 Minuten nach dem Beginn der H₂O/HCl-Zugabe nicht mehr. Im Vergleich zum Ausgangsspektrum ist die Intensität der Bande bei 633 cm⁻¹ (symmetrische CSiO₃ Streckschwingung des Monomers) zu diesem Zeitpunkt auf etwa die Hälfte abgefallen. Gleichzeitig ist bei 530 cm⁻¹ die Ausbildung eines neuen Peaks zu beobachten, der 6,5 Minuten nach dem Start der Hydrolyse sein Maximum erreicht hat. Dieser kann der symmetrischen CSiO₃-Streckschwingung in Polymeren mit relativ hohem Kondensationsgrad zugeordnet werden [173].

Die Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Hydrolyse von HPS2f nach 1,5 Minuten abgeschlossen ist, aber aufgrund der geringen Wassermenge nicht vollständig verlaufen kann. Entsprechend enthält das Sol noch eine große Menge an Monomermolekülen. Die zeitliche Entwicklung des Peaks bei 430 nm ist ein Indiz dafür, dass die Kondensation nach etwa 6,5 Minuten abgeschlossen ist. Außerdem zeigt das IR-Spektrum des HPS2f-Sols (Abbildung 66), dass dieses keine Si-OH Gruppen enthält. Folglich müssen die bei der Hydrolyse gebildeten wenigen Si-OH Gruppen komplett kondensiert sein. Dementsprechend hat das Hybridpolymer keine Möglichkeit, bei Abdampfen des Lösemittels und thermischer Behandlung über weitere Kondensationsreaktionen von Si-OH Gruppen auszuhärten. Ein entsprechender Versuch bei 75 °C lieferte eine viskose Flüssigkeit anstelle eines Feststoffes. Folglich gelang es nicht, aus HPS2f und Zeolithpulver feste Schichtproben herzustellen.

2 Ergebnisse und Diskussion

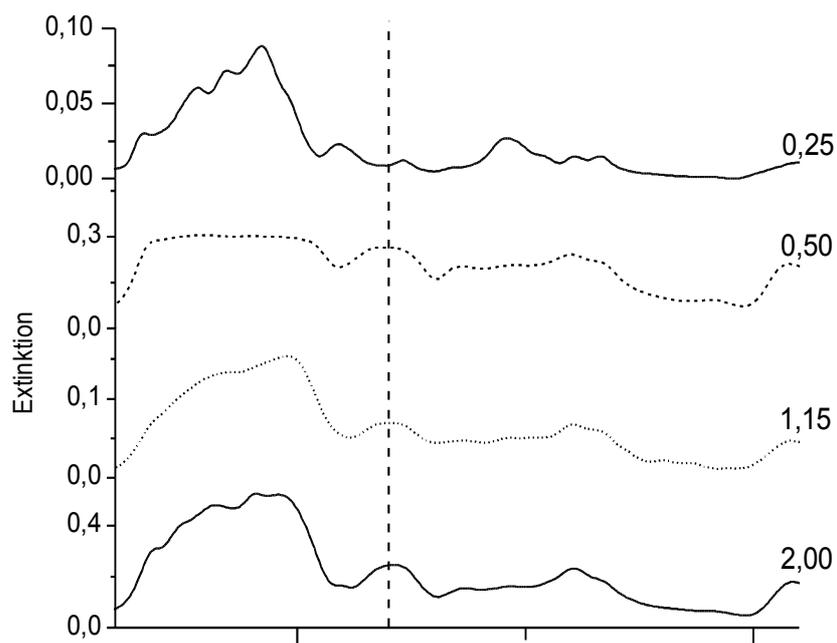


Abbildung 66: IR-Spektren von Solen, die mit verschiedenen H₂O/Si-OR-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 0,25: HPS2f, 0,50: HPS2g, 1,15: HPS2c, 2,00: HPS2h.

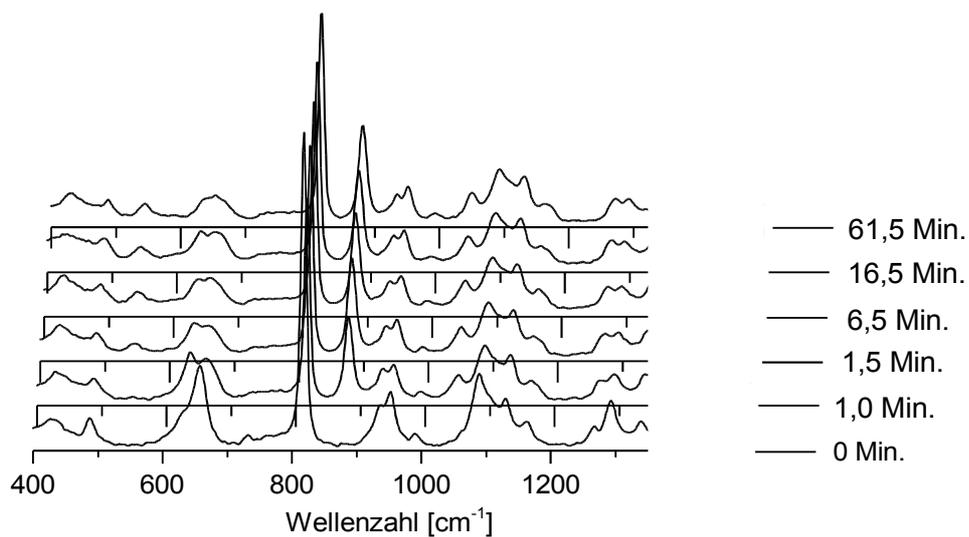


Abbildung 67: Raman-Spektren von der Synthese des HPS2f-Sols (H₂O/SiOH = 0,25): Angegeben ist die Zeit zwischen Beginn der H₂O/HCl-Zugabe und der Messung [Minuten]. Die H₂O/HCl-Zugabe war nach 1,5 Minuten abgeschlossen.

2 Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 21 sind die Resultate aus der Ermittlung der chemischen Struktur der Sole gegenübergestellt, die mittels NMR-Spektroskopie und Wassergehaltsbestimmung ermittelt wurden. Es wird deutlich, dass sich deren Kondensationsgrad nur geringfügig unterscheidet. Der Hydrolysegrad für HPS2g ist jedoch deutlich geringer.

Abbildung 68 zeigt die Resultate der Gelpermeationschromatographie. HPS2c und HPS2g weisen das geringste Elutionsvolumen auf, wobei das von HPS2c etwas niedriger ausfällt. Das HPS2h-Hybridpolymer hingegen wird erst bei vergleichsweise hohen Lösemittelmengen eluiert.

Dies zeigt, dass die Größe der Solpartikel in der Reihenfolge HPS2h, HPS2g, HPS2c zunimmt, wobei der Unterschied zwischen HPS2c und HPS2g vergleichsweise gering ausfällt.

Tabelle 21: Relative Mengen hydrolysierter bzw. kondensierter Si-O-X Bindungen in den Solen, die mit unterschiedlichen H₂O/Si-OEt-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan synthetisiert wurden: Daten wurden aus ¹H NMR-Messungen (Ethanol/Isopropanol-Verhältnis) und Resultaten der H₂O Gehaltsbestimmung nach Karl-Fischer berechnet:

H ₂ O/Si-OEt	Anteil Si-OEt [%]	Anteil Si-OH [%]	Anteil Si-O-[Si] [%]
0,5 (HPS2g)	8,5 ± 0,3	0,7 ± 0,9	90,8 ± 1,2
1,15 (HPS2c)	1,1 ± 0,3	10,3 ± 1,3	88,5 ± 1,6
2,0 (HPS2h)	0,0 - 0,2	14,8 ± 1,3	85,3 ± 1,6

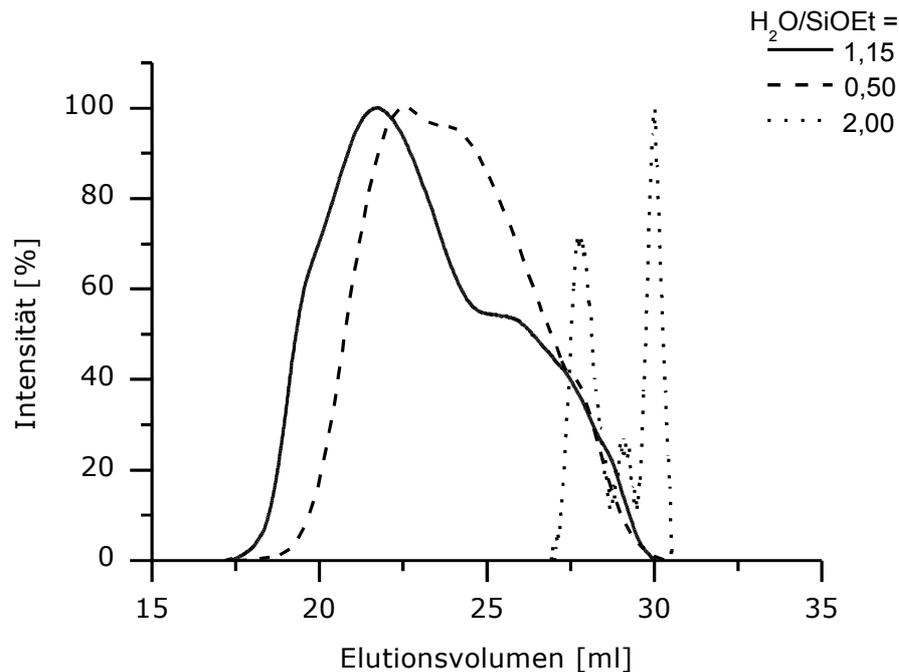


Abbildung 68: Resultate der GPC mit Solen, die mit verschiedenen $H_2O/Si-OEt$ -Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 1,15 (HPS2c), 0,5 (HPS2g), 2,0 (HPS2h).

Abbildung 69 zeigt die Stickstoffadsorption an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und den Solen HPS2c, HPS2g und HPS2h. Die auf den Zeolithanteil normierten Isothermen der Komposite mit HPS2g und HPS2h liegen recht nahe an den Referenzkurven (Zeolith ohne Binder). Lediglich der Anstieg bei hohen Drücken ist weniger stark ausgeprägt. Die Werte von HPS2g weisen dabei eine erkennbare Niederdruckhysterese auf.

Die Isothermenverläufe lassen jeweils auf eine hohe Zeolithporenereichbarkeit schließen, wobei für die Probe mit $H_2O/Si-OR = 1,15$ vom Vorliegen einer signifikanten Menge an Zusatzporen an der Zeolith/Bindemittel-Grenzfläche ausgegangen werden kann. Die Niederdruckhysterese ist ein Indiz dafür, dass im Verlauf der Messung eine Strukturänderung des Hybridpolymers gewisse Zeolithporen zugänglich macht. Zur Begründung dieser Schlussfolgerungen sei auf die Diskussion ähnlicher Beispiele in Kapitel 2.1.3.3.1 und Kapitel 2.3.1.4 verwiesen.

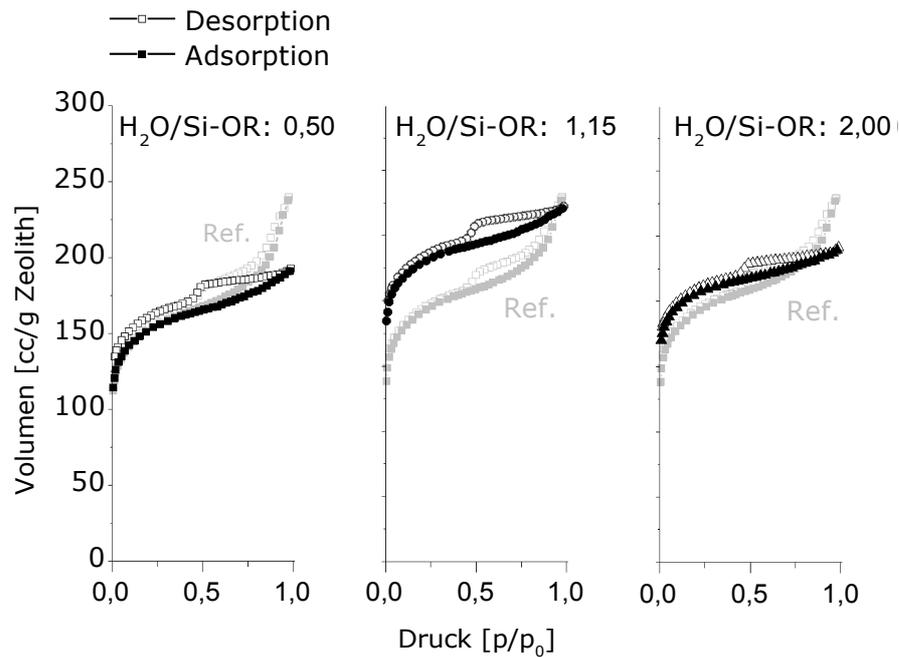


Abbildung 69: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die mit unterschiedlichen $H_2O/Si-OEt$ Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden: 0,50 (HPS2g), 1,15 (HPS2c), 2,00 (HPS2h).

In Abbildung 70 sind die Resultate der mechanischen Untersuchungen an Kompositschichten mit HPS2c, HPS2g und HPS2h zusammengefasst. Die Wischfestigkeit ist für die Probe mit HPS2c am geringsten und für die Schicht mit HPS2h, dem Sol mit dem höchsten Wassergehalt bei der Hydrolyse, am höchsten.

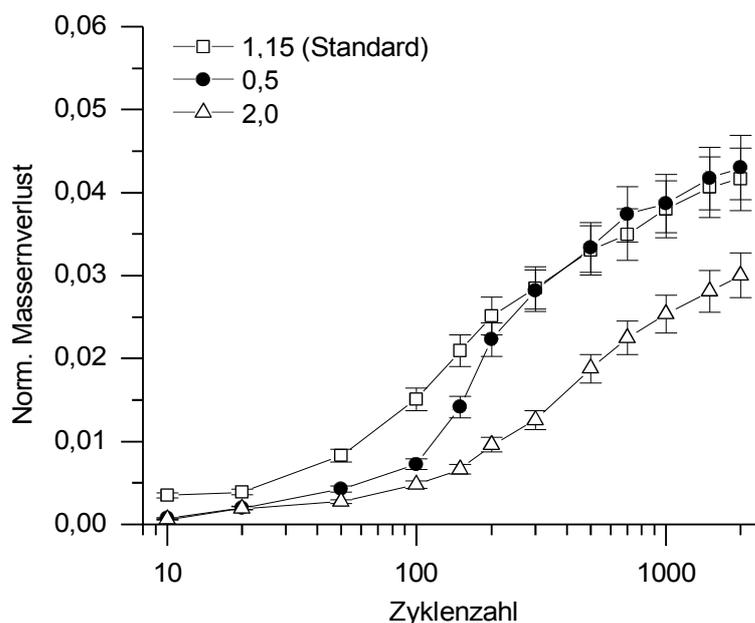


Abbildung 70: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die mit unterschiedlichen H₂O/Si-OEt-Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan hergestellt wurden. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

Fazit

Bei dem Vergleich der Resultate aus der Stickstoffadsorption mit denen der GPC-Messungen und der mechanischen Untersuchungen wird deutlich, dass sich die Kompositschicht mit einem H₂O/SiOEt-Verhältnis von 2,0 hinsichtlich der Solpartikelgröße und der mechanischen Eigenschaften deutlich von den anderen Proben mit einem H₂O/SiOEt Verhältnis von 1,15 bzw. 0,5 unterscheidet. Bei der Stickstoffadsorptionskapazität ist jedoch kein großer Unterschied festzustellen. Die Probe mit einem H₂O/SiOEt Verhältnis von 1,15 (Basissystem) wies die höchste Zeolithporenzugänglichkeit auf und enthielt die größten Solpartikel.

Zusammenfassend erwiesen sich die untersuchten Kompositschichten hinsichtlich ihrer Stickstoffadsorptionskapazität relativ unempfindlich auf die untersuchten Variationen des H₂O/SiOEt-Verhältnisses. Entsprechend ist es möglich, die Wischfestigkeit durch die Erhöhung der Hydrolysewassermenge deutlich zu verbessern, ohne dabei hohe Einbußen bei der Zeolithporenreichbarkeit hinnehmen zu müssen.

2.3.2.4 Erhöhung des organischen Anteils im Sol

Um zu verstehen, wie sich ein erhöhter Anteil organischer Bestandteile im Hybridpolymer auf die Erreichbarkeit der Zeolithporen in den Kompositschichten auswirkt, wurden in einer weiteren Versuchsreihe Monomergemische eingesetzt. Neben dem in den bisherigen Versuchen verwendeten Bis(triethoxysilyl)ethan wurden verschiedene Mengen an Methacryloxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Dadurch erhält das Hybridpolymer einen höheren organischen Anteil und durch die Methacrylsäurereste eine Komponente, die unabhängig vom anorganischen Teil polymerisiert werden kann. Diese Reaktion lässt sich über UV-Bestrahlung initiieren und per IR-Spektroskopie verfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zu diesem Zweck die Banden der Vinyl- (ca. 1635 cm^{-1}), und der Carbonyl- Streckschwingung (etwa 1700 cm^{-1}) [12] verglichen (vgl. Abbildung 71 und 72).

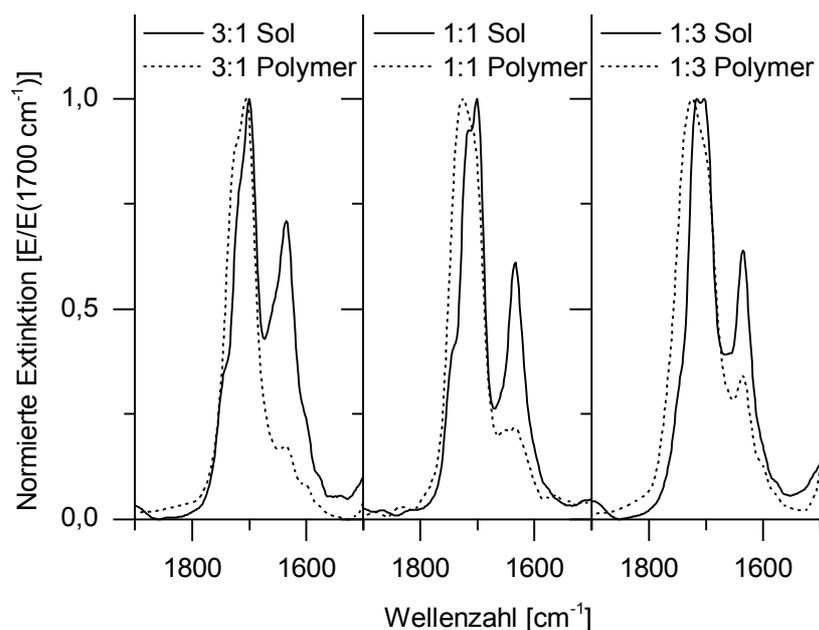


Abbildung 71: IR-Spektren der Sole aus verschiedenen Monomer-Gemischen und der daraus per UV-Härtung erhaltenen Schichten: Angegeben ist das Verhältnis der eingesetzten Monomere: Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) zu Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 3:1 (HPS8), 1:1 (HPS9), 1:3 (HPS10).

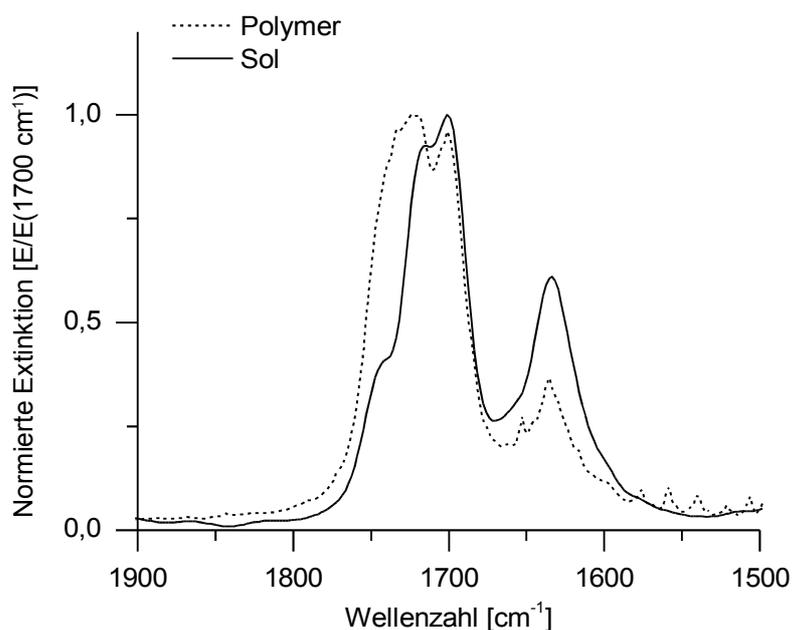


Abbildung 72: IR-Spektren des Sols aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): vor und nach der organischen Quervernetzung durch UV-Bestrahlung.

Insgesamt wurden Hybridpolymere mit drei verschiedenen Mischungen aus Bis(triethoxysilyl)ethan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan hergestellt: 3:1 (HPS8), 1:1 (HPS9) und 1:3 (HPS10). Zur Charakterisierung der Sole und der daraus erhaltenen Kompositschichten mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 kamen die gleichen Methoden wie in Kapitel 2.3.1.1 und 2.3.2.3 zum Einsatz. Am Beispiel von HPS9 wurde ferner untersucht, wie sich die organische Quervernetzung auswirkt. Diese wurde vor der Zeolithzugabe im Sol, nach dem Auftragen des Sol-Zeolith-Gemisches auf das Substrat oder gar nicht durchgeführt. Aufgrund der vielen anorganischen Vernetzungsmöglichkeiten des Sols wurden auch mit Systemen, die nicht organisch quervernetzt wurden, feste Schichten erhalten.

Tabelle 22 zeigt die chemische Zusammensetzung des anorganischen Teils der erhaltenen Sole. Die Werte wurden mit der in 2.3.1.1 diskutierten Methode berechnet, wobei die Bestimmung der Menge des gebildeten Methanols über das Singulett-Signal bei 3,3 ppm im ^1H NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 73) erfolgte, das den Methylprotonen des Methanols zugeordnet werden kann.

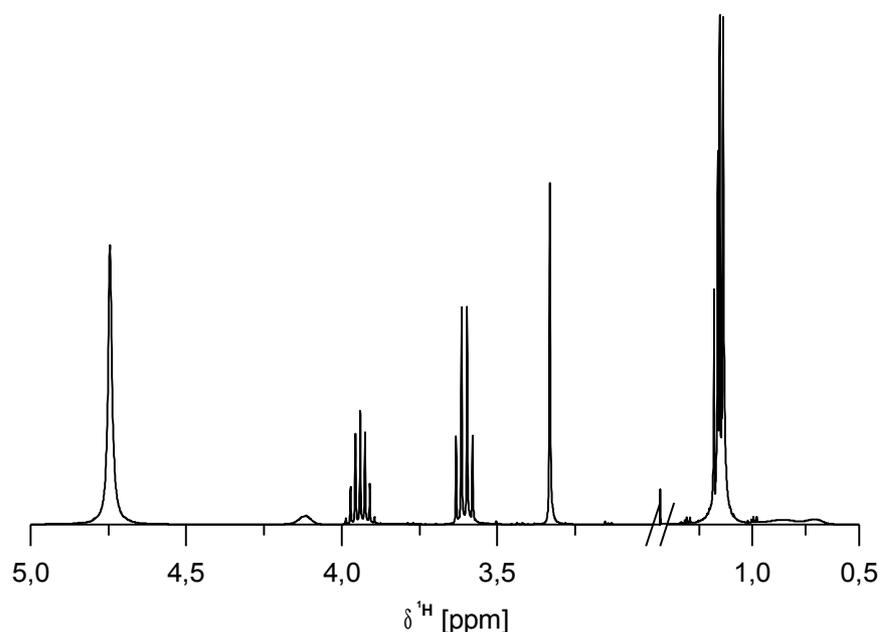


Abbildung 73: ^1H NMR des HPS9-Sols aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO).

Bis auf HPS10 wiesen die Proben ähnliche Hydrolyse- und Kondensationsgrade auf. Lediglich das genannte Sol zeigte eine etwas stärkere Kondensation und einen geringeren Anteil an Si-OH Gruppen.

Die Ergebnisse der Gelpermeationschromatographie in Abbildung 74 zeigen, dass das Elutionsvolumen, und damit die Größe der Solpartikel, mit steigendem Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan in der Monomermischung zunimmt. Dieses Resultat steht in Einklang mit Resultaten aus der Literatur [126]. Darin wurde gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle organische Reste an Alkyltrialkoxysilanen bei der Solherstellung die intermolekulare Kondensation erschweren. Die Probe des organisch vernetzten Sols brauchte erwartungsgemäß das geringste Elutionsvolumen, das der höchsten Partikelgröße entspricht.

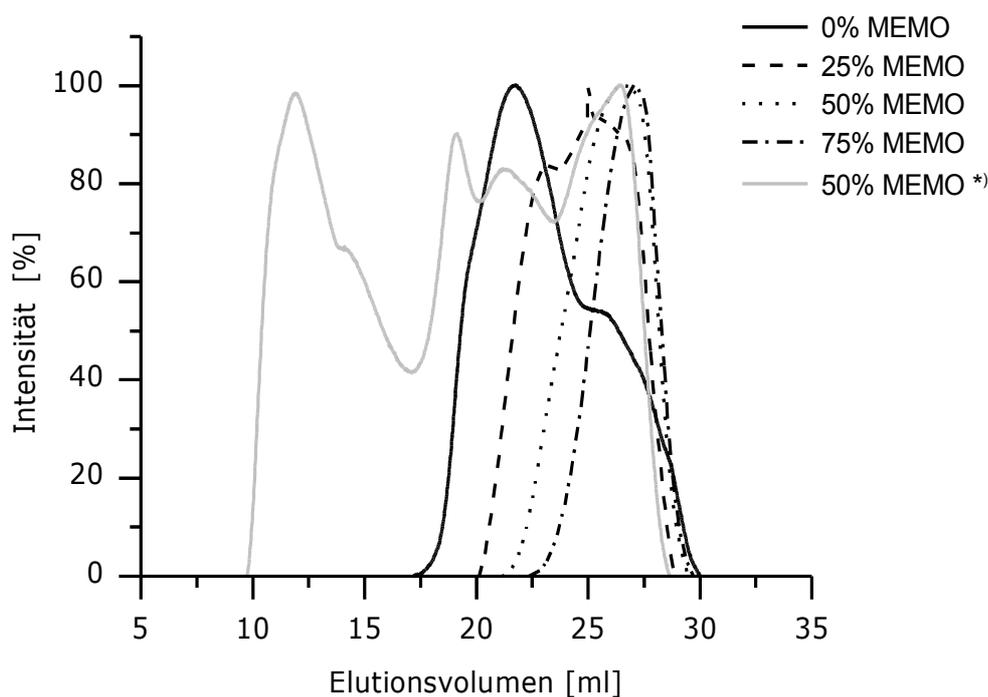


Abbildung 74: Resultate der GPC von Solen, die aus verschiedenen Monomer-Gemischen aus Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10). *) Sol wurde vor der Messung organisch quervernetzt.

Tabelle 22: Relative Mengen hydrolysierter bzw. kondensierter Si-O-X Bindungen in den Solen, die mit verschiedenen Verhältnissen aus Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Die Daten wurden aus ^1H NMR-Spektren (Ethanol/Isopropanol-Verhältnis) und Resultaten der H_2O -Gehaltsbestimmung nach Karl-Fischer berechnet:

BTSE: MEMO	Anteil (Si-OEt + Si-OMe) [%]	Anteil Si-OH [%]	Anteil Si-O-[Si] [%]
1:0 (HPS2c)	$1,1 \pm 0,3$	$10,3 \pm 1,3$	$88,5 \pm 1,6$
3:1 (HPS8)	$0,7 \pm 0,3$	$8,8 \pm 1,7$	$90,6 \pm 2,0$
1:1 (HPS9)	$2,2 \pm 0,3$	$9,9 \pm 1,8$	$87,9 \pm 2,1$
1:3 (HPS10)	$0,2 \pm 0,1$	$5,4 \pm 1,4$	$94,5 \pm 1,7$

Die Resultate der Stickstoffadsorptionsmessungen an Kompositschichten mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780, die in Abbildung 75 gegenübergestellt sind, lassen einen eindeutigen Trend erkennen. Je mehr Methacryloxypropyltrimethoxysilan in das Sol eingearbeitet wird, desto niedriger ist das Adsorptionsvermögen der Schicht. Die Probe mit HPS10 weist keine signifikante Stickstoffaufnahme auf. Bemerkenswert ist außerdem die Niederdruckhysterese der Schichten mit

2 Ergebnisse und Diskussion

HPS8 und HPS9. Wie in Kapitel 2.1.3.3.1 und Kapitel 2.3.1.4 erläutert, lässt diese vermuten, dass Zeolithporen existieren, die erst durch Schwellen des Bindemittels erreichbar werden.

Die aufgetretene Tendenz der abnehmenden Stickstoffaufnahmekapazität mit steigendem Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan in der Monomermischung steht in Einklang mit Beobachtungen aus der Literatur. In [11] wurden Kompositschichten mit Zeolithen und Solen aus Tetraethoxysilan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan untersucht. Dabei wiesen nur die Proben aus einem Sol mit hohem Anteil an Tetraethoxysilan eine gute Zeolithporenerreichbarkeit auf. Des Weiteren bestätigen die hier erhaltenen Resultate die Annahme aus den Vorversuchen, dass sich organische Seitenketten in der Hybridpolymerphase negativ auf das Adsorptionsvermögen von Kompositschichten mit Zeolithen auswirken (vgl. Kapitel 2.1.3.4).

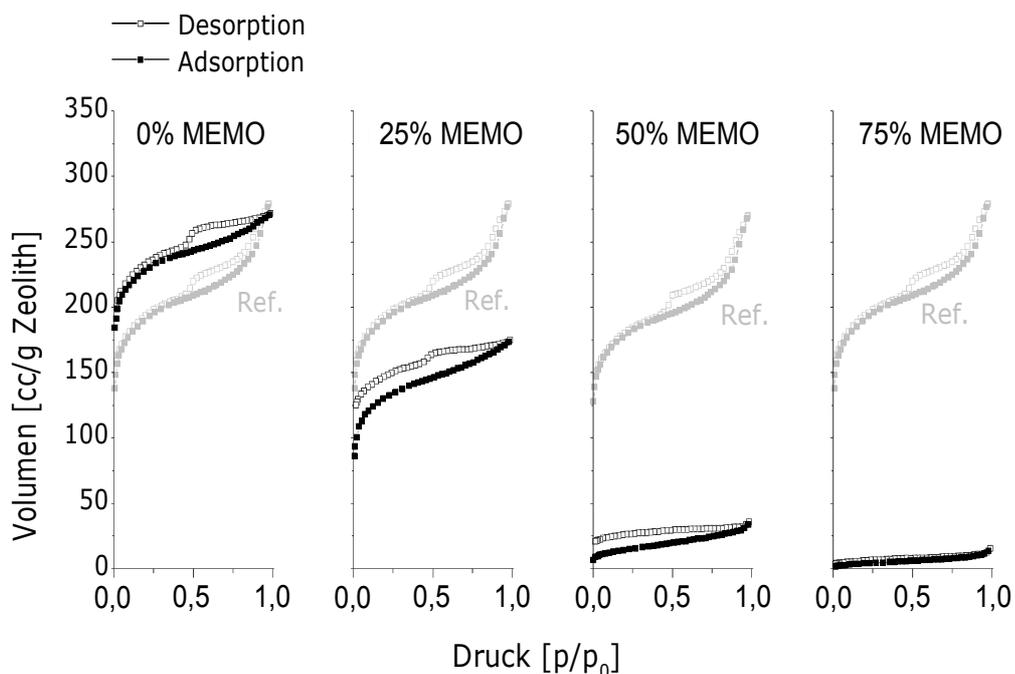


Abbildung 75: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die aus einem Monomergemisch aus Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10).

Ein unerwartetes Ergebnis lieferten die Stickstoffadsorptionsmessungen an Kompositschichten mit HPS9 und verschiedenen Vernetzungsmethoden der organischen Komponente. Abbildung 76 stellt die Resultate gegenüber.

2 Ergebnisse und Diskussion

Es ist ersichtlich, dass das Komposit mit dem vor der Zeolithzugabe im Sol organisch vernetzten Hybridpolymer als einzige Probe eine hohe Sorptionskapazität aufweist. Der Verlauf der auf den Zeolithanteil normierten Isotherme reicht fast an die Referenzkurve (Zeolith ohne Binder) heran und hat eine ähnliche Form. Daher ist anzunehmen, dass ein Großteil der Zeolithporen in der Kompositschicht erreichbar ist. Des Weiteren ist auch in dieser Probe das Vorliegen von zusätzlichen Poren an der Hybridpolymer-Zeolith-Phasengrenze oder in unvollständig gefüllten Partikelzwischenräumen zu erwarten, die ebenfalls zum gemessenen adsorbierten Volumen beitragen. Diese Hypothese wurde in Kapitel 2.3.2.2 begründet.

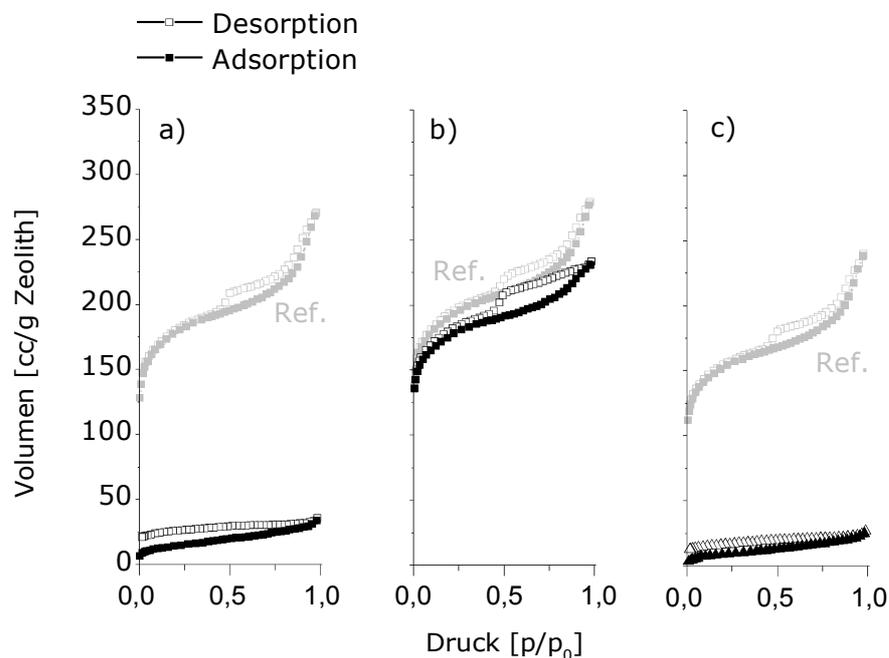


Abbildung 76: Stickstoffsorptionsisothermen der Schichtenproben von Kompositen aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen aus 1:1 Bis(triethoxysilyl)ethan und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (HPS9), die unterschiedlich gehärtet wurden: a) Standardbedingungen: UV, dann 75 °C / 6 h, b) organische UV-Quervernetzung vor Zeolithzugabe, dann 75 °C für 6 h, c) 75 °C / 6 h, kein UV.

Die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen an den Kompositschichten sind in Abbildung 77 und 78 gegenübergestellt. Anhand der Werte in Abbildung 77 wird deutlich, dass die Wischfestigkeit der Proben mit zunehmendem Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan abnimmt. Dieser Trend lässt sich mit Kondensationsreaktionen zwischen SiOH-Gruppen des Hybridpolymers und SiOH-Gruppen an der Zeolithoberfläche erklären. Solche Reaktionen führen zu einer Anbindung des Polymers an die Zeolithoberfläche. Mit steigendem organischen Gehalt im Hy-

bridpolymer nimmt der Anteil an SiOH-Gruppen ab, und damit stehen weniger Verknüpfungsmöglichkeiten mit der Zeolithoberfläche zur Verfügung. Die Kurven in Abbildung 78 zeigen, dass die Wischfestigkeit des Systems mit HPS9 durch organische Quervernetzung im Sol vor der Zeolithzugabe gesteigert werden konnte.

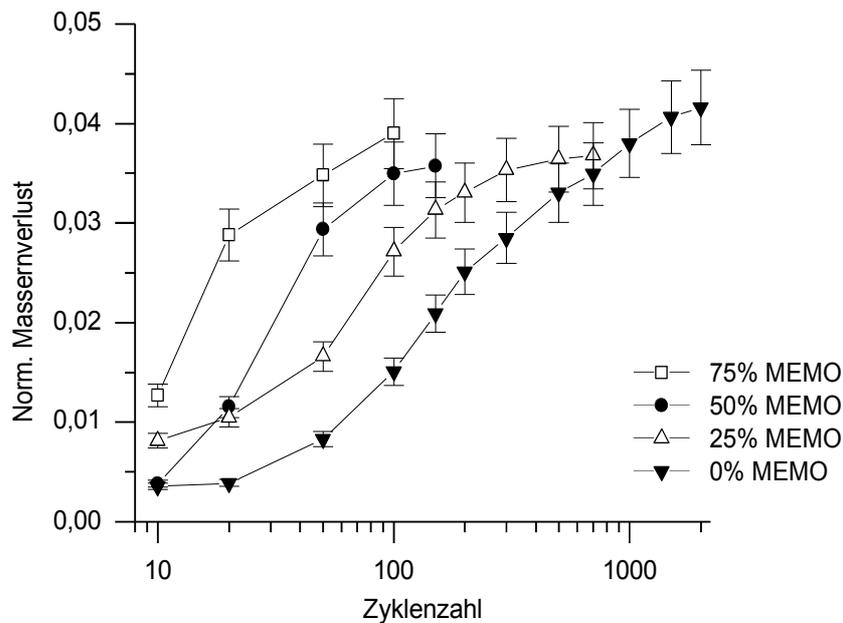


Abbildung 77: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen, die aus Mischungen von Bis(triethoxysilyl)ethan (BTSE) und Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) hergestellt wurden: Angegeben ist der molare Anteil an Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO): 0 % (HPS2c), 25 % (HPS8), 50 % (HPS9) und 75 % (HPS10). Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

Die erhöhte Wischfestigkeit des Komposits mit organischer Polymerisation vor der Zeolithzugabe entspricht nicht den Erwartungen. Eine mögliche Begründung besteht darin, dass durch die veränderte Struktur im Mittel die äußeren SiOH-Gruppen sterisch weniger stark abgeschirmt werden und daher über Kondensationsreaktionen mehr Si-O-Si-Bindungen mit der Zeolithoberfläche eingehen können.

Fazit

Für die Versuchsreihe mit diversen MEMO-Gehalten korreliert der Trend der Stickstoffadsorptionskapazitäten mit dem der Molekülgrößen, die aus den ermittelten Elutionsvolumina qualitativ

2 Ergebnisse und Diskussion

abgeleitet werden können. Die Wischfestigkeiten zeigen eine gegenläufige Reihenfolge. Wie in Kapitel 2.3.2.1 und 2.3.2.2 diskutiert, sind diese Abhängigkeiten ein Indiz für einen geringen Einfluss der Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkung auf die Ausbildung der Gefügestruktur in den Kompositschichten.

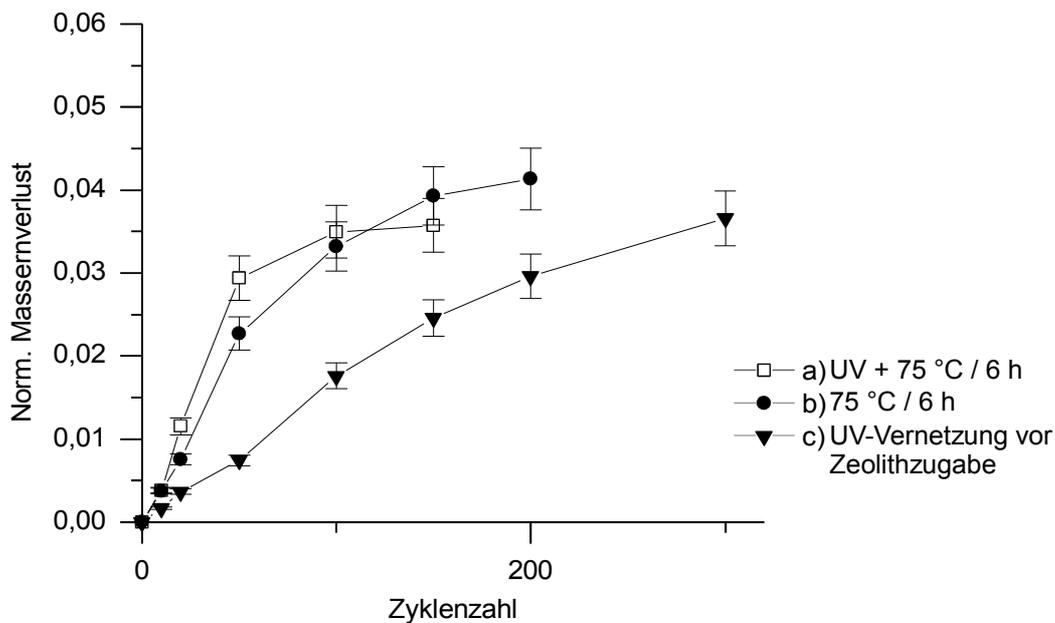


Abbildung 78: Test auf Wischfestigkeit mit Crockmeter an Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Solen aus 50 % Bis(triethoxysilyl)ethan und 50 % Methacryloxypropyltrimethoxysilan (HPS9), die unterschiedlich gehärtet wurden: a) Standardbedingungen: UV, dann 75° C/ 6 h, b) nur thermisch, c) organische Quervernetzung vor Zeolithzugabe. Die Massenverluste wurden auf den Feststoffanteil (Masse) pro Volumen Beschichtungslack normiert.

Andererseits weist die Kompositschicht mit dem im Solzustand organisch quervernetzten Hybridpolymer eine etwas geringere Zeolithporenerreichbarkeit auf, als in Relation zu dem gemessenen Elutionsvolumen und dem oben beschriebenen Trend zu erwarten gewesen wäre. Dieses Phänomen spricht dafür, dass auch ein gewisser Einfluss der Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkung auf die Ausbildung der Kompositstruktur vorliegt.

Die Ausbildung von Si-O-Si Verknüpfungen zwischen dem Hybridpolymer und der Zeolithoberfläche kommt dabei als strukturgebende Einflussgröße nicht in Frage, da der Trend der mechanischen Eigenschaften zeigt, dass die Proben mit vielen solcher Si-O-Si-Bindungen eine hohe Zeolithporenerreichbarkeit aufweisen.

Prinzipiell wären auch Anziehungen über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine denkbare Ursache, diese müssten aber mit steigendem organischen Gehalt des Hybridpolymers abnehmen.

Folglich bleiben nur freistehende organische Seitenketten als strukturgebende Einflussgrößen. Diese können theoretisch in die Zeolithporen eindringen, was zu einem „Festkrallen“ der dazugehörigen Makromoleküle an die Zeolithoberfläche führen kann. Der organische Anteil der Proben mit verschiedenen MEMO-Gehalten korreliert gegenläufig mit der Stickstoffadsorptionskapazität, wie es beim Vorliegen eines solchen Effekts zu erwarten ist. Partielles Eindringen von Polymerketten aus Kohlenwasserstoffen in die Poren von Zeolithen ist ein aus der Literatur bekanntes Phänomen [108, 110, 111] und wurde bereits an Zeolith Y CBV 780 und Polypropylen beobachtet [109].

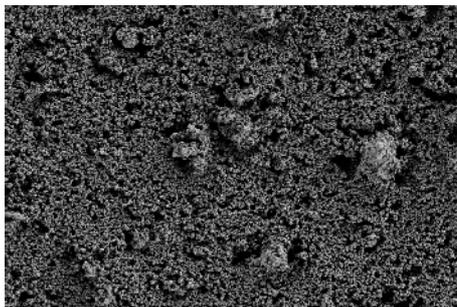
Vor diesem Hintergrund wird die gemessene Stickstoffadsorptionskapazität der Probe mit organischer Quervernetzung des Sols plausibel, wenn man annimmt, dass sowohl die Größe der Solpartikel als auch das Eindringen von freistehenden organischen Seitenketten in Zeolithporen einen Einfluss auf die Strukturausbildung der Kompositschichten haben.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen in diesem Kapitel die Beobachtung aus [11] und Kapitel 2.1.3.4 bestätigt, dass freistehende organische Reste im Hybridpolymer-Sol dessen Eignung als Bindemittel für die Herstellung von Zeolithschichten herabsetzen. Es stellte sich heraus, dass dieser Effekt auf der Größe der Solpartikel und dem Eindringen von freistehenden organischen Resten des Hybridpolymers in Zeolithporen beruht.

Andererseits stellte sich heraus, dass die Einschränkung der Zeolithporenerreichbarkeit durch organische Vernetzung vor der Zeolithzugabe abgemildert werden kann. Jedoch ist es schwierig, die Verknüpfung der organischen Komponenten im Sol durchzuführen, ohne dabei ein Gel zu erhalten, das sich nicht mehr weiterverarbeiten lässt.

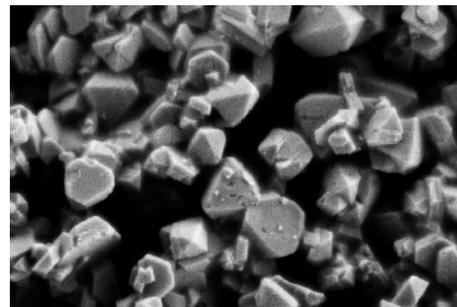
2.3.3 Wasserdampfadsorption

Der Vergleich der REM-Aufnahmen von Kompositschichten aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c bzw. HPS10, die in den Abbildungen 79-82 dargestellt sind, zeigt keine erkennbaren Unterschiede. Dies war nicht erwartet worden, da die Kompositschicht mit HPS2c eine nahezu vollständige und die Probe mit HPS10 keine Erreichbarkeit der Zeolithporen aufweist (vgl. Abbildung 75).



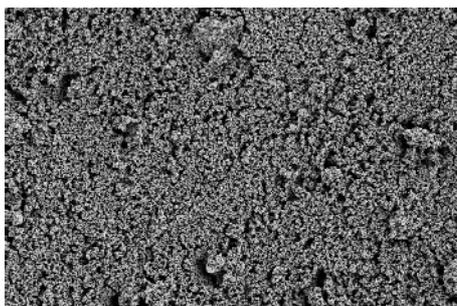
10 µm

Abbildung 79: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10.



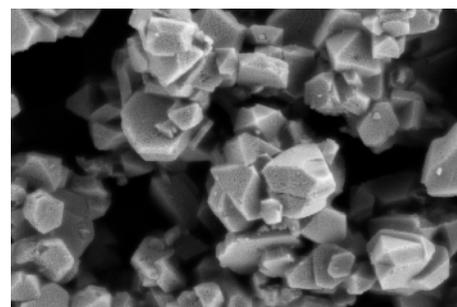
500 nm

Abbildung 80: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10 (Vergrößerte Darstellung von Abbildung 79).



10 µm

Abbildung 81: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c.



500 nm

Abbildung 82: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c (Vergrößerte Darstellung von Abbildung 81).

Dementsprechend ist zu erwarten, dass die Zeolithe im Komposit mit HPS10 von einer Hybridpolymerschicht überzogen sind. Eine solche ist in den REM-Aufnahmen nicht erkennbar. Dies

schließt jedoch nicht aus, dass eine solche Schicht in sehr dünner Form vorliegen kann. Per EDX-Analyse ließen sich die Zeolithphase und das Hybridpolymer allerdings nicht unterscheiden, da im Zeolith restliche adsorbierte organische Moleküle und die Al-Atome ungleichmäßig verteilt sind. Eine komplette Desorption der adsorbierten Verbindungen war, wie in Kapitel 2.2 gezeigt, ohne Beschädigung der Probe nicht möglich. Auch mit Hilfe des Rückstreuelektronendetektors konnte aufgrund des geringen Materialkontrasts und der hohen Rauigkeit der Probe keine Unterscheidbarkeit der beiden Phasen erreicht werden.

Zu Vergleichszwecken wurde ein Komposit aus Zeolith Y CBV 780 und Polyethylenimin als Modellsystem untersucht. Dessen REM-Aufnahme zeigt ebenfalls keine erkennbare Polymerschicht auf den Zeolithpartikeln (vgl. Abbildung 83). Dennoch konnte das Polymer auf der Zeolithoberfläche über den bei der EDX-Analyse detektierten Stickstoff nachgewiesen werden. Damit wurde demonstriert, dass auf der Zeolithoberfläche Polymerschichten vorliegen können, die zu dünn sind, um in einer REM-Aufnahme erkannt zu werden.

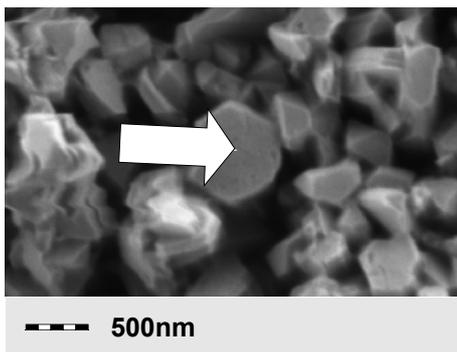


Abbildung 83: REM-Aufnahme: Draufsicht auf Kompositsschicht aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und Polyethylenimin (PEI).

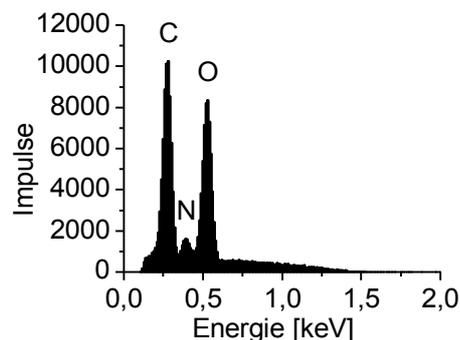


Abbildung 84: EDX-Analyse an der in Abbildung 83 markierten Stelle.

Die Resultate der Stickstoffadsorption wiederum legen nahe, dass äquivalente Strukturen im Komposit aus HPS10 und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 vorliegen. Die Zeolith-Bindemittel-Wechselwirkungsmöglichkeiten über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen wird durch die organische Komponente im Bindemittel vermindert. Damit bleiben als Ursache nur freistehende organische Seitenketten des Hybridpolymers. Diese können zumindest partiell in Zeolithporen eindringen (vgl. Kapitel 2.3.2.4), wodurch die Ausbildung einer Monolage an Polymermolekülen auf der Zeolithoberfläche begünstigt wird. In einer Studie aus der Literatur [195] konnte eine ähnliche Schicht bei der Entnetzung von PE von porösen SiO₂ Oberflächen beobachtet werden.

Die oben diskutierten Phänomene lassen vermuten, dass die Zeolithporen in der Kompositprobe aus HPS10 und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 per Diffusion durch die dünne Hybridpolymer-schicht relativ gut erreichbar sein könnten. Aus der Literatur ist die Wasserdampfaufnahme als Charakterisierungsmethode für die Zugänglichkeit von Zeolithen in einer defektfreien Polymermatrix bekannt [2]. Entsprechend wurde im Rahmen dieser Arbeit ein ähnliches Prinzip gewählt. Die Resultate der Wasserdampfadsorptionsmessungen an entsprechenden Schichtproben sind in Abbildung 85 und 86 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Versuche mit den jeweiligen Einzelkomponenten sind in Abbildung 87 dargestellt. Unter Berücksichtigung, dass die Mikroporen des Zeolithen aufgrund der Kapillarkräfte vor allen größeren Poren gefüllt werden, lässt sich aus der im Zeolith adsorbierten Wassermasse schließen, dass alle Mikroporen gefüllt sind (vgl. Tabelle 17 auf Seite 92). Der Vergleich mit den Messungen an Kompositen zeigt, dass diese soviel Wasserdampf adsorbierten, wie bei vollständiger Erreichbarkeit der Zeolithe erwartet werden kann. Interessant ist auch die relativ starke H₂O-Adsorption der reinen Hybridpolymere. Diese ist insbesondere vor dem Hintergrund beachtlich, dass die zum Vergleich gemessene Wasserdampfaufnahme des Zeolithen der Füllung aller Mikroporen entspricht (vgl. Tabelle 17 auf Seite 92). Offensichtlich schwellen die untersuchten Hybridpolymere in Wasserdampf stark an. Ein solches Verhalten ist bei entsprechender Flexibilität und Hydrophilie des Materials plausibel.

Fazit

Zusammenfassend konnte mit den Versuchen in diesem Kapitel gezeigt werden, dass Zeolithporen in Kompositen unter entsprechenden Bedingungen auch über Diffusion geeigneter Moleküle durch die Bindemittelphase erreicht werden können. Des Weiteren weisen die untersuchten Hybridpolymere unabhängig von der Zusammensetzung des Bindemittels ein hohes Adsorptionsvermögen für Wasserdampf auf.

Außerdem wurde demonstriert, dass mit der HPS10 enthaltenden Kompositen ein System hergestellt wurde, in dem die Zeolithporen unter bestimmten Bedingungen erreichbar (Raumtemperatur und H₂O(g) als Adsorptiv) und bei anderen Bedingungen nicht erreichbar sind (-196 °C und N₂ als Adsorptiv). Dies ist ein Indiz dafür, dass es möglich sein könnte, über die Temperatur die Erreichbarkeit von Zeolithporen in einer Kompositen-schicht mit Hybridpolymeren zu steuern.

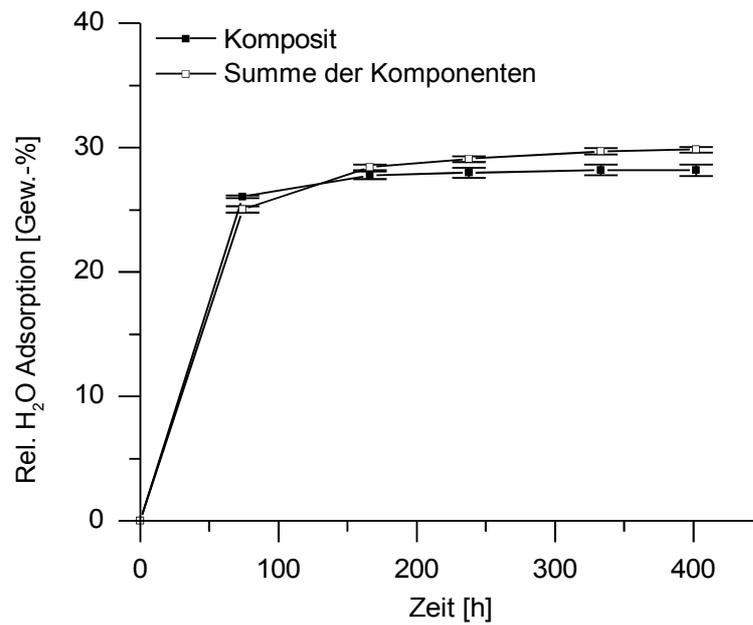


Abbildung 85: Wasserdampfadsorption an der Schichtprobe eines Komposits aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS2c. Zum Vergleich: Summe der Adsorptionen der Einzelkomponenten mit dem jeweiligen Massenanteil multipliziert.

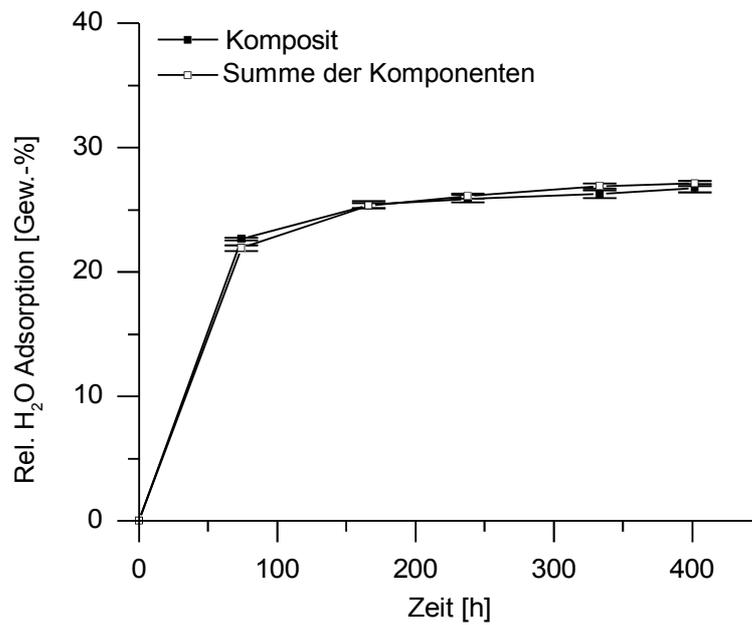


Abbildung 86: Wasserdampfadsorption an der Schichtprobe eines Komposits aus 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 und HPS10. Zum Vergleich: Summe der Adsorptionen der Einzelkomponenten mit dem jeweiligen Massenanteil multipliziert.

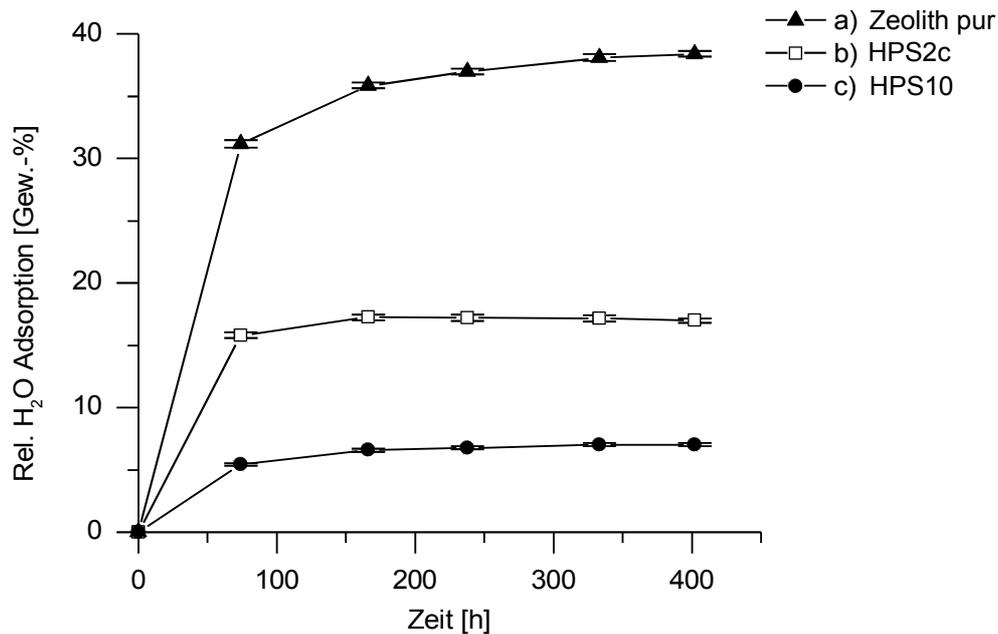


Abbildung 87: Wasserdampfadsorption an: a) Zeolith Y CBV 780, b) gehärtetes HPS2c-Sol ohne Zeolith, c) gehärtetes HPS10-Sol ohne Zeolith.

2.3.4 Fazit der Untersuchungen an Kompositschichten aus Zeolith Y CBV 780 und HPS2c

Abschließend betrachtet haben die in Kapitel 2.3 durchgeführten Versuche zur Variation des Kompositschicht-Basissystems aus HPS2c mit 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 folgende Erkenntnisse geliefert:

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie konnte die Mikrostruktur des Basissystems aufgeklärt werden. Dabei stellte sich heraus, dass die Kompositschicht ein signifikantes freies Volumen in der Dimension von Makroporen aufweist. Diese Sekundärporen entstehen dadurch, dass das Bindemittel nicht den gesamten Partikelzwischenraum ausfüllen kann.

Es konnte gezeigt werden, dass in einer Kompositschicht mit einem Sol auf Bis(triethoxysilyl)ethan-Basis ein hoher Zeolithanteil und ein hoher Hydrolyse- und Kondensationsgrad des Sols erforderlich sind, um eine gute Zeolithporenereichbarkeit zu erzielen. Die Zugabe von Methacryloxypropyltrimethoxysilan stellte sich sowohl im Bezug auf die Stickstoffadsorptionskapazi-

tät als auch auf die Wischfestigkeit als kontraproduktiv heraus. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Trends, die in Kapitel 2.1.3.4 sichtbar wurden.

Die Ausbildung der Gefügestruktur wird hauptsächlich von der Solpartikelgröße und freistehenden organischen Seitenketten beeinflusst.

Ferner zeigte sich, dass die Wischfestigkeit nicht direkt mit der Zugänglichkeit der Zeolithporen zusammenhängt. Dies ermöglicht prinzipiell eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften, ohne dabei eine Verschlechterung der Stickstoffadsorptionskapazität in Kauf nehmen zu müssen. Die vergleichsweise höchste Wischfestigkeit zeigten Kompositschichten mit Hybridpolymeren, die einen hohen Anteil an anorganischen Komponenten und verhältnismäßig viele Si-OH Gruppen aufwiesen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die mechanischen Eigenschaften primär von der Anzahl an Si-O-Si Verknüpfungen abhängen, die durch Kondensation von Si-OH-Gruppen zwischen der Bindemittelphase und den Zeolithoberflächen gebildet werden.

Die Messung der Wasserdampfadsorption führte zu dem Ergebnis, dass auch eine Kompositschicht ohne signifikante Stickstoffadsorptionskapazität über einen Lösungs-Diffusions-Prozess erreichbare Zeolithporen aufweisen kann, sofern die Zeolithoberfläche nur von einer dünnen Polymerschicht bedeckt ist. Ein entsprechendes System enthält Zeolithporen, die unter bestimmten Bedingungen erreichbar (Raumtemperatur und $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ als Adsorptiv) und bei anderen Bedingungen nicht erreichbar sind (-196 °C und N_2 als Adsorptiv).

2.4 Potentielle Anwendungen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kompositschichten sind durch ihre hohe Zeolithporenreichbarkeit und ihre Flexibilität für potentielle Anwendungen geeignet, bei der hydrophobe Moleküle auf variablen Oberflächen adsorbiert werden müssen. Exemplarisch wurden zwei Anwendungsbeispiele, die Formaldehydadsorption und der Einsatz als Matrix für katalytische Partikel, explizit untersucht.

2.4.1 Raumlufreinigung: Formaldehydadsorption

Ein potentielles Anwendungsfeld liegt in der Adsorption von organischen Schadstoffen aus der umgebenden Atmosphäre. Ein prominentes Beispiel für solche Verbindungen stellt Formaldehyd dar. Durch die Verschärfung von Gesetzen wurde dessen Emission aus Spanplattenmöbeln drastisch reduziert. Dennoch ist es nach wie vor ein wesentlicher Schadstoff, der durch Ausgasen aus Möbeln und beim Bau verwendeten Bindemitteln zur Belastung der Atemluft beiträgt [196]. Besonders in Vitrinen von Museen stellt Formaldehyd einen problematischen Schadstoff dar [197, 198, 199, 200].

Da der Trend besteht, die Lüftungszeiten in Gebäuden zu minimieren, wächst der Bedarf nach Materialien, die zur Reinigung der Raumluf beitragen können [196, 44]. Entsprechend war es ein Ziel dieser Arbeit, die hergestellten Kompositschichten auf ihre Eignung zur Aufnahme entsprechender Schadstoffe zu prüfen.

Aufgrund seiner Bedeutung wurde Formaldehyd als Testmolekül gewählt. Aus der Literatur ist der Einsatz von Zeolithen oder zeolithhaltiger Schichten zur Formaldehydaufnahme bekannt [3, 8, 201].

Die Adsorptionsmessungen an den hier beschriebenen Materialien wurden am Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) durchgeführt. Als Probe kam eine Kompositschicht aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 zum Einsatz. In Kapitel 2.3.1 wurde dieses System ausführlich charakterisiert und zeigte eine nahezu vollständige Erreichbarkeit der Zeolithporen. Zum Vergleich erfolgte die Untersuchung einer reinen Hybridpolymerschicht und eines unbeschichteten Substrats. Bei den Messungen wurde Formaldehyd kontinuierlich in die stetig mit Luft durchströmte Probenkammer gegeben. Dabei wurde der zeitliche Verlauf der Formaldehydkonzentration

2 Ergebnisse und Diskussion

on bestimmt (Dosierungsphase). Nach dem Ende der Aldehydzugabe wurde ermittelt, wie schnell die Formaldehydkonzentration abfiel (Abklingphase).

Die Resultate sind in Abbildung 88 und 89 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass die Formaldehydkonzentration in der Kammer am Anfang der Dosierungsphase durch die Anwesenheit der Kompositsschicht verzögert anstieg. Dies zeigt, dass Formaldehyd in der Kompositsschicht adsorbiert wurde. Nach einer gewissen Zeit drehte sich der Trend um, was auf eine Desorption von Formaldehyd schließen lässt. Etwa fünf Stunden stieg die Konzentration dann zu höheren Werten.

In der Abklingphase nahm die Formaldehydkonzentration in der Kammer der Kompositprobe langsamer ab (vgl. Abbildung 89). Dies lässt sich nur mit der Desorption von Formaldehyd aus der Kompositsschicht erklären.

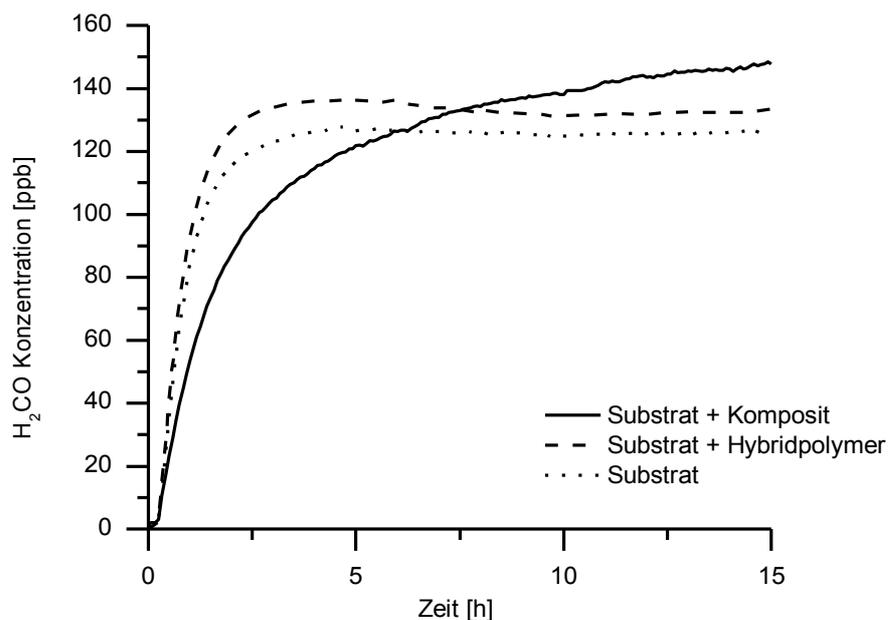


Abbildung 88: Adsorption von Formaldehyd aus der Gasphase an Schichtproben: Substrat: Aluminiumfolie, Hybridpolymer: HPS2c, Komposit: HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Gemessen wurde die Formaldehydkonzentration in den Probenkammern bei Anwesenheit der entsprechenden Schichten.

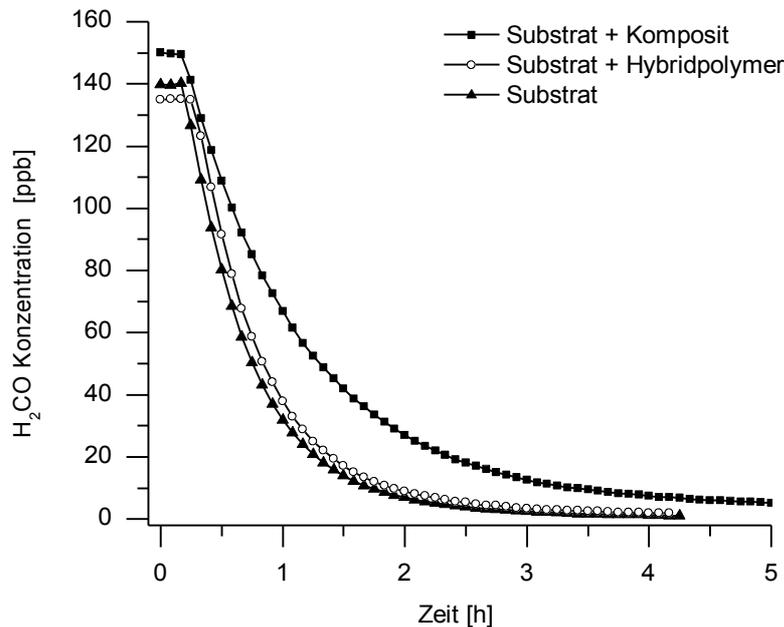


Abbildung 89: Adsorption von Formaldehyd aus der Gasphase an Schichtproben: Desorptionsphase nach Formaldehydaufnahme: Substrat: Aluminiumfolie, Hybridpolymer: HPS2c, Komposit: HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780. Gemessen wurde die Formaldehydkonzentration in den Probenkammern bei Anwesenheit der entsprechenden Schichten.

Für mögliche technische Anwendungen ist es wichtig, dass das Formaldehyd nicht nur aufgenommen, sondern auch wieder desorbiert werden kann [8, 200]. Die diskutierten Beobachtungen sind ein deutliches Indiz dafür, dass die untersuchte Kompositschicht Formaldehyd reversibel adsorbieren kann. Damit ist sie für Anwendungen zur Verminderung der Formaldehydkonzentration in entsprechend belasteten Räumen von potentiell Interesse. Die Reversibilität der Adsorption ermöglicht eine einfache Wiederaufbereitung der Schicht. Durch ihre Flexibilität ist auch der Einsatz auf biegbaren Substraten möglich. Die aufgezeigten Resultate demonstrieren außerdem die generelle Anwendbarkeit für die Raumluftreinigung mittels Adsorption organischer Schadstoffe.

2.4.2 Trägerschicht für photokatalytische Partikel

Als zweites Anwendungsbeispiel wurden durch Abscheidung von TiO_2 auf der Zeolithphase der Kompositschichten photokatalytisch aktive Materialien hergestellt. Entsprechend modifizierte

Partikel sind von Interesse, da sie das Adsorptionsvermögen des Zeolithen für hydrophobe Moleküle mit den photokatalytischen Eigenschaften des hydrophilen TiO_2 kombinieren [77, 202].

Insbesondere für die Aufbereitung von farbstoffbelasteten Abwässern sind solche Materialien von Interesse. Viele Farbstoffe sind biologisch nicht abbaubar und auch physikalisch schwer zu trennen [77].

Im Vergleich zu einer Pulverdispersion haben Schichten prinzipiell den Vorteil, dass sie als aktives Material nach der photokatalytischen Umsetzung nicht aufwendig isoliert werden müssen. Zeolith Y CBV 780 eignet sich aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften und des vergleichsweise hohen Porenvolumens [14, 203] gut für entsprechende Anwendungen.

In der hier beschriebenen Versuchsreihe wurde als repräsentatives Beispiel der Abbau von Methylblau analysiert. Dieser lässt sich leicht an festen Farbstoffschichten untersuchen [204].

Aus flüssiger Phase wurde TiO_2 in Form der Anatas-Modifikation zu einem Anteil von 17 Gew.-% auf Zeolith Y CBV 780 abgeschieden (Hydrolyse einer alkoholischen Titanbutoxid-Lösung in Anwesenheit des Pulvers). Das erhaltene Pulver wurde zu einer Kompositschicht verarbeitet.

Zusätzlich erfolgte die Herstellung von Vergleichsproben, um den Einfluss der Zeolith- bzw. TiO_2 -Phase identifizieren zu können. In einer Schicht wurde Zeolith Y CBV 780 durch Glaspulver ersetzt. In einer anderen Schicht kam anstelle des abgeschiedenen TiO_2 kommerziell erhältliches P25[®] zum Einsatz. Bei diesem handelt es sich um pyrogenes TiO_2 mit einem Anatas/Rutil-Verhältnis von etwa 3:1 und einem Primärpartikeldurchmesser unter 50 nm [205]. P25[®] wird in der Literatur oft als Referenzmaterial für die Untersuchung von Photokatalysatoren eingesetzt [206, 207].

2.4.2.1 Charakterisierung der modifizierten Zeolithe

Die durch Abscheidung von TiO_2 erhaltenen Nanopartikel auf Zeolith Y CBV 780 wurden per REM, XRD und Stickstoffadsorption untersucht. Abbildung 90 zeigt die REM-Aufnahme. Es ist deutlich erkennbar, dass sich auf der Zeolithoberfläche Partikel mit einem Durchmesser von etwa 50 nm ausgebildet haben. Auf dem Bild von unbehandeltem Zeolith Y CBV 780 in Abbildung 91 sind entsprechende Strukturen nicht vorhanden. Sichtbar sind lediglich die aus der Dealuminierung resultierenden Poren.

2 Ergebnisse und Diskussion

Das XRD-Spektrum in Abbildung 92 zeigt neben den für FAU typischen Reflexen [74] auch die charakteristischen Signale des Anatas bei $2\theta = 25.4^\circ$, 37.9° und 48.1° [208].

Der Vergleich der Stickstoffadsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 780 mit und ohne abgedehntem TiO_2 ist in Abbildung 93 dargestellt. Am Verlauf der auf den Zeolithanteil normierten Isothermen bei kleinen Drücken ist erkennbar, dass sich die Menge an Mikroporen nicht unterscheidet. Demzufolge haben sich darin keine Ablagerungen aus TiO_2 gebildet. Die etwas höheren Werte für das TiO_2 -haltige Material bei hohen Drücken sind auf Partikelzwischenräume zurückzuführen. Aus der Literatur ist bekannt, dass entsprechende Zwischenräume bei einem Partikeldurchmesser unter 100 nm in der Größenordnung von Mesoporen liegen (Porendurchmesser: 2 - 50 nm) [92, 93].

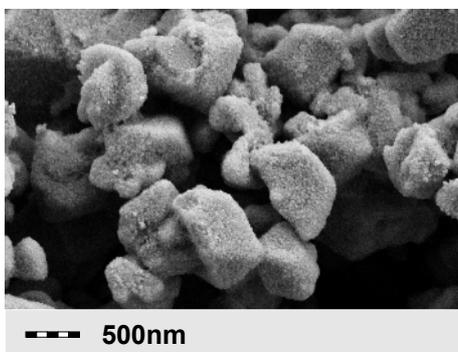


Abbildung 90: REM-Aufnahme: Auf Zeolith Y CBV 780 abgeschiedenes TiO_2 .

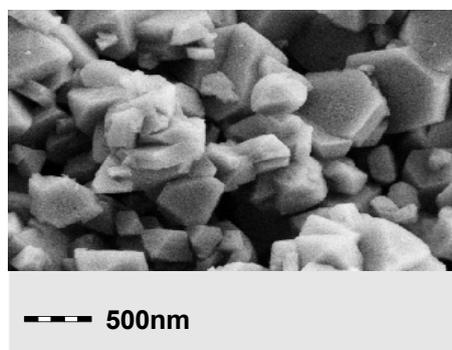


Abbildung 91: REM-Aufnahme: Unbehandelter Zeolith Y CBV 780.

2 Ergebnisse und Diskussion

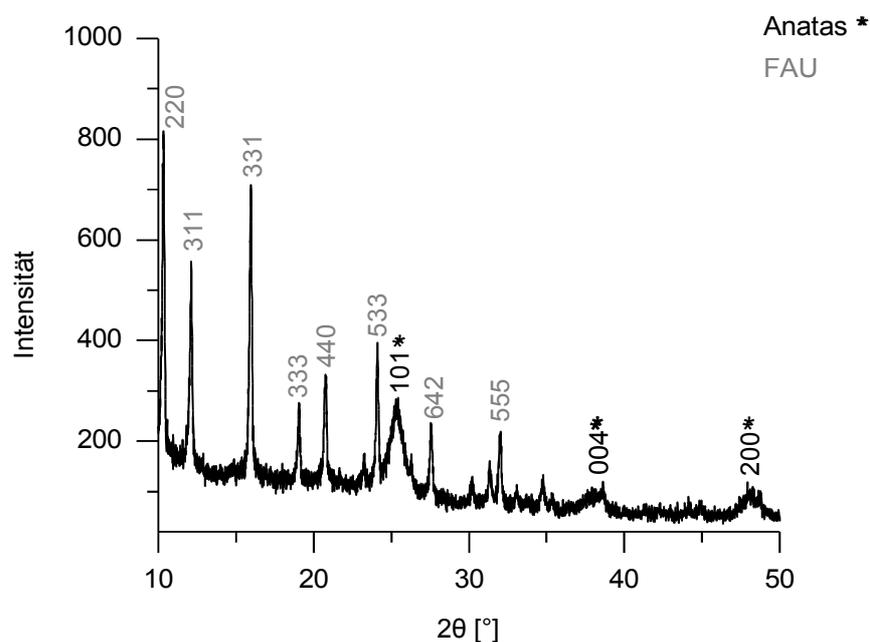


Abbildung 92: XRD-Spektrum von auf Zeolith Y CBV 780 abgeschiedenem TiO_2 . Die Zuordnung der Reflexe erfolgte analog [74] bzw. [208].

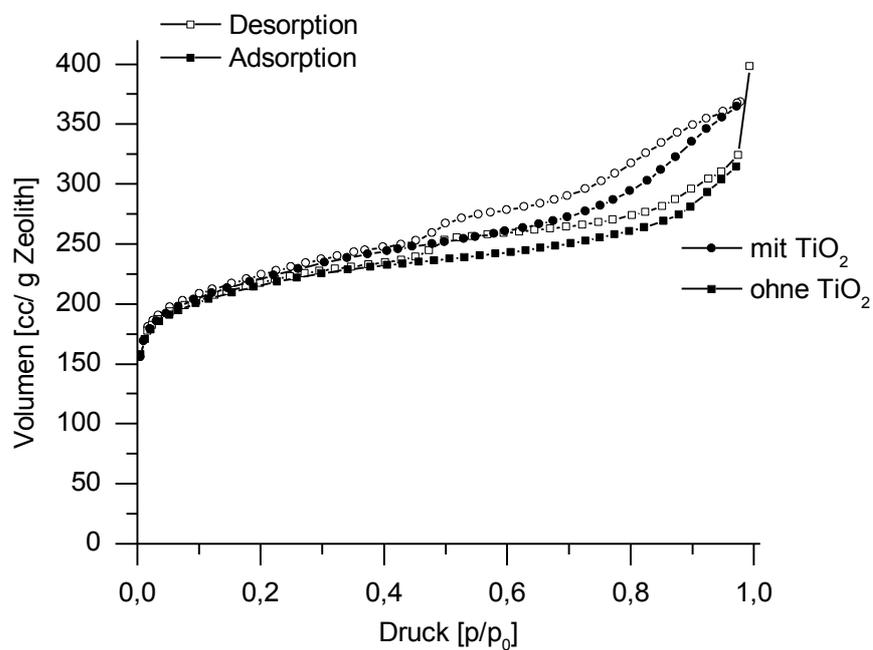


Abbildung 93: Stickstoffadsorptionsisothermen von Zeolith Y CBV 780 mit und ohne abgeschiedenem TiO_2 . Das adsorbierte Volumen wurde auf die Zeolithmasse normiert.

2 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend bestätigen die Charakterisierungen, dass TiO_2 -Nanopartikel (Anatas) mit einem Durchmesser um 50 nm auf der Oberfläche von Zeolith Y CBV 780 abgeschieden wurden.

Die Ergebnisse der XRD- und der REM-Messungen mit TiO_2 , das auf Glaspulver abgeschieden wurde, zeigten analoge Resultate (vgl. Abbildung 94 und 95). Das XRD-Spektrum in Abbildung 95 weist außerdem die für amorphe Materialien charakteristische sehr breiten Bande auf, die in diesem Fall durch das Glaspulver hervorgerufen wird.

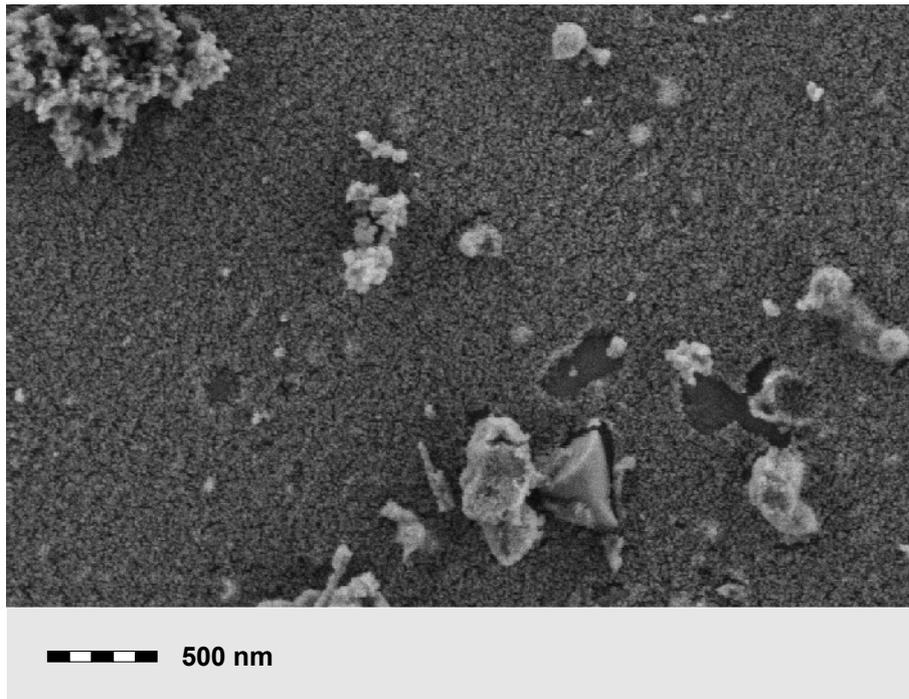


Abbildung 94: REM-Aufnahme: Auf Glaspulver abgeschiedenes TiO_2 .

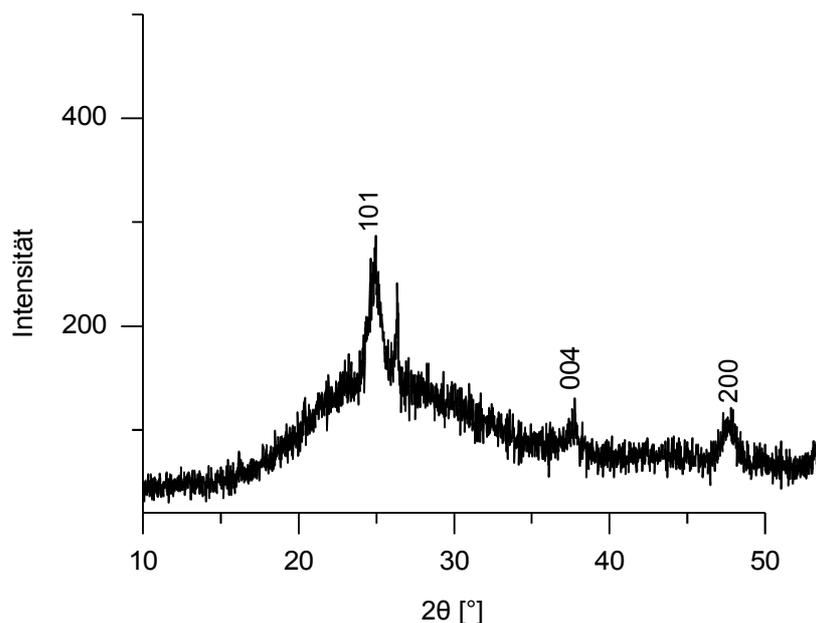


Abbildung 95: XRD-Spektrum von auf Glaspulver abgeschiedenem TiO₂. Die Zuordnung der Reflexe erfolgte analog [208].

2.4.2.2 Methylenblauabbau

Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wurden unterschiedliche Kompositschichten (vgl. Tabelle 23) in eine Methylenblaulösung getaucht, getrocknet und anschließend mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt. Per UV-Vis-Spektroskopie wurden die Absorptionsspektren von Methylenblau gemessen und darüber der Abbau der adsorbierten Farbstoffschicht verfolgt. Die Resultate sind in den Abbildungen 96-101 aufgeführt. Dabei sind jeweils die Spektren abgebildet, die vor und nach dem Tauchen in Methylenblaulösung bzw. nach unterschiedlichen Belichtungszeiten gemessen wurden.

Der Vergleich der UV-Vis-Spektren in Abbildung 96-99 zeigt, dass die Schichten mit Zeolith deutlich mehr Methylenblau adsorbieren können als die Probe, die stattdessen Glaspulver enthält. Dieses Phänomen ist auf die Porosität des Zeoliths zurückzuführen.

Bei Betrachtung des Methylenblauabbaus ist ein deutlicher katalytischer Effekt des TiO₂ zu beobachten. Dieser ist für die Probe mit abgeschiedenem TiO₂ auf der Zeolithoberfläche, bei der das Ausgangssignal nach 31 h fast vollständig abgeklungen ist, stärker ausgeprägt als bei Zugabe des kommerziell erhältlichen P25[®]. Der Grund dafür liegt in der besseren Erreichbarkeit der di-

rekt auf der Zeolithoberfläche befindlichen Partikel. Auffällig ist außerdem, dass die Probe mit Zeolith ohne TiO_2 im Vergleich zur Schicht ohne Zeolith mit TiO_2 einen deutlich schnelleren Methylenblauabbau zeigt. Dies weist auf eine zusätzliche katalytische Aktivität der Zeolithphase hin.

Um zu klären, inwieweit die beschriebenen Phänomene durch direkte Photolyse verursacht werden, wurde eine Vergleichsprobe aus 83 Vol.-% Glaspulver und HPS2c untersucht. Der Verlauf des Methylenblauabbaus ist in Abbildung 99 zu sehen. Nachdem anfänglich große Mengen Farbstoff abgebaut werden, stabilisiert sich ab ca. 63 h die gemessene Färbung. Entsprechend können die im vorigen Absatz diskutierten Beobachtungen nur in geringem Ausmaß über direkte Photolyse erklärt werden. Ein Grund für den stetig langsamer werdenden Farbstoffabbau könnte darin liegen, dass die bei der direkten Zersetzung der Farbstoffmoleküle entstehenden Produkte eine passivierende Schicht auf dem TiO_2 bilden. Ebenfalls wäre denkbar, dass das Methylenblau im Verlaufe des Experimentes tiefer in die Kompositschicht eindiffundiert ist und damit für das UV-Licht schlechter zu erreichen war.

Als Konsequenz wurde eine weitere Vergleichsprobe untersucht, bei der getestet wurde, ob der in Abbildung 96 dokumentierte Farbstoffabbau auf eine thermisch induzierte Katalyse durch den Zeolithen zurückzuführen ist. Dazu wurde eine weitere Probe mit Methylenblau auf einer Kompositschicht mit Zeolith Y CBV 780 ohne TiO_2 bei 60°C im dunklen Ofen gelagert. Das Resultat ist in Abbildung 101 dargestellt. Es ist erkennbar, dass ohne die Lichteinstrahlung keine signifikante Zersetzung des Farbstoffs eintritt.

Damit bleiben zwei mögliche Erklärungen für den unerwartet schnellen Farbstoffabbau bei Bestrahlung der zeolithhaltigen Schicht. Zum einen ist es möglich, dass der Zeolith ausschließlich den Abbau von angeregten Farbstoffmolekülen katalysiert. Zum anderen kann O_3 , welches durch den UV-C Anteil im Sonnenlicht aus dem Luftsauerstoff gebildet werden kann [209], im Zeolithnetzwerk adsorbiert werden und dadurch leichter mit den Farbstoffmolekülen in Berührung kommen. Ein ähnliches Phänomen wurde in der Literatur als Ursache für die Beschleunigung von Ozonolysereaktionen durch die Anwesenheit von Zeolithen angenommen [210, 211].

Fazit

Zusammengefasst haben die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche gezeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Kompositschichten aus Bis(triethoxysilyl)ethan basiertem Hybridpolymer und Zeolith Y CBV 780 gut als Träger von photokatalytisch aktiven TiO₂-Nanopartikeln geeignet sind. Es wurde demonstriert, dass die Zeolithphase in den Kompositschichten über ihr Adsorptionsvermögen zur hohen Reaktivität des erhaltenen Materials beiträgt. Entsprechend sind die untersuchten Schichten für Anwendungen, wie zum Beispiel die photokatalytische Reinigung von farbstoffbelasteten Abwässern, von potentiell Interesse.

Tabelle 23: Proben zum photokatalytischen Abbau von Schichten aus Methylenblau: Kompositschichten aus HPS2c-Hybridpolymer und den angegebenen Pulvern, die in eine ethanolische Methylenblaulösung getaucht und unter den angegebenen Bedingungen behandelt wurden. *) Um eine höhere Methylenblauadsorption zu erzielen, wurde für Probe Nr. 5 ein erhöhter Pulveranteil eingesetzt.

Probe Nr.	Pulver	Behandlungsparameter
1	70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780	Künstliches Sonnenlicht, 60 °C
2	70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 mit 21 % (pro Zeolithmasse) auf Zeolith abgeschiedenem TiO ₂	Künstliches Sonnenlicht, 60 °C
3	70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780 mit 21 % (pro Zeolithmasse) zugegebenem TiO ₂ (P25®)	Künstliches Sonnenlicht, 60 °C
4	70 Vol.-% Glaspulver mit darauf abgeschiedenem TiO ₂ (auf Pulvervolumen bezogener Massenanteil analog Probe 2)	Künstliches Sonnenlicht, 60 °C
5*)	83 Vol.-% Glaspulver	Künstliches Sonnenlicht, 60 °C
6	Zeolith Y CBV 780	

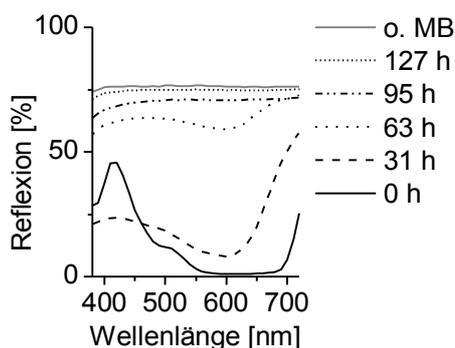


Abbildung 96: Spektren von Probe 1 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.

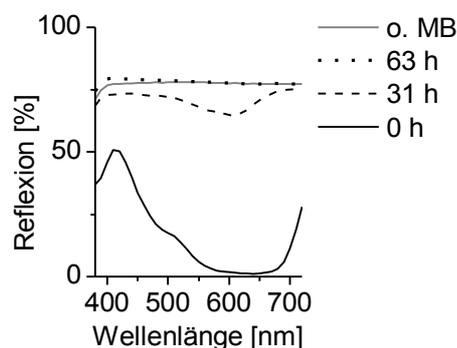


Abbildung 97: Spektren von Probe 2 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methylenblaulösung.

2 Ergebnisse und Diskussion

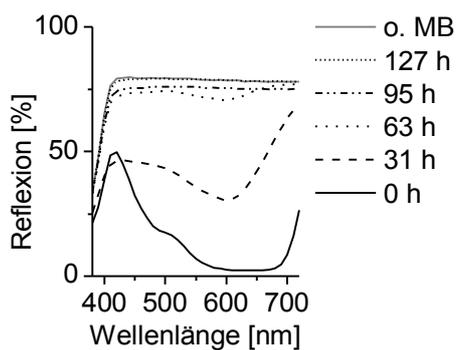


Abbildung 98: Spektren von Probe 3 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methyleneblaulösung.

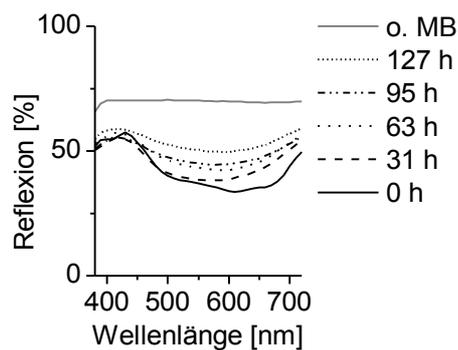


Abbildung 99: Spektren von Probe 4 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methyleneblaulösung.

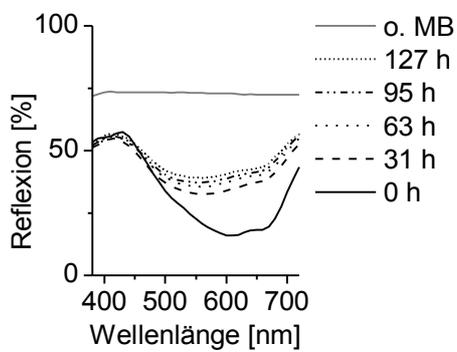


Abbildung 100: Spektren von Probe 5 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methyleneblaulösung.

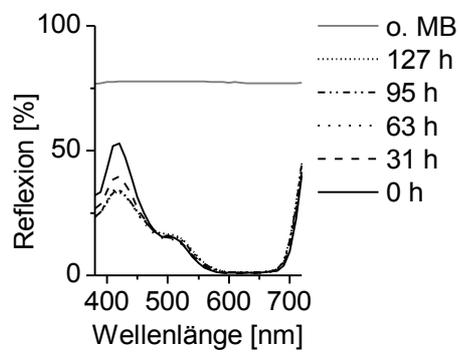


Abbildung 101: Spektren von Probe 6 (vgl. Tabelle 23) nach angegebenen Behandlungszeiten; o. MB: Probe vor Tauchen in Methyleneblaulösung.

3 Fazit

Insgesamt betrachtet wurden mit der vorliegenden Arbeit anhand von Solen aus Bis(triethoxysilyl)ethan und dealuminiertem Zeolith Y die strukturellen Voraussetzungen und Herstellungsparameter identifiziert, die zu einer guten Porenerreichbarkeit in Kompositschichten aus Hybridpolymeren und Zeolithpulvern führen. Dabei wurde ein Material entwickelt, das sich leicht auf flexible Oberflächen aufbringen lässt. Die entsprechenden Schichten platzen beim Biegen des Substrats nicht ab, sind wischfest und weisen eine nahezu vollständige Zeolithporenerreichbarkeit auf. Damit sind sie für Anwendungen im Bereich der Adsorption von organischen Schadstoffen einsetzbar.

Zu Beginn der Arbeit wurden Schichten mit diversen Gefügestrukturen verglichen, die alle eine Kompositschicht aus einem Zeolith und einem per Sol-Gel Verfahren hergestellten Hybridpolymer darstellen. Unter Berücksichtigung guter Zeolithporenerreichbarkeit und einfacher Herstellungsmöglichkeiten stellte sich die Verwendung des Polymers als Bindemittel für Zeolithpulverschichten als das beste Konzept heraus. Basierend auf diesem Prinzip wurden die Herstellungsparameter optimiert und eine Kompositschicht entwickelt, die zugängliche Zeolithporen aufwies und beim Biegen des Substrats nicht abplatzte.

Diese Probe wurde als Ausgangssystem für weitere Untersuchungen herangezogen. Per Ar-Adsorptionsmessung und REM-Aufnahmen konnte die Porenstruktur des Materials ermittelt werden.

Durch Herstellung und Analyse von Proben mit veränderten Herstellungsparametern wurde gezeigt, dass neben dem richtigen Zeolith-Bindemittel-Mischverhältnis eine hohe Solpartikelgröße und ein möglichst geringer Anteil an freistehenden organischen Seitenketten im Hybridpolymer die Voraussetzungen für eine Kompositschicht mit hoher Zeolithporenerreichbarkeit sind. Ein System, das über eine nahezu vollständige Zeolithporenerreichbarkeit verfügt, eine gute Wischfestigkeit aufweist und beim Biegen des Substrats nicht abplatzt, kann mit der in Tabelle 24 dargestellten Zusammensetzung erhalten werden.

Ferner zeigte sich, dass die Wischfestigkeit nicht direkt mit der Zugänglichkeit der Zeolithporen zusammenhängt. Dies ermöglicht prinzipiell eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften, ohne dabei eine Verschlechterung der Stickstoffadsorptionskapazität in Kauf nehmen zu müssen.

3 Fazit

Die Schichten mit der vergleichsweise höchsten Wischfestigkeit konnten mit Hybridpolymeren hergestellt werden, die einen hohen Anteil an anorganischen Komponenten und verhältnismäßig viele Si-OH-Gruppen aufwiesen. Dies legt die Vermutung nahe, dass die mechanischen Eigenschaften primär von der Anzahl an Si-O-Si Verknüpfungen abhängt, die durch Kondensation von Si-OH-Gruppen zwischen der Bindemittelphase und den Zeolithoberflächen gebildet werden.

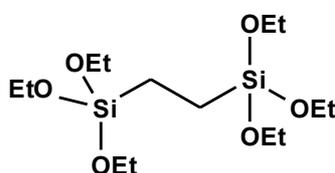
Des Weiteren wurde eine Kompositschicht hergestellt, die in der Stickstoffadsorptionsmessung nahezu keine, per Wasserdampfadsorptionsmessung aber eine nahezu vollständige Zeolithporen-erreichbarkeit aufwies. Die entsprechende Probe enthielt folglich Zeolithporen, die unter bestimmten Bedingungen erreichbar waren (Raumtemperatur und H₂O(g) als Adsorptiv) und bei anderen Bedingungen nicht erreichbar waren (-196 °C und N₂ als Adsorptiv). In der genannten Kompositschicht lagen Zeolithpartikeloberflächen vor, die nur mit einer sehr dünnen Hybridpolymerschicht bedeckt waren.

Durch reversible Adsorption von Formaldehyd konnte demonstriert werden, dass sich die erhaltenen Kompositschichten für die Aufnahme von organischen Schadstoffen eignen.

Durch die Anlagerung von TiO₂-Nanopartikeln auf der Zeolithoberfläche wurden Schichten erhalten, die in der Lage sind, Farbstoffe photokatalytisch abzubauen. Diese Erweiterung der untersuchten Systeme ist für Anwendungen in der Aufarbeitung schadstoffbelasteter Abwässer von Interesse.

Tabelle 24: Parameter für die Herstellung einer Kompositschicht mit nahezu vollständiger Porenerreichbarkeit des Zeolithen, guter Wischfestigkeit und Biegsamkeit.

Monomer	Zeolith	Zeolithanteil	Wichtige Parameter bei Solherstellung:	
			H ₂ O/Si-OH	HCl/Si-OH
Bis(triethoxysilyl)ethan:	Zeolith Y CBV 780	70 Vol.-%	1,15	3,0*10 ⁻³



4 Ausblick

Aus den Resultaten der Untersuchungen dieser Arbeit lassen sich Entwicklungsziele und Fragestellungen für weiterführende Studien ableiten. Diese sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Der nächste Entwicklungsschritt in Bezug auf eine Anwendung im Bereich Schadstoffadsorption bestünde in der Anpassung des Systems auf konkrete Materialanforderungen. Im Rahmen der Parameter, die eine gute Zeolithporenerreichbarkeit ermöglichen, müssten die Haltbarkeit der Kompositschicht und die Aufnahmekapazität für das entsprechende Adsorptiv optimiert werden. Zusätzlich wäre die Haftung auf den im konkreten Fall eingesetzten Substraten von zentraler Bedeutung. Zu dessen Verbesserung könnte eine spezielle reine Hybridpolymerschicht als Haftvermittler entwickelt werden.

In Kapitel 2.3.2.4 stellte sich heraus, dass durch organische Quervernetzung des Hybridpolymers vor der Zeolithzugabe auch bei hohem Anteil organischer Komponenten im Binder Kompositschichten mit guter Porenerreichbarkeit erhalten werden können. Daher wäre es von Interesse zu untersuchen, inwiefern Hybridpolymer-Sole aus Trialkoxysilanen organisch vernetzt werden können, ohne dabei zu vergelen. Dafür müsste zunächst ein System entwickelt werden, an dem sich die Polymerisation der Seitenketten möglichst gut kontrollieren lässt.

Die Versuche in Kapitel 2.3.3 haben gezeigt, dass es möglich ist, Kompositschichten zu erhalten, in denen die Zeolithe zwar von einer dünnen Hybridpolymerschicht bedeckt, aber durch Lösungs-Diffusions-Prozesse erreichbar sind. Mittels Anpassung der Bindemittelstruktur könnte es gelingen, ein Material zu erhalten, in dem die Poren nur für bestimmte Moleküle über solche Prozesse zugänglich sind. Eine entsprechende Schicht wäre für den Einsatz in Sensoren von großem Interesse. Andererseits wäre es denkbar, das Material dahingehend weiterzuentwickeln, dass sich die Porenerreichbarkeit durch Änderung der Umgebungsparameter gezielt schalten lässt.

Im Rahmen der Porenanalytik stellte sich heraus, dass HPS9 auch in viele durch die Dealuminierung des Zeolith Y hervorgerufene Poren nicht eindringen konnte (vgl. Kapitel 2.3.1.2 und 2.3.1.3). Dementsprechend sollte es möglich sein, statt einem Zeolith ein rein mesoporöses Material einzusetzen. Damit könnten pro Schichtmasse größere Porenvolumen erzeugt werden. Außerdem wäre es vorstellbar, in die Mesoporen katalytisch aktive Nanopartikel einzulagern.

5 Experimententeil

5.1 Methoden

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Charakterisierungstechniken vorgestellt werden. Da vorrangig die Erreichbarkeit von Zeolithporen in Kompositschichten ermittelt wurde, liegt das Hauptaugenmerk auf der Porenanalyse per Gassorption. Dies ist eine gängige Methode zur Charakterisierung der Adsorptionseigenschaften von porösen Materialien [212, 213, 214]. In weiteren Unterkapiteln werden die Elektronenmikroskopie, die Gelpermeationschromatographie, die Bestimmung von Oberflächenenergien und die zur Ermittlung der relativen Wischfestigkeit durchgeführten Tests erläutert.

5.1.1 Porenanalyse per Gassorption

Eine gängige Technik zur Bestimmung des Volumens offener Poren stellen Gasadsorptionsmethoden dar. Dabei wird nach Einstellung des Gleichgewichts die Druckdifferenz zwischen der Probenkammer und einer Vergleichskammer ohne Probe gemessen [215]. Gegenüber der Adsorption von Adsorptiven aus Lösungen hat dies den Vorteil, dass keine Fehler durch die Aufnahme von Lösemittelmolekülen auftreten können [216].

Die Stickstoffadsorption ist eine gängige Charakterisierungsmethode für Zeolithe [212]. Im Vergleich zu Messungen mit Krypton oder Argon ist der apparative Aufwand geringer [215]. Der Nachteil gegenüber der Verwendung von Argon liegt im Quadrupolmoment von Stickstoff, das zu einer Wechselwirkung mit dem Substrat führen kann. Dadurch kommt es zu Abweichungen bei dem angenommenen Platzbedarf pro Stickstoffmolekül. Außerdem können mit Argon aufgrund der geringeren Größe Poren ab einem Durchmesser von 0,41 nm anstatt 0,50 nm im Fall von Stickstoff analysiert werden [212]. Wenn die betreffende Probe nur kleine Mengen an porösem Material aufweist, empfiehlt sich die Verwendung von Krypton als Adsorptiv. Durch den geringen Sättigungsdampfdruck (ca. 1/300 im Vergleich zu Stickstoff) und das daraus resultierende verminderte Totvolumen können kleinste Mengen an adsorbiertem Gas detektiert werden [212, 215]. Eine weitere Verbindung, die zur Porenanalyse über die Adsorption herangezogen werden kann, ist Kohlendioxid. Diese Adsorptionsmessung erfordert nicht so geringe Temperaturen wie

im Fall von Stickstoff. Entsprechend kann bei ca. 0 °C gearbeitet werden, wobei die Diffusionsgeschwindigkeit des Messgases wesentlich höher ist. Der Nachteil im Vergleich zur Stickstoffadsorption besteht darin, dass wegen des größeren Sättigungsdampfdrucks auch höhere Drücke erforderlich sind, um vergleichbare Isothermen zu erhalten [212, 214].

5.1.1.1 Porenfüllung bei Gasadsorption

In Abhängigkeit von ihrer Form und Größe werden Poren während der Gasadsorption bei unterschiedlichen Drücken gefüllt. Bereits bei sehr kleinen Partialdrücken füllen sich Mikroporen, da die Adsorbatmoleküle darin mit mehreren Porenwänden gleichzeitig wechselwirken können. Bei weiterem Druckanstieg bildet sich auf der Oberfläche der Probe allmählich eine Schicht aus Adsorbatmolekülen aus. Im Fall der Physisorption kommt es zur Ausbildung mehrerer Lagen, wodurch die Schichtdicke nicht einheitlich sondern statistisch verteilt ist. Poren verhalten sich wie Kapillaren. Je kleiner ihr Durchmesser ist, desto stärker wird der Dampfdruck des Adsorptivs darin herabgesetzt. Wird im Verlauf der Messung der zur jeweiligen Pore gehörende Wert erreicht, kondensieren darin Adsorptivmoleküle unter Ausbildung eines Meniskus. Dieser Effekt wird als Kapillarkondensation bezeichnet [144]. Entsprechend werden die Poren bei der Gasadsorption nacheinander mit steigendem Radius gefüllt. In Makroporen tritt dieser Effekt erst nahe dem Sättigungsdampfdruck ein [213]. Abbildung 102 illustriert die oben beschriebenen Phänomene.

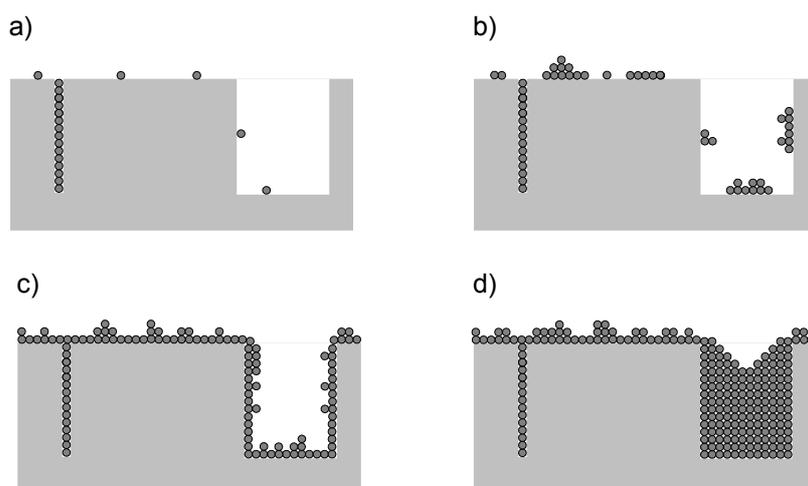


Abbildung 102: Adsorption von Gasmolekülen in Poren: a) geringer Druck: Füllung von Mikroporen, b) und c) weiterer Druckanstieg: statistische Mehrfachlagen-Adsorption, d) mittlere Relativdrücke: Kapillarkondensation in Mesoporen.

5.1.1.2 Qualitative Auswertung

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen Porendurchmesser und dem zur Füllung benötigten Druck können aus dem Verlauf der Gassorptionsisothermen Rückschlüsse auf die Form der untersuchten Poren gezogen werden. Zu diesem Zweck wurden mögliche Kurvenverläufe für Isothermen und Hysteresen von der IUPAC klassifiziert [144]. Die entsprechenden Kategorien sind in Abbildung 103 und Abbildung 104 gegenübergestellt.

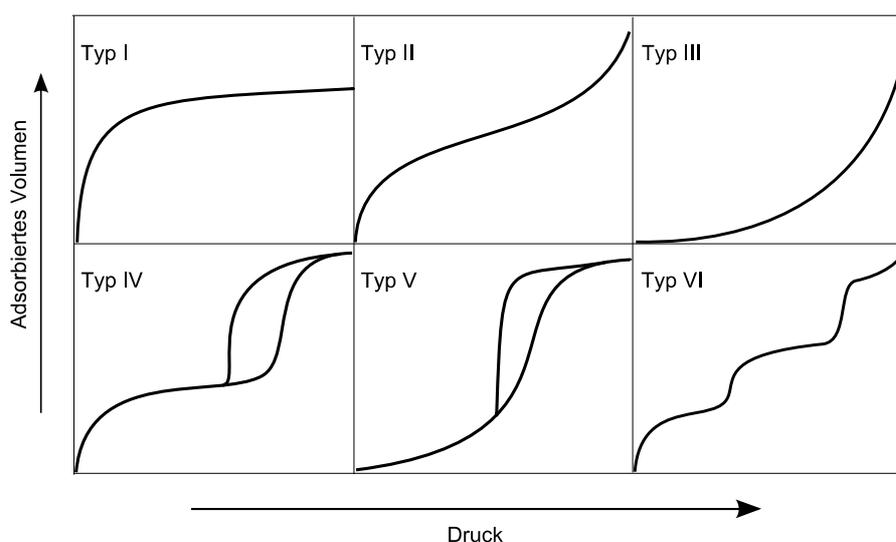


Abbildung 103: Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC [144].

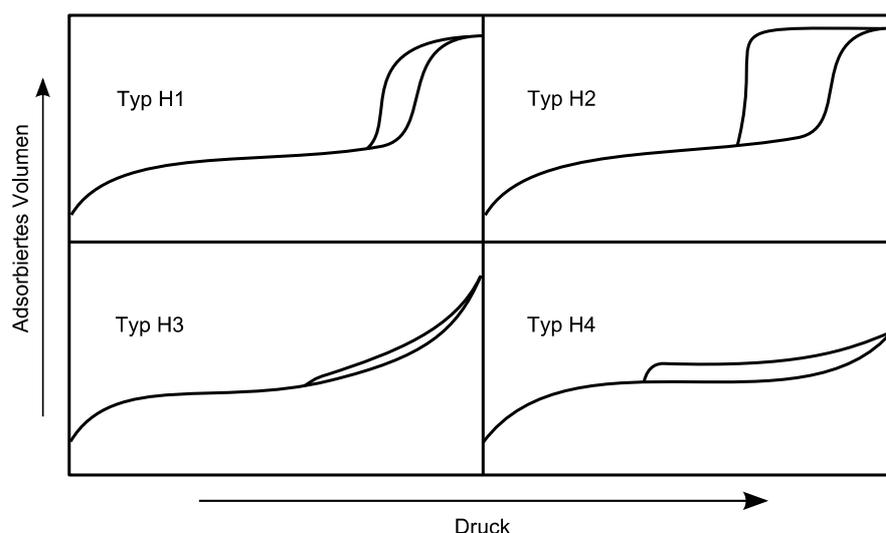


Abbildung 104: Klassifizierung der Hysteresekurven nach IUPAC [144].

Isothermen des Typs I sind charakteristisch für mikroporöse Substanzen mit geringer äußerer Oberfläche, wie zum Beispiel Zeolithe. Sie weisen bei kleinen Drücken, bei denen sich die Mikroporen füllen, einen steilen Anstieg auf. Im mittleren Druckbereich kommt es auf der äußeren Oberfläche zur Adsorption einer Adsorbenschicht, und die Adsorptionsisotherme geht in ein Plateau über. Des Weiteren ist eine zusätzliche Unterteilung anhand der Form des „Knicks“ in der Kurve möglich. Dieser ist bei Proben mit „Ultramikroporen“, die einen Durchmesser kleiner oder gleich dem zweier Adsorbatmoleküle aufweisen, sehr spitz (Typ Ia). Größere Mikroporen werden nach dieser Unterteilung als „Supermikroporen“ bezeichnet (Typ Ib) [144, 216, 217].

Der Kurvenverlauf des Typs II ist bei makroporösen oder nicht porösen Proben üblich. Die Isotherme weist bei mittleren Drücken einen nahezu linearen Anstieg auf. Dessen Beginn wird als der Punkt interpretiert, an dem sich eine komplette Monolage an Adsorbatmolekülen gebildet hat [144].

Typ III Isothermen deuten auf eine sehr geringe Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat hin. Dies tritt selten auf, ist aber für die Adsorption von Wasser auf hydrophoben Oberflächen üblich. Die Ausbildung einer Monolage ist energetisch ungünstig und benötigt einen relativ hohen Druck. Sobald sich eine solche Lage gebildet hat, wird die Ausbildung weiterer Schichten durch die Interaktion zwischen den Adsorbatmolekülen begünstigt [144].

Die Isothermen des Typs IV sind charakteristisch für mesoporöse Substanzen. Der Verlauf bei niedrigen Drücken ähnelt denen der Kategorie II. Im mittleren Druckbereich kommt es zu einem

steilen Anstieg und bei der Desorption zu einer deutlichen Hysterese [144]. Die Ursache für letztgenanntes Phänomen liegt in verschiedenen Adsorptions- und Desorptionsmechanismen. Diese werden dadurch erklärt, dass sich bei der Adsorption kein Meniskus ausbildet [218] oder die Benetzung unvollständig ist [219]. Eine andere Theorie führt die Hysterese auf Flaschenhalseffekte zurück [220, 221].

Typ V Verläufe ähneln denen vom Typ III und werden in porösen Proben mit geringer Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat beobachtet. Isothermen der Kategorie VI deuten auf eine schrittweise Mehrschichtadsorption auf einer einheitlichen nicht porösen Oberfläche hin [144].

Neben den Verläufen der Isothermen können auch die Formen von Hysteresekurven für qualitative Aussagen über die Porenform im untersuchten Material herangezogen werden. Der vertikale Verlauf des Typs H1 ist charakteristisch für zylindrische Poren mit enger Radienverteilung. Horizontal verlaufende Typ H4 Hysteresen werden an Schlitzporen beobachtet. Die Verläufe H2 und H3 stellen Zwischenstufen dar. Eine vertikale Hysterese mit langem horizontalem Anteil und plötzlichem Abfall, wie im Fall der Kategorie H2, ist ein Indiz für flaschenhalsartige Poren. Solche entleeren sich erst im Druckbereich, bei dem im Hals die Desorption einsetzt [144].

Einen Sonderfall stellt die Niederdruckhysterese dar. Eine solche kann theoretisch durch Chemisorption [144, 222], Diffusionsbarrieren [222, 223], Flaschenhalsporen mit Halsdurchmessern im Mikroporenbereich [144, 223, 224] oder eine unelastische Strukturänderung der Probe während der Messung [154] hervorgerufen werden. An glasartigen Polymeren wird bei Adsorptionsmessungen im Überdruckbereich oft eine Niederdruckhysterese festgestellt und mit der Plastifizierung des Materials durch aufgenommene Adsorbatmoleküle erklärt [225, 226, 227].

5.1.1.3 Quantitative Auswertung

Es existieren zahlreiche Modelle, um aus Sorptionsisothermen spezifische Oberflächen oder Porenvolumina zu berechnen. Die gängigsten Verfahren stellen die Bestimmung der Oberfläche nach der BET-Theorie und die t-Plot-Methode zur Ermittlung des Mikroporenvolumens dar. Zur Berechnung der Porenradienverteilung gibt es ebenfalls verschiedene Ansätze, die an unterschiedlichen Substraten entwickelt wurden. Die modernste Variante stellt die NLDFT-Methode (non local density functional theory) dar, die auch im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurde. Auf die genannten Verfahren soll im Folgenden näher eingegangen werden.

5.1.1.3.1 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

Grundsätzlich stellt der BET-Ansatz die Erweiterung der Langmuir-Theorie von der Monolagenadsorption auf die Mehrschichtadsorption dar. Dabei werden drei Annahmen gemacht. Einerseits wird von einer diskontinuierlichen Bildung von Mehrfachlagen durch Physisorption ausgegangen. Außerdem werden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen vernachlässigt. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass sich die Langmuir-Theorie auf jede einzelne Adsorbatschicht anwenden lässt [228]. Für einen solchen Fall wurde von Brunauer, Emmet und Teller folgender Zusammenhang hergeleitet:

$$\frac{p}{n^a \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot p}{n_m^a \cdot C \cdot p_0}$$

Die darin genannten Größen sind die adsorbierte Stoffmenge n^a , die molare Monolagenkapazität n_m^a , der Druck p , der Sättigungsdampfdruck p_0 und die „BET-Konstante“ C . Bei Auftragung von $\frac{p}{n^a \cdot (p_0 - p)}$ gegen $\frac{p}{p_0}$, kann aus der Steigung und den Achsenabschnitten der

erhaltenen Gerade die Kapazität der Monolage und die BET-Konstante bestimmt werden. Letztgenannte wurde in der ursprünglichen Theorie mit den Adsorptionenthalpien der Adsorbenschichten verknüpft. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass dieser Zusammenhang keine quantitative Bestimmung der entsprechenden Enthalpien erlaubt [144]. Dennoch wird C als Orientierungswert für die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkung betrachtet.

Über den Flächenbedarf eines adsorbierten Moleküls in der Monolage kann aus n_m^a die spezifische Oberfläche der Probe errechnet werden. Für N_2 wird eine dichteste Kugelpackung angenommen, woraus ein Platzbedarf von $0,162 \text{ nm}^2$ pro Stickstoffatom resultiert (bei 77 K) [144]. Der genannte Wert ist mit einer Unsicherheit behaftet, die zu einem Fehler von $\pm 10 \%$ führt [144]. Als Konsequenz werden die erhaltenen Flächen oft „BET-Oberfläche“ statt „spezifische Oberfläche“ genannt.

Wie oben erwähnt, erfordert die Auswertung nach der BET-Methode, dass die Auftragung von

$$\frac{p}{n^a \cdot (p_0 - p)} \text{ gegen } \frac{p}{p_0} \text{ im Druckbereich der diskontinuierlichen Mehrschichtadsorp-}$$

tion linear verläuft. Gewöhnlich ist dies im Bereich zwischen $p/p_0 = 0,05$ bis $0,30$ gegeben. In Mikroporen erfolgt die Adsorption jedoch kontinuierlich und bei kleineren Drücken. Daher muss die Auswertung beim Vorliegen solcher Proben modifiziert und im Druckbereich zwischen $p/p_0 = 0,0071$ bis $0,0750$ durchgeführt werden [213].

5.1.1.3.2 Bestimmung des Porenvolumens

5.1.1.3.2.1 Gesamtporenvolumen

Die Bestimmung des Gesamtporenvolumens erfolgt nach der Methode von Gurvich über einen Punkt möglichst nahe dem Sättigungsdampfdruck [213].

5.1.1.3.2.2 Mikroporenvolumen

Die t-Plot-Methode ermöglicht es, das Volumen und die Oberfläche von Mikroporen zu berechnen, ohne dass dafür Werte für Drücke unter $p/p_0 = 0,1$ bestimmt werden müssen. Im genannten Druckbereich erfolgt die Mikroporenfüllung, die Messung in diesem Bereich ist jedoch mit zusätzlichem apparativen Aufwand verbunden [213].

Das Prinzip des t-Plot-Verfahrens beruht auf der Annahme, dass sich die Probe nach der Füllung der Mikroporen wie ein nicht poröses Material verhält, das als Vergleichssystem fungiert. An letztgenanntem wird vorher bestimmt, bei welchen Drücken die Adsorbatschicht eine bestimmte Dicke [\AA] aufweist. Bei der Untersuchung der eigentlichen Probe werden die gemessenen Volumina den Dicken der Vergleichsschicht (t-Werte) bei entsprechenden Drücken zugeordnet. Das auf diese Weise erhaltene Diagramm stellt für ein nicht poröses Material eine Gerade dar, die durch den Ursprung verläuft. Die Kurve einer mikroporösen Substanz steigt zunächst steil an und verläuft nach dem Füllen der Poren, wie bei einer nicht porösen Probe, ebenfalls linear.

Um den Effekt der Adsorption in den Mikroporen herauszurechnen, wird der lineare Bereich bis zum Schnittpunkt mit der Volumenachse extrapoliert. Die resultierende Gerade ist der Verlauf, den eine fiktive Probe zeigen würde, in der die Mikroporen schon bei einem Druck von $p/p_0 = 0$ gefüllt sind, und die sich bei weiterem Druckanstieg wie eine nicht poröse Substanz verhält. Folglich entspricht der Schnittpunkt mit der Volumenachse dem Mikroporenvolumen des untersuchten Materials.

Aus der Steigung des linearen Plots lässt sich der Anteil der Probenoberfläche errechnen, der nicht durch die Mikroporen verursacht wird. Dieser Wert wird äußere Oberfläche genannt. Sofern genügend Messwerte bei sehr kleinen Drücken, dem Bereich der Mikroporenfüllung, zur Verfügung stehen, lässt sich aus deren Steigung die Mikroporenoberfläche errechnen. Da die benötigten Messwerte oft nicht verfügbar sind, wird diese Fläche meist aus der Differenz zwischen BET- und äußerer Oberfläche bestimmt [229, 230].

Alternative Verfahren stellen der α_s -Ansatz [229], der ebenfalls mit einer Vergleichsisotherme arbeitet und die DR bzw. DA-Methode dar, bei denen eine theoretische Isotherme an den experimentellen Kurvenverlauf angepasst wird [231, 232, 233].

5.1.1.3.3 Porenradienverteilung

Zur Bestimmung der Porenradienverteilung hat sich im Bereich der Mesoporen die BJH-Methode etabliert [144, 234]. Sie beruht darauf, dass die Porenfüllung über Kapillarkondensation erfolgt, wobei sich auf den Porenwänden bereits eine Adsorbatschicht mit statistischer Dicke befindet. Außerdem wird von einer zylindrischen Porengeometrie ausgegangen. Die BJH-Methode liefert für Poren mit einem Durchmesser über 4 nm gute Resultate [83]. Generell wird sie auf den Desorptionszweig angewandt, da dieser der thermodynamisch Stabilere ist. Im Fall von Flaschenhalseffekten kommt es dabei zu Artefakten, wodurch der Adsorptionszweig herangezogen werden muss [216].

Für die Berechnung der Mikroporenverteilung gibt es zahlreiche Verfahren [235]. Diese wurden meist für einen bestimmten Porentyp entwickelt [236, 237].

Im Gegensatz dazu kann die NLDFT-Methode verschiedene Porenformen berücksichtigen. Dieses Verfahren basiert darauf, dass der tatsächliche Isothermenverlauf über die Kombination theoretischer Isothermen angefüttet wird. Am Anfang der Rechnung muss entsprechend ein passender Satz an Modellisothermen (Kernel) gewählt werden. Damit lassen sich diverse Porengeometrien und Adsorbat-Adsorbat sowie Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen einbeziehen [213]. Die NLDFT stellt das aktuell gebräuchliche Verfahren zur Porenradienbestimmung aus Sorptionsdaten dar [212].

5.1.2 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie ist eine Methode, um Moleküle über Ihre Größe aufzutrennen. Als stationäre Phase dient ein poröses Material mit einem breiten Spektrum an Porendurchmessern [238]. Je kleiner ein Molekül ist, in desto mehr Poren kann es eindringen, und entsprechend größer ist auch der Anteil der Oberfläche der stationären Phase, mit der es wechselwirken kann. Die obere Detektionsgrenze ist bei Polymeren erreicht, deren Makromoleküle zu groß sind, um mit den Poren der stationären Phase wechselwirken zu können. Die untere Grenze liegt in der Größenordnung der kleinsten Poren [239].

Zur Messung wird die Probe mit einem Laufmittel durch eine entsprechend gepackte Säule gespült. Mit Hilfe eines RI-Detektors (Messung des Brechungsindex) oder eines UV-Detektors wird die Menge an detektiertem Polymer in Abhängigkeit vom benötigten Laufmittelvolumen (Elutionsvolumen) aufgezeichnet [240]. Folglich erlaubt der Vergleich der Elutionsvolumina bei definiertem Laufmittel einen qualitativen Größenvergleich bzw. ein Maß für das Wechselwirkungsvermögen mit einer porösen Oberfläche.

Je nach Art der eingesetzten Detektoren gibt es Möglichkeiten, aus der Verteilung der Elutionsvolumina die Molmassenverteilung zu bestimmen. Die einfachste Methode besteht im Vergleich mit einer Eichkurve. Deren Messung erfolgt an Polymeren mit bekannter Molmasse. Sofern dafür ein Stoff verwendet wird, der dieselbe Struktur wie die eigentliche Probe aufweist, kann über die Eichkurve die Verteilung der molaren Massen ermittelt werden. Oft stehen aber keine geeigneten Vergleichsmaterialien zur Verfügung. In solchen Fällen wird die Eichmessung meist mit Polystyrolstandards durchgeführt. Die dabei erhaltenen Molmassenverteilungen stellen keine absoluten Werte dar. Zum relativen Vergleich von Proben einer Polymersorte sind sie jedoch geeignet [238, 240]. In einer Studie aus der Literatur [126] konnte per Massenspektrometrie gezeigt werden, dass die mit Hilfe von Polystyrolstandards bestimmten Molekulargewichte für ein Sol aus Glycidoxypropyltrimethoxysilan nahe an den tatsächlichen Werten liegen.

Sofern die Grenzviskositäten des Polymers aus der Eichmessung bekannt sind, kann diese als universelle Eichkurve herangezogen werden, da das Produkt aus molarer Masse und Grenzviskosität bei gegebenem Elutionsvolumen nicht von der Art des Polymers abhängt. Dies setzt allerdings voraus, dass die Polymere aus der Messung und der Eichmessung als Knäuel vorliegen und die Auftrennung ausschließlich über die Größe erfolgt. Mit Hilfe von Viskositätsdetektoren können Grenzviskositäten direkt bestimmt werden [238].

Durch Kombination von einem Lichtstredetektor mit einem Konzentrationsdetektor kann die molare Masse direkt ermittelt werden [238, 240]. Wenn sowohl Detektoren für die Lichtstreuung (Molekulargewicht), den Brechungsindex (Konzentration) und die Viskosität zur Verfügung stehen, kann über den Vergleich mit einem linearen Polymer der Verzweigungsgrad einer Probe ermittelt werden. Dabei muss bekannt sein, ob eine vernetzte oder eine sternförmige Struktur vorliegt [241].

5.1.3 Oberflächenenergie

Für Polymerschichten ist die Oberflächenenergie über den Randwinkel mit Flüssigkeitstropfen indirekt bestimmbar. Dies stellt eine schnelle und einfache Messmethode dar, um Schichtproben miteinander vergleichen zu können. Es ist allerdings erforderlich, dass die untersuchten Proben eine geringere Oberflächenenergie als die von Wasser (72,1 mN/m) aufweisen, da sich sonst durch Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit ein Wasserfilm auf ihrer Oberfläche ausbildet [242].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Randwinkel mit Wasser und Diiodmethan gemessen. Daraus lassen sich die dispersen und polaren Oberflächenspannungen der Probeschichten bestimmen. Dazu wurde folgender, von Owens und Wendt gefundene Zusammenhang berücksichtigt:

$$\sigma_l \cdot (1 + \cos \theta) = 2 \cdot (\sqrt{\sigma_{ld} + \sigma_{sd}} + \sqrt{\sigma_{lp} + \sigma_{sp}})$$

Dabei steht σ_l für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und σ_s für die der Schicht. Der Index „d“ bezeichnet den dispersen und „p“ den polaren Anteil [242, 243].

5.1.4 Mechanische Tests

Zur Charakterisierung der mechanischen Wischfestigkeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Crockmeter eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine Apparatur, die mit einem mechanischen Finger mit definiertem Druck und definierter Geschwindigkeit über eine Testoberfläche reibt [244]. In der Textilindustrie werden derartige Geräte zur Bestimmung der Farbechtheit von gefärbten Stoffen genutzt. Es gibt in der Literatur jedoch auch Studien, in denen sie zur Charakterisierung der Kratzfestigkeit von Schichten eingesetzt wurden [244, 245]. Außerdem kam in [246] ein Crockmeter zum Einsatz, um Testoberflächen unter reproduzierbaren Bedingungen von Bakterien zu reinigen.

5.2 Experimente

5.2.1 Chemikalienverzeichnis

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in den Tabellen 25-30 aufgelistet.

Tabelle 25: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **Alkoxysilane**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Reagenz	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilan	51851-37-7	97 %	ABCR
Bis(triethoxysilyl)ethan	16068-37-4	97 %	ABCR
Genosil® GF20: (3-Triethoxysilylpropyl)bernsteinsäureanhydrid	93642-68-3	keine Angaben	Wacker
Isobutyltriethoxysilan	17980-47-1	97 %	ABCR
Isocyanatopropyltriethoxysilan	24801-88-5	97 %	ABCR
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	2530-85-0	98 %	Evonik
Octadecyltriethoxysilan	7399-00-0	95 %	Gelest
Phenyltriethoxysilan	780-69-8	97 %	ABCR
Tetraethoxysilan	78-10-4	98 %	ABCR
Titanbutoxid	5593-70-4	97 %	Sigma Aldrich
Vinyltriethoxysilan	78-08-0	98 %	ABCR

Tabelle 26: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **Lösemittel**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Reagenz	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
Ethanol	64-17-5	98,8 % mit 1% Methylethylketon	Carl Roth
Isopropanol	67-63-0	> 99,5 %	Carl Roth
Methanol	67-56-1	≥ 99 %	Fluka
Tetrahydrofuran	109-99-9	≥ 99,8 %	LGC Standards GmbH
Toluol	108-88-3	99,5 %	Sigma Aldrich

5 Experimentalteil

Tabelle 27: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **Zeolithe**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Produkt	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
Zeolith Y CBV 400	keine Angaben	Zeolyst International
Zeolith Y CBV 600	keine Angaben	Zeolyst International
Zeolith Y CBV 720	keine Angaben	Zeolyst International
Zeolith Y CBV 780	keine Angaben	Zeolyst International
Zeolith 13 X	keine Angaben	Zeochem

Tabelle 28: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **Säuren und Basen**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Reagenz	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
HCl	7647-01-0	37 % in H ₂ O	Sigma Aldrich
HCl	7647-01-0	0,1 N aq.	Carl Roth
HCl	7647-01-0	1 N aq.	A. Hartenstein GmbH
NaOH	1310-73-2	97 %	AppliChem GmbH
NH ₃	1336-21-6	2 N in Ethanol	Sigma Aldrich
NH ₃	1336-21-6	28 % - 30 % in H ₂ O	Sigma Aldrich
NH ₃	1336-21-6	25 % in H ₂ O	Fluka

Tabelle 29: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **Reagenzien für die Analytik**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Reagenz	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
„G1“ Kleber bei Proben- präparation für REM		keine Angaben	Gartran
(NH ₄)H ₂ PO ₄	7722-76-1	> 99,8 %	Sigma Aldrich
Aceton-D6	67-64-1	99,9 %	Sigma Aldrich
Bariumsulfat	7727-43-7	keine Angaben	Wako Pure Chemical Industries LTD.
CH ₂ I ₂	75-11-6	99 % stabilisiert mit Cu	ABCR
H ₂ O	7732-18-5	2 fach destilliert	A. Hartenstein GmbH
Hydranal [®] - Coulomat HD	-	-	Fluka
Methylenblau	61-73-4	„purum“	Fluka
Tetramethylsilan (TMS)	75-76-3	keine Angaben	Merck

5 Experimententeil

Tabelle 30: Auflistung der verwendeten Chemikalien: **übrige Stoffe**. Alle Stoffe wurden ohne zusätzliche Reinigung eingesetzt.

Reagenz	CAS-Nummer	Reinheit	Hersteller/ Bezugsquelle
Al(OBu) ₂ EAA	24772-51-8	95 %	ABCR
Dibutylzinndilaurat	77-58-7	keine Angaben	Fluka
Glaspulver	-	keine Angaben	Lehmann & Voss & Co.
Glyceroldimethacrylat	1830-78-0	85 %	Fluka
Irgacure 500 [®]	-	50 % 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und 50 % Benzophenon	Ciba
Laromer 8765: 1,4-Butandiol diglycidyletherdiacrylat	52408-42-1	keine Angaben	BASF
P25 [®] TiO ₂	13463-67-7	keine Angaben	Evonik
Pluronic [®] P123	9003-11-6	keine Angaben	BASF
Polyethylenglykol 8000	25322-68-3	M = 7000-9000 g/mol	Fluka
Polyethylenimin	9002-98-6	M ≈ 10.000 g/mol	Sigma Aldrich
Tetrapropylammoniumhydroxid	4499-86-9	1,0 M in H ₂ O	Sigma Aldrich

5.2.2 Herstellungsverfahren

5.2.2.1 Synthese von Hybridpolymer-Solen

5.2.2.1.1 Sole für Einsatz als Bindemittel

Das Hybridpolymer-Sol „HPS1“ wurde analog einer aus der Literatur bekannten Vorschrift hergestellt [146]. Dafür wurden 6,32 g (25,5 mmol) 3-Isocyanatopropyltriethoxysilan und 0,32 g Dibutylzinndilaurat unter Eiskühlung zusammengegeben. Danach erfolgte unter Rühren und unter Eiskühlung die Zugabe von 6,84 g (30 mmol) Glyceroldimethacrylat. Die erhaltene Mischung wurde anschließend für zwei Stunden bei 20 °C gerührt. Darauf erfolgte nacheinander unter Rühren die Zugabe von 1,38 g (77 mmol) destilliertem Wasser und 0,13 g (0,4 mmol) Aluminium(III)di-butoxid-ethylacetoacetat. Anschließend wurde das entstandene Gemisch über Nacht bei 20 °C gerührt.

Die weiteren Sole (HPS2a bis HPS10) wurden mit den in Tabelle 31 aufgelisteten Zusammensetzungen bei den angegebenen Reaktionsbedingungen nach folgendem Verfahren hergestellt:

5 Experimentalteil

Unter Rühren wurde das entsprechende H₂O/HCl-Gemisch tropfenweise zu der jeweiligen Mischung aus Monomeren und Alkohol gegeben. Die einsetzende Hydrolysereaktion wurde per Raman-Spektroskopie überwacht. Nach dem Rühren über die in Tabelle 31 genannte Zeit wurden die gebildeten Sole bei -18 °C gelagert. Die typische Ansatzgröße betrug 200 g.

Im Fall von HPS7 wurde das Monomer in situ synthetisiert. Dazu wurden 6,36 g (19,0 mmol) Laromer 8765 und 5,79 g (19,0 mmol) GF20 unter Rühren bei einer Temperatur von 60 °C zusammengegeben. Die erhaltene Mischung wurde für zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion zum Hybridpolymer-Sol fand unter den in Tabelle 31 aufgeführten Bedingungen statt.

Zur organischen Vernetzung von HPS10 vor der Zeolithzugabe wurden in Aluminiumschalen mit 7,8 cm Durchmessern jeweils 3,00 g Sol mit (3 % Irgacure 500[®] auf Feststoffgehalt bezogen) mit soviel Isopropanol verdünnt, dass nach sechsmaliger UV-Bestrahlung zu jeweils 2000 mJ/cm² ein Feststoffgehalt von 20 % bis 24 % erhalten wurde (Feststoffgehaltsbestimmung: 75 °C, 6 h). Die siebenmalige Bestrahlung führte bei diesen Bedingungen zur Vergelung des Sols.

Tabelle 31: Zusammensetzung (molare Verhältnisse) der Ansätze für die Herstellung der Hybridpolymer-Sole (Auszug aus Tabelle 1):

Kürzel	Verwendet in Kapitel	Monomer(e)	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Alkohol	Temperatur	Zeit
HPS2a	2.1	BTSE	1,15	2,9*10 ⁻³	1,04	Ethanol	RT	0,5 h
HPS2b	2.1, 2.3	BTSE	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol, (b: Methanol, c: Isopropanol)	60 °C	1,5 h
HPS3	2.1	TEOS: MEMO 3:1	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS4	2.1	VTEO	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS5	2.1	PhTES	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS6	2.1	MEMO	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS7	2.1	vgl. Abbildung 25 auf Seite 57	1,33	0,1*10 ⁻³	0,99	Ethanol	60 °C	1,5 h
HPS2c	2.2, 2.3, 2.4	BTSE	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2d	2.3	BTSE	1,15	0,3*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2e	2.3	BTSE	1,15	30,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2f	2.3	BTSE	0,25	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h

5 Experimentalteil

Kürzel	Verwendet in Kapitel	Monomer(e)	H ₂ O/ Si-OH	HCl/ Si-OH	R-OH/ Si-OH	Alkohol	Temperatur	Zeit
HPS2g	2.3	BTSE	0,50	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS2h	2.3	BTSE	2,00	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS8	2.3	BTSE: MEMO 3:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS9	2.3	BTSE: MEMO 1:1	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h
HPS10	2.3	BTSE: MEMO 1:3	1,15	3,0*10 ⁻³	0,80	Isopropanol	Kühlung per Eisbad	1,0 h

5.2.2.1.2 Sole zur Herstellung von Xerogelen

In Anlehnung an eine Vorschrift aus der Literatur [149] erfolgte die Herstellung einer Xerogelschicht aus SiO₂. Dazu wurden 7,14 g (34,3 mmol) Tetraethoxysilan und 22,70 g (492,7 mmol) Ethanol zusammen eingewogen und unter Rühren eine Mischung aus 1,06 g (58,8 mmol) H₂O, 0,98 g (31,3 mmol) Ethanol und 0,18 g (0,2 mmol HCl, 9,6 mmol H₂O) 1 N HCl aq. zugetropft. Nach 5 Minuten Rühren bei 20 °C wurde ein Gemisch aus 0,21 g 2 N NH₃ in Ethanol (0,5 mmol NH₃, 4,4 mmol Ethanol) und 0,62 g (34,4 mmol) H₂O langsam zugetropft. Das entstandene Gemisch wurde für 5 Minuten gerührt und anschließend per Rakel mit 10 µm Nassfilmdicke auf ein Glassubstrat aufgetragen. Die Härtung erfolgte bei 115 °C für eine Stunde.

Für eine weitere Variante wurde Vinyltriethoxysilan anstelle von Tetraethoxysilan als Monomer eingesetzt. Dabei wurden die verwendeten Stoffmengen aller Edukte so angepasst, dass sie im Bezug auf die Menge der vorliegenden Ethoxysilylgruppen vergleichbar mit der Version auf Tetraethoxysilan-Basis waren. Die erhaltenen Schichten wurden mit einem Photoinitiator versetzt (3 % des Feststoffgehalts an Irgacure 500) und per UV-Strahlung gehärtet (5000 mJ/cm²).

5.2.2.2 Verarbeitung von Zeolithpulvern

5.2.2.2.1 TiO₂-Nanopartikel auf Zeolithoberfläche

Zur Abscheidung von TiO₂-Nanopartikeln auf den Zeolithen wurde eine modifizierte Vorschrift aus der Literatur eingesetzt [78]. Dabei kam Ti(OBu)₄ anstelle des in der Literaturvorschrift ver-

wendeten $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ zum Einsatz. In einer typischen Synthese wurden zunächst 2,93 g (8,6 mmol) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 26,30 g (437,6 mmol) Isopropanol und 10,24 g des entsprechenden Zeolith- oder Glaspulvers gemischt und eine Stunde gerührt. Anschließend erfolgte unter Rühren die Zugabe von 4,24 g (235,6 mmol) destilliertem Wasser. Nach zwei Stunden Rühren bei 20 °C wurde der Feststoff abzentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und über Nacht bei 90 °C getrocknet. Anschließend erfolgte die Calcinierung bei 700 °C für drei Stunden und einer Aufheizrate von 5 °C pro Minute.

5.2.2.2 Oberflächenmodifikationen

Die Oberflächenmodifizierungen von Zeolithen wurden anhand eines am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung etablierten Verfahrens durchgeführt. Ein Gemisch aus 10,00 g Zeolithpulver, 43,50 g (472 mmol) Toluol und 20 mmol Alkoxysilan wurde für 21 h bei 20 °C gerührt. Nach Abtrennung der modifizierten Zeolithe per Zentrifugation wurden diese zweimal in Toluol gewaschen und dann bei 90 °C getrocknet.

5.2.2.3 Trocknung der Zeolithpulver

Die Zeolithpulver wurden vor der jeweiligen Verarbeitung bei 110 °C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei höheren Temperaturen bildeten sich Verfärbungen. Für die in den Kapiteln 2.2, 2.3 und 2.4 diskutierten Versuche wurden die Zeolithe nach der Trocknung mit Isopropanol überschichtet. Das Lösemittel wurde daraufhin bei Raumtemperatur abgedampft. Die Masse des aufgenommenen Isopropanols wurde gravimetrisch bestimmt und bei der Herstellung der Kompositte berücksichtigt.

5.2.2.4 Bestimmung der Feststoffgehalte

Die Bestimmung der Feststoffgehalte erfolgte für die in Kapitel 2.1 beschriebenen Sole bei 200 °C für 1 h. In den Kapiteln 2.2, 2.3 und 2.4 wurden die eingesetzten Komposittschichten nur noch bei 75 °C ausgeheizt, um Reaktionen zwischen dem Lösemittel und der Zeolithphase zu verzögern. Entsprechend wurden auch die jeweiligen Feststoffgehalte bei 75 °C und der Dauer, die zum Erreichen der Gewichtskonstanz nötig war, bestimmt.

5.2.2.5 Zeolithsynthese

Zur Synthese von Silicalith-1 wurden 59,18 g H₂O (3,288 mol) und 27,29 g 1,0 M wässrige Tetrapropylammoniumhydroxid-Lösung (23 mmol Tetrapropylammoniumhydroxid und 1,256 mol H₂O) in einem PE-Becherglas gemischt. Anschließend wurden 35,00 g Tetraethoxysilan (168 mmol) unter Rühren zugegeben. Daraufhin wurde die Mischung in einen PTFE-Autoklaven überführt und für fünf Tage auf 80 °C erhitzt. Der erhaltene Feststoff wurde per Zentrifugation abgetrennt und viermal mit Wasser und zweimal mit Ethanol gewaschen.

5.2.2.6 Schichtpräparation

5.2.2.6.1 Kompositschichten

Für die Präparation der Kompositschichten wurden die benötigten Mengen an Zeolithpulver, Lösemittel (Ethanol, Isopropanol oder Methanol) und Sol nacheinander eingewogen. Die Alkoholmenge wurde so gewählt, dass das eingesetzte Sol einen Feststoffgehalt von 15 Gew.-% aufwies. Sofern ein UV-Härtungsschritt erforderlich war, wurde der Mischung eine Menge an Photoinitiator Irgacure 500[®] zugegeben, die 3 % des Feststoffgehalts entspricht (12 % bei HPS4). Das erhaltene Gemisch wurde durch Rühren und anschließende Ultraschallbehandlung homogenisiert und umgehend verarbeitet. Dazu wurde die Mischung mit einem Spiralraket mit 30 µm Nassfilmdicke und einer Geschwindigkeit von 12,5 mm/Sekunde (Gerät: „Coatmaster 509 MC“ von „Erichsen GmbH & Co. KG“) auf Foliensubstrate aufgetragen. Die Massen der Substrate waren bekannt. Die Härtingsbedingungen richteten sich nach den Silankomponenten des Sols (vgl. Tabelle 32 und 33).

Für den Fall, dass die benötigte Zeolithmenge auf das Volumen des gehärteten Hybridpolymers bezogen wurde, kamen bei der Berechnung der nötigen Massen die Rohdichten zum Einsatz, die aus den per He-Pyknometrie bestimmten Reindichten ermittelt wurden (vgl. Tabelle 33 und 34). Für die Zeolithproben wurde bei der Umrechnung das Gesamtporenvolumen aus Stickstoffadsorptionsmessungen berücksichtigt. Es wurde angenommen, dass die Hybridpolymere kein signifikantes Porenvolumen aufweisen. Dies wurde am Beispiel von HPS2c über Stickstoffadsorptionsmessungen bestätigt.

5 Experimentalteil

Tabelle 32: in Kapitel 2.1 eingesetzte Sole und deren Feststoffgehalte bzw. Härtungsdauern bei 130 °C im Umluftofen:

Sol	Härtungsbedingungen: UV: UV-Härtung, T: 130 °C, 1 h	Feststoffgehalt (200 °C, 1 h) [%]
HPS1	UV	69 ± 1
HPS2a	T	21 ± 1
HPS2b	T	21 ± 1
HPS3	UV	20 ± 1
HPS4	UV	23 ± 1
HPS5	T	32 ± 1
HPS6	UV, T	41 ± 1
HPS7	UV	68 ± 1

Tabelle 33: in Kapitel 2.2, 2.3 und 2.4 eingesetzte Sole, deren Feststoffgehalte und Härtungsbedingungen:

Sol	Härtungsbedingungen: Zeit bis FG bei 75 °C [%] zur Gewichtskonstanz bei 75 °C [h], UV: vorherige UV-Bestrahlung (5000 mJ/cm ²)	Dichte aus He-Pyk- nometrie [g/cm ³]
HPS2c	2	21,8 ± 0,2
HPS2d	2	21,8 ± 0,1
HPS2e	2	22,5 ± 0,1
HPS2f	3	25,3 ± 0,2
HPS2g	4	23,9 ± 0,1
HPS2h	2	19,4 ± 0,1
HPS8	UV, 3	26,7 ± 0,1
HPS9	UV, 6	31,9 ± 0,1
HPS10	UV, 5	36,9 ± 0,2
HPS9 ohne UV	8	28,0 ± 0,1
HPS9 mit UV Härtung	UV, 6	(20,5 ± 0,1)

5 Experimententeil

Tabelle 34: Rohdichten und Reindichten der eingesetzten Zeolithe (aus He-Pyknometrie).

Zeolith	Rohdichte [g/cm ³]	Reindichte [g/cm ³]	Gesamtporenvolumen aus N ₂ Sorption nach Gurvich [cm ³ /g]
Glaspulver	2,44 ± 0,10	2,47 ± 0,10	0,003
Zeolith Y CBV 780	0,99 ± 0,10	2,06 ± 0,10	0,519
Zeolith Y CBV 400	1,22 ± 0,10	2,12 ± 0,10	0,351
Zeolith Y CBV 600	1,31 ± 0,10	2,42 ± 0,10	0,353

5.2.2.6.2 Zweischichtsysteme

Zur Herstellung der Zweischichtsysteme wurde zunächst HPS1-Sol mit Ethanol auf 40 Gew.-% verdünnt (Feststoffgehaltsbestimmung: 200 °C, 1 h). Die Lösung wurde per Rakel mit 80 µm Nassfilmdicke auf Glasobjektträger bzw. mit 10 µm Nassfilmdicke auf Foliensubstrate aufgetragen und mit einer Dosis von 730 mJ/cm² durch UV-Bestrahlung vorgehärtet. Anschließend wurde eine Zeolithschicht (Zeolith Y CBV 400) aus einer ethanoligen Dispersion aufgebracht. Für die Proben auf Objektträgern erfolgte dieser Schritt per Flutung, für die Varianten auf Folie per Rakel mit einer Nassfilmdicke von 10 µm. Die erhaltenen Proben wurden daraufhin per UV-Bestrahlung mit einer Dosis von 5000 mJ/cm² gehärtet.

5.2.2.6.3 HPS1-Schichtherstellung mit Templaten

Für die Präparation der HPS1-Schichten bei vorheriger Kühlung mit flüssigem Stickstoff wurde das Sol zunächst mit Ethanol auf einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-% (Feststoffgehaltsbestimmung: 200 °C, 1 h) verdünnt und mit dem Photoinitiator Irgacure 500[®] (3 % pro Feststoffmasse) versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde per Handrakel mit 30 µm Nassfilmdicke auf Glasobjektträgern aufgetragen. Daraufhin wurden die hergestellten Proben unmittelbar in flüssigen Stickstoff getaucht und anschließend per UV-Bestrahlung gehärtet (5000 mJ/cm²).

Zur Herstellung von HPS1-Schichten mit darin enthaltenen Templatmolekülen wurden zunächst 0,32 g (0,055 mmol) Pluronic[®] P 123 in 3,63 g (60,332 mmol) Isopropanol und 0,35 g 0,8 M HCl aq. (0,272 mmol HCl, 18,868 mmol H₂O) gelöst. Anschließend wurden 3,00 g HPS1-Sol, das durch Abdestillieren im Rotationsverdampfer auf ein Feststoffgehalt von 90 % gebracht worden war, und 92 mg Photoinitiator Irgacure 500[®] zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde daraufhin mit 30 µm Nassfilmdicke auf ein Foliensubstrat aufgerakelt und per UV-Behandlung ausge-

härtet (5000 mJ/cm²). Der Extraktionsversuch wurde in einem siedenden Gemisch aus gleichen Teilen Ethanol und 0,5 N HCl aq. durchgeführt.

5.2.2.6.4 Bestimmung der Oberflächenenergie

Zur Bestimmung der Oberflächenenergien reiner Hybridpolymerschichten wurden im Tauchverfahren hergestellte Schichten verwendet. Die eingesetzte Apparatur ist in Tabelle 36 aufgeführt.

5.2.2.7 Substrate

Für bestimmte Versuche wurden Kompositschichten auf speziellen Substraten benötigt. Diese sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35: Übersicht der eingesetzten Substrate bei der Herstellung von Schichtproben.

Material, Maße	Hersteller	Einsatz in Experiment
Aluminiumfolie	A. Hartenstein GmbH	Formaldehydadsorption
Glas, A4 Format	Lipfert & Co. e. K.	Ar/N ₂ -Adsorption nach Entfernen der gehärteten Schicht
Glasobjektträger, 76 mm x 26 x 1 mm	Paul Marienfeld GmbH & Co. KG	REM, Mikroskopie, Bestimmung der Oberflächenenergie
Glasplatten 100 mm x 100 mm x 5 mm	Lipfert & Co. e. K.	Mechanische Wischfestigkeit: Crockmeter
PET-Folie mit aufgedampftem SiO ₂	Amcor	N ₂ -Adsorption

5.2.2.8 Pulverproben für He-Pyknometrie, Thermogravimetrie, Festkörper-NMR und UV/Vis-Spektroskopie

5.2.2.8.1 Zeolith, Hybridpolymer und Komposit

Für die He-Pyknometrie, die Thermogravimetrie und die Festkörper-NMR wurden pulverförmige Proben benötigt. Die reinen Zeolithpulver wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt. Proben aus Hybridpolymer bzw. Kompositmischungen wurden durch Härtung des Sols bzw. der ent-

sprechenden Dispersion bei 75 °C bis zur Gewichtskonstanz (vgl. Herstellung der Schichtproben auf Folie) in Aluminiumschalen erhalten. Diese Technik war erforderlich, da für die He-Pyknometrie und die Thermogravimetrie ein möglichst grobkörniges Pulver erforderlich ist. Das Entfernen einer dünnen Kompositschicht von Glassubstraten hingegen liefert ein sehr feinkörniges Material. Photochemisch vernetzende Varianten, HPS8-HPS10, wurden vorher zusätzlich per UV-Bestrahlung vernetzt, dabei wurde eine Dosis eingesetzt, die zu einem Vernetzungsgrad führt, der denen in den dünnen Schichten (vgl. Abschnitt 5.2.2.6.1) entspricht. Die zur Pyknometrie, Thermogravimetrie bzw. MAS-NMR verwendeten Geräte sind in Tabelle 37 aufgelistet.

5.2.2.8.2 PEG/Zeolith-Kompositproben

Zur Herstellung von Kompositen aus Zeolith Y CBV 780 und Polyethylenglykol 800 wurden jeweils 0,80 g Zeolithpulver in 3,36 g 50 %iger (auf die Masse bezogen) wässriger Polymerlösung dispergiert. Das erhaltene Gemisch wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Die resultierenden Pulvermischungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen (40 °C, 75 °C, 110 °C, 140 °C) im Ofen gelagert und anschließend per UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Das dazu verwendete Gerät ist in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 36: Übersicht der zur Probenpräparation eingesetzten Geräte:

Methode	Gerät	Parameter	Probenform
Handrakel	„Erichsen GmbH & Co. KG“		
Künstliche Sonneneinstrahlung	„Suntest CPS plus“ von „Atlas“	60 °C	Schichten auf Glasobjektträgern
Filmziehgerät	„Coatmaster 509 MC“ von „Erichsen GmbH & Co. KG“	Geschwindigkeit: 12,5 mm/Sekunde, Spiralarakel für 30 µm Nassfilmdicke	
Tauchbeschichtung	Eigenbau Fraunhofer ISC	Geschwindigkeit: 100 mm/Minute, 3 Sekunden Wartezeit beim Wenden	
UV-Bestrahlung	„Beltrolux®“ von „Beltron“	Dosis: 5000 mJ/cm ² , Lampe: Hg	

5.2.3 Analytik

5.2.3.1 Geräte und Methoden

Die zur instrumentellen Analytik verwendeten Geräte sind in Tabelle 37 zusammen mit den eingesetzten Messbedingungen aufgelistet. In den folgenden Abschnitten sind die Experimente genauer erläutert, bei denen spezielle Probenpräparationen bzw. Versuchsaufbauten zum Einsatz kamen.

5.2.3.2 Auswertung der Stickstoffadsorptionsisothermen

Zur Auswertung der Stickstoffadsorptionsisothermen nach BET kam die in [213] diskutierte Anpassung für mikroporöse Materialien zum Einsatz.

5.2.3.3 Probenpräparation von Schichtproben für Stickstoffadsorptionsmessungen

Für die Messungen der Stickstoffadsorption an Schichtproben auf Foliensubstraten wurden die Proben zunächst zu einer Rolle aufgewickelt und in vier Stücke geschnitten. Diese wurden anschließend im Probenbehälter platziert. Da Messungen an unbeschichteten Folien keine signifikante Stickstoffadsorptionskapazität ergeben hatten und die Massen der Substrate bekannt waren, wurden die bei der Messung erhaltenen Daten auf den Massenanteil der Schicht (Masse der Probe abzüglich der Substratmasse) bzw. auf den Zeolithanteil in der Schicht normiert. Messungen an unbeschichteten Folien hatten keine signifikante Stickstoffadsorptionskapazität ergeben.

5.2.3.4 Probenpräparation von Pulverproben für Gasadsorptionsmessungen

Für die Messung der Gassorption an Pulverproben wurden die entsprechenden Kompositmaterialien zunächst in Schichtform auf Glassubstraten hergestellt. Anschließend wurden die Schichten mit einer Klinge vom Substrat entfernt, wodurch ein Pulver erhalten wurde.

5.2.3.5 Mechanische Charakterisierung

Untersuchungen der mechanischen Abriebbeständigkeit wurden mit Schichten auf 10 cm x 10 cm großen Glasplatten durchgeführt. Dabei wurde ein am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung hergestelltes Crockmeter eingesetzt. Der Abrieb wurde gravimetrisch bestimmt. Die gemessenen Werte wurden auf den Feststoffanteil (auf die Masse bezogen) pro Volumen Beschichtungsmischung normiert. Die Versuchsparameter sind in Tabelle 37 aufgeführt.

5.2.3.6 Karl-Fischer-Titration

Für die Wassergehaltsbestimmung nach der Karl-Fischer-Methode wurden die Sole durch Isopropanol mit bekanntem Wassergehalt auf einen massenbezogenen Feststoffgehalt von 20 % verdünnt. Die bei der Messung eingesetzte Apparatur ist in Tabelle 37 beschrieben.

5.2.3.7 Wasserdampfadsorption

Zur Messung der Wasserdampfadsorption wurden pulverförmige Proben verwendet, da Stickstoffadsorptionsmessungen (am Beispiel eines Komposits aus HPS2c und 70 Vol.-% Zeolith Y CBV 780) gezeigt hatten, dass sich deren Adsorptionsverhalten nicht von Schichtproben unterscheidet. Die Komposite wurden anhand der in Abschnitt 5.2.2.8 beschriebenen Methode hergestellt. Vor der Wasserdampfadsorption wurden die Proben für 16 h bei 75 °C im Vakuumofen getrocknet. Die Adsorptionsmessung fand in einem Exsikkator über einer gesättigten $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ -Lösung statt. Die Luftfeuchtigkeit im Exsikkator betrug 93 %.

5.2.3.8 Formaldehydadsorption

Die Messungen zur Formaldehydadsorption wurden am Fraunhofer Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI) in Braunschweig durchgeführt. Dabei wurde eine Probekammer mit einem Volumen von 23 l verwendet. Vor der Messung wurde die Probe bei 47 °C und Normaldruck ausgeheizt. Im Verlaufe des Versuchs betrug die Labortemperatur 23 °C und die relative Luftfeuchtigkeit 50 %. Es wurde eine Probenfläche von 391 cm² untersucht. Die Luftaustauschrate pro Oberfläche betrug 1 m³/m² pro Stunde. Das Formaldehyd war zu 50 ppm in einer Gasmischung mit N₂ enthalten, die mit einer Dosierung von 5 ml pro Minute zugegeben wurde. Die Dosierung erfolgte über

einen Zeitraum von 20 h. Anschließend wurde die Messung der Formaldehydkonzentration fortgeführt und die Temperatur nach 3 h auf 65 °C erhöht.

5.2.3.9 Methylenblauabbau

Die Proben für die Abbauersuche von Methylenblau wurden durch Tauchen der entsprechenden Kompositschichten in 0,02 M ethanolischer Methylenblaulösung erhalten. Die Bestrahlung erfolgte per künstlichem Sonnenlicht. Die Färbung der Schichten wurde mit einem Farbmessgerät bestimmt. Die exakten Bezeichnungen der verwendeten Geräte und die eingesetzten Parameter sind in Tabelle 37 aufgeführt.

Tabelle 37: Übersicht der zur Analytik bzw. Probenpräparation eingesetzten Geräte:

Methode	Gerät	Software	Spezielle Probenpräparation	Spezielle Messbedingungen
²⁹ Si-MAS-NMR	„DSX400“ von „Bruker“, 400 MHz	-	400 MHz	Pulverproben
Ar-Sorption	„Autosorb 1“ von „Quantachrome Instruments“	„AsiQwin®“ von „Quantachrome Instruments“ Version 3.0	-186 °C; Probenform: Pulver	Am Lehrstuhl AC I der Universität Bayreuth, Ausheizen: 75 °C, 16 h
Crockmeter	Eigenbau Fraunhofer ISC	-	Kraft: 4 N; Frequenz: 60 ± 6 Hübe/Minute; Filz: Dichte 0,52 ± 0,05 g/cm ³ , Dicke: 10 ± 1 mm, Durchmesser: 14,5 ± 0,5 mm von „M & K Filze GmbH“	Rakelschicht auf 100 cm ² Glasplatten von „Lipfert & Co. e. K.“
DTA/TGA	„Netzsch STA 449 C Jupiter“ von „Netzsch“	-	Aufheizrate: 10 °C pro Minute, synthetische Luft	Pulver
Gelpermeationschromatographie	DV-Säule: Modifiziertes Styrol-Divinylbenzol Copolymer-Netzwerk, UV-Detektor: „LCD500“ von „GAT GmbH“, Brechungsindexdetektor: „RI2000“ von „Schambeck SFD GmbH“	„Win GPC Unity“ von „PSS GmbH“	In Tetrahydrofuran (THF), 38 °C	Kalibrierung: Polystyrol-Standards
He-Pyknometer	„Ultrapyknometer 1000“ von „Quantachrome Instruments“	-	-	Pulverprobe

5 Experimentalteil

Methode	Gerät	Software	Spezielle Probenpräparation	Spezielle Messbedingungen
IR-Spektroskopie	„Nicolet 6700 FTIR“ von „Thermo Scientific Inc.“	„OMNIC 8.2“ von „Thermo Scientific Inc.“	Sole: Transmission, Pulver: DRIFT	Sole: Probe zwischen KBr-Pressling
Künstliche Sonneneinstrahlung	„Suntest CPS plus“ von „Atlas“	-	60 °C	Schichten auf Glasobjektträgern
Mikroskop	„DM RME“ von „Leica“	-	-	Schichten aus Glasobjektträgern
MS an DTA/TGA	„QMS 403 C Aërolös“ von „Netzsch“	-	-	Pulver
N ₂ -Sorption	„Autosorb-3b“ von „Quantachrome Instruments“	„Aswin [®] “ Version 1.55 von „Quantachrome Instruments“	-196 °C, Probenform: Pulver oder Schicht auf Foliensubstrat	Ausheizen: 110 °C, 16 h, ab Kapitel 2.2: 75 °C, 16 h
NMR: Flüssigphase	„400 Ultra Shield [®] “ von „Bruker“	-	Sole mit Aceton-D ₆ verdünnt, Tetramethylsilan als Referenz, 400 MHz	-
Raman-Spektroskopie	„RFS100“ von „Bruker Optik GmbH“	„OPUS“ Version 6.5 von „Bruker Optik GmbH“	-	Messung des Sols
Randwinkelmessungen	„Automatic Contact Angle System“ von „dataphysics“	„SCA 50“ von „dataphysics“	Randwinkelmessung mit je 2 µl H ₂ O und CH ₂ I ₂ , Berechnung der Oberflächenenergie nach Owens und Wendt, Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten nach [247]	Schichten auf Glasobjektträgern
REM	Supra 25 [®] , Ultra 55 [®] von „Carl Zeiss AG“	-	Querschnitt: SM-09010 von „JEOL GmbH“ Schnitt per Ar-Ionenstrahl, Sputtern mit Pt an „MED010“ von „Balzers Union“	Sekundärelektronendetektor, „In Lens“ Detektor
RFA-Messungen	„AXIOS advanced“ von „PANalytical“	-	-	-
Schichttauchgerät	Eigenbau Fraunhofer ISC	-	100 mm/Minute, 3 Sekunden Wartezeit beim Wenden	-
Schichtziehmaschine	„Coatmaster 509 MC“ von „Erichsen GmbH & Co. KG“	-	12,5 mm/Sekunde, Spiralrakel für 30 µm Nassfilmdicke	-
Trübungsbestimmung	„Haze Guard XL-211“ von „Pacific Scientific“	-	-	Rakelschicht auf 100 cm ² Glasplatten von „Lipfert & Co. e. K.“

5 Experimentalteil

Method	Gerät	Software	Spezielle Probenpräparation	Spezielle Messbedingungen
UV/Vis-Spektroskopie	„UV 2501-PC“ von „Shimadzu Europa GmbH“	-	Reflexion	Gegen BaSO ₄ , Basislinienkorrektur
Vis-Spektroskopie (Farbmessgerät)	„Colour Sphere®“ von „BYK Gardner“	-	Reflexion vor Weißstandard	Schichten auf Glasobjektträgern
XRD	„PW 1710“ von „Philips“	-	Reflexion	Pulver

5.2.4 Fehlerrechnungen

Als Fehlerintervalle wurden die Standardabweichungen der Messwerte oder die Vertrauensintervalle für die Standardabweichungen der Mittelwerte (bei 68,3 % Wahrscheinlichkeit) angegeben. Zur Abschätzung der Folgefehler wurde die Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnet.

Für die in Tabelle 6 dargestellten Werte wurde für die Proben 1, 4, 5, 10 und 11 die Standardabweichungen als Fehler angegeben. Die relative Standardabweichung von Probe 1 wurde als Fehler für die übrigen Werte angenommen (ausgenommen Proben 4, 5, 10, 11 und Zeolithpulver). Für die Messung an reinen Zeolithpulvern wurde die Standardabweichung für Zeolith Y CBV 780 ermittelt und die relative Abweichung als Fehler für die Messungen an den anderen Zeolithen angenommen.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Rakoczy, R.A., Hydrothermalsynthese ausgewählter Zeolithe und ihre Charakterisierung durch Adsorption. Dissertation, Universität Stuttgart, 2004.
- [2] Bouvier, L.; Nicolas, S.; Medevielle, A.; Alex, P. Zeolite Adsorbent Having an Organic Binder. U.S. Pat. Appl. 2011/0259828, 2011.
- [3] Cazorla, M.d.C.; Grutzeck, M., In Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries XI: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society; Herman, C.C.; Marra, S.; Spearing, D.; Vance, L.; Vienna, J., Eds.; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005; 3-13.
- [4] Mehretie, S.; Losada, J.; Tessema, M.; Admassie, S.; Solomon, T.; Perez-Pariente, J.; Díaz, I., *Analyst*, **2012**, *137*, 5625-5631.
- [5] Oliver-Tolentino, M.A.; Guzmán-Vargas, A.; Arce-Estrada, E.M.; Ramírez-Rosales, D.; Manzo-Robledo, A.; Lima, E., *J. Electroanal. Chem.*, **2013**, *692*, 31-39.
- [6] Ono, Y.; Kimura, K.; Wakita, H.; Yamade, Y.; Nishida, H. Catalytic Body and Process for Producing the Same. U.S. Patent 5,278,113, 1994.
- [7] Ohno, K.; Kunieda M.; Ido T. Honeycomb Structure. Eur. Pat. Appl. 2130600, 2009.
- [8] Shiraiishi, F.; Yamaguchi, S.; Ohbuchi, Y., *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 929-934.
- [9] Haas, K.-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K.; Schottner, G., *Surf. Coat. Technol.*, **1999**, *111*, 72-79.
- [10] Vangeneugden, D.; Paulussen, S.; Goossens, O.; Rego, R.; Rose, K., *Chem. Vap. Deposition*, **2005**, *11*, 491-496.
- [11] Berry, M.B.; Libby, B.E.; Rose, K.; Haas, K.-H.; Thompson, R.W., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, *39*, 205-217.
- [12] Kumbar, S.M.; Selvam, T.; Gellermann, C.; Storch, W.; Ballweg, T.; Breu, J.; Sextl, G., *J. Membr. Sci.*, **2010**, *347*, 132-140.
- [13] Thompson, R.W.; Libby, B.E.; Berry, M.B.; Rose, K.; Haas, K.-H. Anorganisch/organische Polysiloxanhybridpolymere. Ger. Pat. Appl. 19853971, 2000.
- [14] Janssen, A.H.; Koster, A.J.; de Jong, K.P., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1102-1104.
- [15] Janssen, A.H.; Koster, A.J.; de Jong, K.P., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 11905-11909.
- [16] Mumpton, F.A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1999**, *96*, 3463-3470.
- [17] Cundy, C.S.; Cox, P.A., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *82*, 1-78.

- [18] Puppe, L., *Chem. Unserer Zeit*, **1986**, *20*, 117-127.
- [19] Zhao, H.; Vance, G.F.; Ganjegunte, G.K.; Urynowicz, M.A., *Desalination*, **2008**, *228*, 263-276.
- [20] Baerlocher, Ch.; Meier, W.M.; Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5. ed.; Elsevier: Amsterdam, 2001.
- [21] McCusker, L.B.; Liebau, F.; Engelhardt, G., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2003**, *58*, 3-13.
- [22] Baerlocher, Ch.; McCusker, L.B.; Olson, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6. ed.; Elsevier Science, 2007.
- [23] Angell, C.L.; Flank, W.H., *ACS Symp. Ser.*, **1977**, *40*, 194-206.
- [24] Culfaz, A.; Sand, L.B., *Advances in Chemistry*, **1973**, *121*, 140-151.
- [25] McNicol, B.D.; Pott, G.T.; Loos, K.R., *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*, 3388-3390.
- [26] Ostwald, W., *Z. Phys. Chem.*, **1897**, *22*, 289-330.
- [27] Chang, C.D.; Bell, A.T., *Catal. Lett.*, **1991**, *8*, 305-316.
- [28] Tosheva, L.; Valtchev, V.P., *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 2494-2513.
- [29] Di Renzo, F., *Catal. Today*, **1998**, *41*, 37-40.
- [30] Cundy, C.S.; Lowe, B.M.; Sinclair, D.M., *Faraday Discuss.*, **1993**, *95*, 235-252.
- [31] Tsokanis, E.A.; Thompson, R.W., *Zeolites*, **1992**, *12*, 369-373.
- [32] Fegan, S.G.; Lowe, B.M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 785-799.
- [33] Freund, E.F., *J. Cryst. Growth*, **1976**, *34*, 11-23.
- [34] Di Renzo, F.; Remoué, F.; Massiani, P.; Fajula, F.; Figueras, F.; Des, C.T., *Zeolites*, **1991**, *11*, 539-548.
- [35] Loewenstein, W., *Am. Mineral.*, **1954**, *39*, 92-96.
- [36] Muresan, L.M., *Pure Appl. Chem.*, **2011**, *83*, 325-343.
- [37] Ahmed, S.; Chughtai, S.; Keane, M.A., *Sep. Purif. Technol.*, **1998**, *13*, 57-64.
- [38] Kunkeler, P.J.; Moeskops, D.; van Bekkum, H., *Microporous Mater.*, **1997**, *11*, 313-323.
- [39] Corma, A.; Domine, M.E.; Valencia, S., *J. Catal.*, **2003**, *215*, 294-304.
- [40] Liu, S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M., *J. Catal.*, **1999**, *181*, 175-188.
- [41] Arribas, M.A.; Martínez, A., *Appl. Catal., A*, **2002**, *230*, 203-217.
- [42] Corma, A.; Fornés, V.; Martín-Aranda, R.M.; García, H.; Primo, J., *Appl. Catal.*, **1990**, *59*, 237-248.

- [43] Tchernev, D.J. Heat Pump Energized by Low-Grade Heat Source. WIPO. Pat. Appl. 85/05170, 1985.
- [44] Rayalu, S.S.; Meshram, S.U.; Biniwale, R.B.; Srivasatava, A.; Jadhav, P.D.; Devotta, S., *Curr. Sci.*, **2006**, *91*, 497-503.
- [45] Suárez, S.; Devaux, A.; Bañuelos, J.; Bossart, O.; Kunzmann A.; Calzaferri, G., *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, *17*, 2298-2306.
- [46] Van der Voort, P.; Vansant, E.F., *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **1996**, *19*, 2723-2752.
- [47] Kim, D.I.; Park, J.H.; Kim, S.D.; Lee, J.-Y.; Yim, J.-H.; Jeon, J.-K.; Park, S.H.; Park, Y.-K., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2011**, *17*, 1-5.
- [48] Beauchet, R.; Magnoux, P.; Mijoin, J., *Catal. Today*, **2007**, *124*, 118-123.
- [49] Cerqueira, H.S.; Magnoux, P.; Martin, D.; Guisnet, M., *Appl. Catal., A*, **2001**, *208*, 359-367.
- [50] Corma, A.; Miguel, P.J.; Orchillés, A.V., *Appl. Catal., A*, **1996**, *138*, 57-73.
- [51] Groenenboom, C.J.; Wieringa, P.A. Process for Cracking Hydrocarbon Feeds. U.S. Patent 4,840,724, 1989.
- [52] Maselli, J.M.; Gilson, J.-P.; Edwards, G.C. Cracking Catalyst. Eur. Pat. Appl. 0230005, 1987.
- [53] Klazinga, A.H.; Maesen, T.L.M.; Van Veen, J.A.R.; Van Vegchel, I.M. Hydrocarbon Conversion Catalysts. Eur. Pat. Appl. 00703003, 1996.
- [54] Jolly, S.; Saussey, J.; Bettahar, M.M.; Lavalley, J.C.; Benazzi, E., *Appl. Catal., A*, **1997**, *156*, 71-96.
- [55] Wali, A.; Pillai, S.M.; Unnikrishnan, S.; Satish, S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *109*, 149-155.
- [56] Aramendía, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Romero, F.J.; Urbano, F.J., *Catal. Lett.*, **2001**, *73*, 203-206.
- [57] Patra, C.R.; Kumar, R. Process for the Preparation of Diemethyl Cumenes. U.S. Patent 6,921,843, 2005.
- [58] Čejka, J.; Kapustin, G.A.; Wichterlová, B., *Appl. Catal., A*, **1994**, *108*, 187-204.
- [59] Wichterlová, B.; Čejka, J.; Žilková, N., *Microporous Mater.*, **1996**, *6*, 405-414.
- [60] Anand, R.; Khaire, S.S.; Maheswari, R.; Gore, K.U.; Chumbhale, V.R., *Appl. Catal., A*, **2003**, *242*, 171-177.

- [61] Shevade, S.; Ford, R.G., *Water Res.*, **2004**, *38*, 3197-3204.
- [62] Pode, R.; Burtica, G.; Pode, V.; Iovi, A.; Popovici, E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1999**, *125*, 769-776.
- [63] Kuznicki, S.M.; Bell, V.A.; Langner, T.W.; Curran, J.S. Method of Static Water Softening Using Zeolites of Novel Morphology. U.S. Patent 6,572,776, 2003.
- [64] Dyer, A.; Mikhail, K.Y., *Mineral. Mag.*, **1985**, *49*, 203-210.
- [65] Dyer, A.; Las, T.; Zubair, M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2000**, *243*, 839-841.
- [66] Osmanlioglu, A.E., *J. Hazard. Mater.*, **2006**, *137*, 332-335.
- [67] Padareva, V.; Touleshkov, N.; Kirov, G., *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **1998**, *35*, 1079-1091.
- [68] Thipmanee, R.; Sane, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *126*, E252-E259.
- [69] Rimoli, M.G.; Rabaioli, M.R.; Melisi, D.; Curcio, A.; Mondello, S.; Mirabelli, R.; Abignente, E., *J. Biomed. Mater. Res., Part A*, **2008**, *87A*, 156-164.
- [70] Eguizábal, A.; Lemus, J.; Urbiztondo, M.; Moschovi, A.M.; Ntais, S.; Soler, J.; Pina, M.P., *J. Power Sources*, **2011**, *196*, 4314-4323.
- [71] Papaioannou, D.; Katsoulos, P.D.; Panousis, N.; Karatzias, H., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *84*, 161-170.
- [72] Gel'ms, I.É.; Krymov, P.V.; Yudinon, R.N.; Yuzefovich, V.I.; Kel'tsev, N.V.; Shumyatskii, Yu.I.; Samoilova, N.Ya., *Chem. Technol. Fuels Oils*, **1972**, *8*, 416-420.
- [73] Shah, D.; Kissick, K.; Ghorpade, A.; Hannah, R.; Bhattacharyya, D., *J. Membr. Sci.*, **2000**, *179*, 185-205.
- [74] Sato, K.; Sugimoto, K.; Sekine, Y.; Takada, M.; Matsukata, M.; Nakane, T., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, *101*, 312-318.
- [75] Yoshimura, Y.; Yasuda, H.; Sato, T.; Kijima, N. Ultrastable Zeolite Y-Containing Hydrogenation Catalyst and Process for Hydrogenating Aromatic and/or Heterocyclic Aromatic Compound-Containing Feed. U.S. Patent 6,498,279, 2002.
- [76] Wang, C.; Shi, H.; Li, Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, *258*, 4328-4333.
- [77] Zhu, C.; Wang, L.; Kong, L.; Yang, X.; Wang, L.; Zheng S.; Chen, F.; MaiZhi, F.; Zong H., *Chemosphere*, **2000**, *41*, 303-309.
- [78] Yahiro, H.; Miyamoto, T.; Watanabe, N.; Yamaura, H., *Catal. Today*, **2007**, *120*, 158-162.
- [79] Lee, Y.-K.; Shu, Y.; Oyama, S.T., *Appl. Catal., A*, **2007**, *322*, 191-204.

- [80] Cosa, G.; Galletero, M.S.; Fernández, L.; Márquez, F.; García, H.; Scaiano, J.C., *New J. Chem.*, **2002**, *26*, 1448-1455.
- [81] Alvaro, M.; Carbonell, E.; Fornés, V.; García, H., *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 200-205.
- [82] Liu, X.; Iu, K.-K.; Thomas, J.K., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, *195*, 163-168.
- [83] van Donk, S.; Janssen, A.H.; Bitter, J.H.; de Jong, K.P., *Catal. Rev.*, **2003**, *45*, 297-319.
- [84] Serrano, D.P.; Escola, J.M.; Pizarro, P., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *February*, DOI: 10.1039/c2cs35330j.
- [85] Jacobsen, C.J.H.; Madsen, C.; Houzvicka, J.; Schmidt, I.; Carlsson, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7116-7117.
- [86] Schmidt, I.; Boisen, A.; Gustavsson, E.; Ståhl, K.; Pehrson, S.; Dahl, S.; Carlsson, A.; Jacobsen, C.J.H., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4416-4418.
- [87] Sashkina, K.A.; Labko, V.S.; Rudina, N.A.; Parmon, V.N.; Parkhomchuk, E.V., *J. Catal.*, **2013**, *299*, 44-52.
- [88] Xiao, F.-S.; Wang, L.; Yin, C.; Lin, K.; Di, Y.; Li, J.; Xu, R.; Su, D.S.; Schlögl, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T., *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3162-3165.
- [89] Zhu, H.; Liu, Z.; Wang, Y.; Kong, D.; Yuan, X.; Xie, Z., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 1134-1139.
- [90] Rajagopalan, K.; Peters, A.W.; Edwards, G.C., *Appl. Catal.*, **1986**, *23*, 69-80.
- [91] Swabb, E.A.; Gates, B.C., *Ind. Eng. Chem. Res. Fund.*, **1972**, *11*, 540-545.
- [92] Camblor, M.A.; Corma, A.; Valencia, S., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **1998**, *25*, 59-74.
- [93] Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R., *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 6713-6719.
- [94] Ogura, M.; Shinomiya, S.-Y.; Tateno, J.; Nara, Y.; Nomura, M.; Kikuchi, E.; Matsukata, M., *Appl. Catal., A*, **2001**, *219*, 33-43.
- [95] Pérez-Ramírez, J.; Verboekend, D.; Bonilla, A.; Abelló, S., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, *19*, 3972-3979.
- [96] Roberge, D.M.; Hausmann, H.; Hölderich, W.F., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 3128-3135.
- [97] Serrano, D.P.; Calleja, G.; Sanz, R.; Pizarro, P., *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 1178-1187.
- [98] Choifeng, C.; Hall, J.B.; Huggins, B.J.; Beyerlein, R.A., *J. Catal.*, **1993**, *140*, 395-405.
- [99] Tromp, M.; van Bokhoven, J.A.; Oostenbrink, M.T.G.; Bitter, J.H.; de Jong, K.P.; Koningsberger, D.C., *J. Catal.*, **2000**, *190*, 209-214.

- [100] Giudici, R.; Kouwenhoven, H.W.; Prins, R., *Appl. Catal., A*, **2000**, *203*, 101-110.
- [101] Lakiss, L.; Yordanov, I.; Majano, G.; Metzger, T.; Mintova, S., *Thin Solid Films*, **2010**, *518*, 2241-2246.
- [102] Lim, H.M.; Jung, J.S.; Kim, B.Y.; Lee, S.H., In *Science of Engineering Ceramics III*; Ohji, T.; Sekino, T.; Niihara, K., Eds.; Trans Tech Publications LTD., 2006; 777-780.
- [103] Pina, K.; Mallada, R.; Arruebo, M.; Urbiztondo, M.; Navascués, N.; de la Iglesia, O.; Santamaria, J., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2011**, *144*, 19-27.
- [104] Lisi, L.; Pirone, R.; Russo, G.; Stanzione, V., *Chem. Eng. J.*, **2009**, *154*, 341-347.
- [105] Kobi, R.; Nimrod, E.; Ziv, G. Clumping Animal Litter and Method of Making Same. U.S. Patent 6,745,720, 2004.
- [106] Toles, C. Coated Print Media and Method for Making the Same. WIPO Pat. Appl. 2010/123505, 2010.
- [107] De Lucas, A.; Sánchez, P.; Fúnez, A.; Ramos, M.J.; Valverde, J.L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *259*, 259-266.
- [108] Macko, T.; Denayer, J.F.; Pasch, H.; Baron, G.V., *J. Sep. Sci.*, **2003**, *26*, 1569-1574.
- [109] Macko, T.; Pasch, H.; Denayer, J.F., *J. Sep. Sci.*, **2005**, *28*, 59-64.
- [110] Hermsen, G.F.; de Geeter, B.A.; van der Vegt, N.F.A.; Wessling, M., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 5267-5272.
- [111] Buttersack, C.; Rudolph, H.; Mahrholz, J.; Buchholz, K., *Langmuir*, **1996**, *12*, 3101-3106.
- [112] Husain, S.; Koros, W.J., *J. Membr. Sci.*, **2007**, *288*, 195-207.
- [113] Hamciuc, C.; Hamciuc, E.; Okrasa, L.; Kalvachev, Y., *J. Mater. Sci.*, **2012**, *47*, 6354-6365.
- [114] Pehlivan, H.; Özmihçi, F.; Tihminlioğlu, F.; Balköse, D.; Ülkü, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, *90*, 352-359.
- [115] Hui, T.-W.; Baker, M.D., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 827-832.
- [116] Ciobanu, G.; Carja, G.; Ciobanu, O., *Mater. Sci. Eng., C*, **2007**, *27*, 1138-1140.
- [117] Peters, T.A.; van der Tuin, J.; Houssin, C.; Vorstman, M.A.G.; Benes, N.E.; Vroon, Z.A.E.P.; Holmen, A.; Keurentjes, J.T.F., *Catal. Today*, **2005**, *104*, 288-295.
- [118] Hiemer, U.; Klemm, E.; Scheffler, F.; Selvam, T.; Schwieger, W.; Emig, G., *Chem. Eng. J.*, **2004**, *101*, 17-22.
- [119] Zamaro, J.M.; Ulla, M.A.; Miró, E.E., *Chem. Eng. J.*, **2005**, *106*, 25-33.

- [120] Richard, D.N., *J. Membr. Sci.*, **2011**, 378, 393-397.
- [121] Li, Y.; Guana, H.-M.; Chunga, T.-S.; Kulprathipanja, S., *J. Membr. Sci.*, **2006**, 275, 17-28.
- [122] Baker, M.D. Method for Detecting Small Molecules in Aqueous Liquids. U.S. Patent 5,733,437, 1998.
- [123] Maier-Laxhuber, P.; Engelhardt, R. Adsorbent Bed Coating on Metals and Processing for Making the Same. U.S. Patent 5,585,145, 1996.
- [124] Haas, K.-H.; Amberg-Schwab, S.; Rose, K., *Thin Solid Films*, **1999**, 351, 198-203.
- [125] Gallagher, D.; Ring, T.A., *Chimia*, **1989**, 43, 298-304.
- [126] Matějka, L.; Dukh, O.; Hlavatá, D.; Meissner, B.; Brus, J., *Macromolecules*, **2001**, 34, 6904-6914.
- [127] Haas, K.-H., *Adv. Eng. Mater.*, **2000**, 2, 571-582.
- [128] Haas, K.-H.; Rose, K., *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2003**, 5, 47-52.
- [129] Jonschker, G.; Schmidt, H.; Mennig, M. Verfahren zum Versehen einer metallischen Oberfläche mit einer glasartigen Schicht. Ger. Pat. Appl. 19714949, 1998.
- [130] Amberg-Schwab, S.; Katschorek, H.; Weber, U.; Hoffmann, M.; Burger, A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**, 19, 125-129.
- [131] Houbertz, R.; Domann, G.; Cronauer, C.; Schmitt, A.; Martin, H.; Park, J.-U.; Fröhlich, L.; Buestrich, R.; Popall, M.; Streppel, U.; Dannberg, P.; Wächter, C.; Bräuer, A., *Thin Solid Films*, **2003**, 442, 194-200.
- [132] Duddeck, H.; Kasemann, R.; Schmidt, H.; Sepeur, S. Verfahren zum Konservieren von Papier. Ger. Pat. Appl. 19543707, 1997.
- [133] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. *Sol-Gel Science*, 1. ed.; Academic Press, San Diego, 1990.
- [134] Prakash, S.S.; Brinker, C.J.; Hurd, A.J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 190, 264-275.
- [135] Schottner, G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3422-3435.
- [136] Storch, W.; Wolter, H. Resinous Dental Composition Based on Polymerisable Polysiloxanes. U.S. Patent 5,877,232, 1999.
- [137] Kron, J.; Deichmann, K.; Schottner G. Process for Coating Surfaces Using Hybrid Polymer Materials. U.S. Pat. Appl. 2003/0152708, 2003.
- [138] Kron, J.; Amberg-Schwab, S.; Schottner, G., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **1994**, 2, 189-192.

- [139] Ogihara, T.; Yagihashi, F.; Nakagawa, H.; Sasago, M. Composition for Forming Porous Film, Porous Film and Method for Forming the Same, Interlevel Insulator Film, and Semiconductor Device. U.S. Patent 7,309,722, 2007.
- [140] Liu, W.; Huang, C.; Chiang, S. Transparent Aqua-Based Nano Sol-Gel Composition and Method of Applying the Same. Br. Pat. Appl. 2454774, 2009.
- [141] Kumbar, S.M., ORMOCER (Inorganic-Organic Hybrid Polymer)-Zeolite Nanocomposites: Advanced Membrane Materials for Gas Separation. Dissertation, Universität Bayreuth, 2010.
- [142] Kemp, D.R.; Paul, D.R., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1974**, *12*, 485-500.
- [143] Vane, L.M.; Namboodiri, V.V.; Bowen, T.C., *J. Membr. Sci.*, **2008**, *308*, 230-241.
- [144] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., *Pure Appl. Chem.*, **1985**, *57*, 603-619.
- [145] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes, J.M.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K., *Pure Appl. Chem.*, **1994**, *66*, 1739-1758.
- [146] Wolter, H.; Rose, K.; Egger, C. Silanes, Process for their Preparation and their Use for Preparing Polymers and Polycondensates. Eur. Pat. Appl. 0451709, 1991.
- [147] Schmidt, H.; Naumann, M.; Müller, T.S.; Akarsu, M., *Thin Solid Films*, **2006**, *502*, 132-137.
- [148] Gao, F.; Lu, Q.; Zhao, D., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 739-742.
- [149] Harris, T.M.; Knobbe, E.T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1996**, *15*, 132-133.
- [150] Harris, T.M.; Knobbe, E.T., *J. Mater. Sci. Lett.*, **1996**, *15*, 153-155.
- [151] Haas-Santo, K.; Fichtner, M.; Schubert, K., *Appl. Catal., A*, **2001**, *220*, 79-92.
- [152] Hong, J.-K.; Kim, H.-R.; Park, H.-H., *Thin Solid Films*, **1998**, *332*, 449-454.
- [153] Nitta, S.V.; Pisupatti, V.; Jain, A.; Wayner Jr., P.C.; Gill, W.N.; Plawsky, J.L., *J. Vac. Sci. Technol., B*, **1999**, *17*, 205-212.
- [154] Bailey, A.; Cadenhead, D.A.; Davies, D.H.; Everett, D.H.; Miles, A.J., *Trans. Faraday Soc.*, **1971**, *67*, 231-243.
- [155] Tsyurupa, M.P.; Davankov, V.A., *React. Funct. Polym.*, **2002**, *53*, 193-203.
- [156] Kamiya, Y.; Hirose, T.; Mizoguchi, K.; Naito, Y., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1986**, *24*, 1525-1539.
- [157] Oviatt, H.W.; Shea, K.J.; Small, J.H., *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 943-950.
- [158] Guisnet, M.; Magnoux, P., *Appl. Catal., A*, **2001**, *212*, 83-96.

- [159] Paweewan, B.; Barrie, P.J.; Gladden, L.F., *Appl. Catal., A*, **1999**, *185*, 259-268.
- [160] Paweewan, B.; Barrie, P.J.; Gladden, L.F., *Appl. Catal., A*, **1998**, *167*, 353-362.
- [161] Stone, F.S.; Agudo, A.L., *Z. Phys. Chem.*, **1969**, *64*, 161-170.
- [162] Triantafillidis, C.S.; Evmiridis, N.P., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2000**, *39*, 3233-3240.
- [163] Schulz, J.; Bandermann, F., *Chem. Eng. Tech.*, **1994**, *17*, 179-186.
- [164] Guisnet, M.; Magnoux, P., *Catal. Today*, **1997**, *36*, 477-483.
- [165] Chen, W.-H.; Pradhan, A.; Jong, S.-J.; Lee, T.-Y.; Wang, I.; Tsai, T.-C.; Liu, S.-B., *J. Catal.*, **1996**, *163*, 436-446.
- [166] Kawai, T.; Tsutsumi, K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, *212*, 310-316.
- [167] Bansal, A.; Yang, H.; Li, C.; Benicewicz, B.C.; Kumar, S.K.; Schadler, L.S., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*, **2006**, *44*, 2944-2950.
- [168] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl.; Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1995.
- [169] NIST Mass Spec Data Center, Stein, S.E., director, "Mass Spectra", NIST Chemistry Web Book, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov/>, (retrieved April 8, 2013).
- [170] Ladavos, A.K.; Trikalitis, P.N.; Pomonis, P.J., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, *106*, 241-254.
- [171] Ouyang, J.; Kong, F.; Su, G.; Hu, Y.; Song, Q., *Catal. Lett.*, **2009**, *132*, 64-74.
- [172] Moljord, K.; Magnoux, P.; Guisnet, M., *Appl. Catal., A*, **1995**, *121*, 245-259.
- [173] Gigant, K., Raman-Spektroskopische Hybridpolymer Sol-Gel Materialien: vom Sol bis zur Schicht. Dissertation, Universität Würzburg, 2005.
- [174] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan. *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*; http://sdb.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, SDBS No.: 2149 (Zugriff 20.03.2013).
- [175] Lin-Vien, D.; Colthup, N.B.; Fateley, W.G.; Grasselli, J.G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, 1. ed.; Academic Press, San Diego, 1991.
- [176] Franquet, A.; Le Pen, C.; Terryn, H.; Vereecken, J., *Electrochim. Acta*, **2003**, *48*, 1245-1255.
- [177] Wallace, W.E.; Guttman, C.M.; Antonucci, J.M., *Polymer*, **2000**, *41*, 2219-2226.

- [178] Franquet, A.; Terryn, H.; Vereecken, J., *Thin Solid Films*, **2003**, *441*, 76-84.
- [179] De Graeve, I.; Tourwé, E.; Biesemans, M.; Willem, R.; Terryn, R., *Prog. Org. Coat.*, **2008**, *63*, 38-42.
- [180] Spori, D.M.; Venkataraman, N.V.; Tosatti, S.G.P.; Durmaz, F.S.; Nicholas, D.; Zürcher S., *Langmuir*, **2007**, *23*, 8053-8060.
- [181] Franquet, A.; Biesemans, M.; Terryn, H.; Willem, R.; Vereecken, J., *Surf. Interface Anal.*, **2006**, *38*, 172-175.
- [182] Díaz-Benito, B.; Velasco, F.; Martínez, F.J.; Encinas, N., *Colloids Surf., A*, **2010**, *369*, 53-56.
- [183] Dubitsky, Y.; Zaopo, A.; Zannoni, G.; Zetta, L., *Mater. Chem. Phys.*, **2000**, *64*, 45-53.
- [184] Franquet, A.; Biesemans, M.; Willem, R.; Terryn, H.; Vereecken, J., *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2004**, *18*, 765-778.
- [185] Bertling, E.; Marsmann, H.C., *Z. anorg. allg. Chem.*, **1989**, *578*, 166-176.
- [186] Rikowski, E.; Marsmann, H.C., *Polyhedron*, **1997**, *16*, 3357-3361.
- [187] Mazúr, M.; Mlynárik, V.; Valko, M.; Pelikán, P., *Appl. Magn. Reson.*, **2000**, *18*, 187-197.
- [188] Zhang, X.; Xie, P.; Shen, Z.; Jiang, J.; Zhu, C.; Li, H.; Zhang, T.; Han, C.C.; Wan, L.; Yan, S.; Zhang, R., *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 3184-3188.
- [189] Kiesow, I.; Marczewski, D.; Reinhardt, L.; Mühlmann, M.; Possiwan, M.; Goedel, W.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4380-4388.
- [190] Duval, J.-M.; Kemperman, A.J.B.; Folkers, B.; Mulder, M.H.V.; Desgrandchamps, G.; Smolders, C.A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, *54*, 409-418.
- [191] Lee, J.-H.; Zapata, P.; Choi, S.; Meredith, J.C., *Polymer*, **2010**, *51*, 5744-5755.
- [192] Itani, L.; Valtchev, V.; Patarin, J.; Rigolet, S.; Gao, F.; Baudin, G., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2011**, *138*, 157-166.
- [193] Remy, M.J.; Stanica, D.; Poncelet, G.; Feijen, E.J.P.; Grobet, P.J.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 12440-12447.
- [194] Handy, B.E.; Jacobo, A.; Cárdenas Galindo, Ma.G.; González, M.; Llanos, Ma.E.; de Lourdes Gúzman, Ma.; Hernández, F., *Top. Catal.*, **2002**, *19*, 249-258.
- [195] Zhang, F.; Baralia, G.; Boborodea, A.; Bailly, C.; Nysten, B.; Jonas, A.M., *Langmuir*, **2005**, *21*, 7427-7432.
- [196] Salthammer, T.; Mentese, S.; Marutzky, R., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 2536-2572.

- [197] Hatchfield, P.B.; Carpenter, J.M., *Int. J. Mus. Man. Curator*, **1986**, *5*, 183-188.
- [198] Gibson, L.T.; Kerr, W.J.; Nordon, A.; Reglinski, J.; Robertson, C.; Turnbull, L.; Watt, C.M.; Cheung, A.; Johnstone, W., *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *623*, 109-116.
- [199] Brimblecombe, P., *Atmos. Environ. Part B.*, **1990**, *24*, 1-8.
- [200] Matsumoto, H.; Shimizu, M.; Sato, H., *Build. Environ.*, **2009**, *44*, 1371-1377.
- [201] Park, S.J.; Bae, I.; Nam, I.-S.; Cho, B.K.; Jung, S.M.; Lee, J.-H., *Chem. Eng. J.*, **2012**, *195-196*, 392-402.
- [202] Wang, C.-C.; Lee, C.-K.; Lyu, M.-D.; Juang, L.-C., *Dyes Pigm.*, **2008**, *76*, 817-824.
- [203] Hoppe, R.; Schulz-Ekloff, G.; Wöhrle, D.; Shpiro, E.S.; Tkachenko, O.P., *Zeolites*, **1993**, *13*, 222-228.
- [204] Awazu, K.; Fujimaki, M.; Rockstuhl, C.; Tominaga, J.; Murakami, H.; Ohki, Y.; Yoshida, N.; Watanabe, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 1676-1680.
- [205] Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M., *J. Catal.*, **2001**, *203*, 82-86.
- [206] Bhattacharyya, A.; Kawi, S.; Ray, M.B., *Catal. Today*, **2004**, *98*, 431-439.
- [207] Yu, J.; Yu, H.; Cheng, B.; Zhou, M.; Zhao, X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, *253*, 112-118.
- [208] Thamaphat, K.; Limsuwan, P.; Ngotawornchai, B., *Kasetsart J.(Nat. Sci.)*, **2008**, *42*, 357-361.
- [209] Albrecht, S.; Brandl, H.; Weiß, D.; Zimmermann, T., *Chem. Unserer Zeit*, **2007**, *41*, 30-37.
- [210] Amin, N.A.S.; Akhtar, J.; Rai, H.K., *Chem. Eng. J.*, **2010**, *158*, 520-527.
- [211] Valdés, H.; Farfán, J.V.; Manoli, J.A.; Zaror, C.A., *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *165*, 915-922.
- [212] Lohmeier, S.J., *Quantachrome Partikelwelt*, **2011**, *13*, 12-17.
- [213] Lohmeier, S.J.; Klank, D., *Quantachrome Partikelwelt*, **2012**, *14*, 22-27.
- [214] Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Pérez-Ramírez, J., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2003**, *60*, 1-17.
- [215] D. Klank, *Quantachrome Partikelwelt*, **2005**, *5*, 8-11.
- [216] Sing, K.S.W., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *76-77*, 3-11.
- [217] Sing, K.S.W., *J. Porous Mater.*, **1995**, *2*, 5-8.
- [218] Cohan, L.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 433-435.
- [219] Zsigmondy, R., *Z. anorg. Chem.*, **1911**, *71*, 356-377.

- [220] McBain, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 699-700.
- [221] Lowell, S.; Shields, J.E. *Powder Surface Area and Porosity*, 2. ed.; Chapman and Hall, New York, 1984.
- [222] Christensen, S.V.; Bartholdy, J.; Hansen, P.L.; Conner, W.C.; Fraissard, J.; Bonardet, J.L.; Ferrero, M., In *Characterization of Porous Solids III: Proceedings of the IUPAC Symposium (Cops III)*, Marseille, France, May 9-12, 1993; , Eds.; Elsevier Science Limited, 1994; 165.
- [223] Hernández, M.A.; Corona, L.; Rojas, F., *Adsorption*, **2000**, *6*, 33-45.
- [224] Hernández, M.A.; Rojas, F.; Lara, V.H., *J. Porous Mater.*, **2000**, *7*, 443-454.
- [225] Ismail, A.F.; Lorna, W., *Sep. Purif. Technol.*, **2002**, *27*, 173-194.
- [226] Zhou, S.; Stern, S.A., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1989**, *27*, 205-222.
- [227] Fleming, G.K.; Koros, W.J., *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2285-2291.
- [228] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309-319.
- [229] Lowell, S.; Shields, I.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Distribution*, 1. ed.; Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, Netherlands, 2004.
- [230] De Boer, J.H.; Lippens, B.C.; Linsen, B.G.; Broekhoff, J.C.P.; van den Heuvel, A.; Osinga, Th.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **1966**, *21*, 405-414.
- [231] Nguyen, C.; Do, D.D., *Carbon*, **2001**, *39*, 1327-1336.
- [232] Gil, A.; Grange, P., *Colloids Surf., A*, **1996**, *113*, 39-50.
- [233] Chen, S.G.; Yang, R.T., *Langmuir*, **1994**, *10*, 4244-4249.
- [234] Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373-380.
- [235] Gil A.; Gandía, L.M., *Chem. Eng. Sci.*, **2003**, *58*, 3059-3075.
- [236] Horvath, G.; Kawazoe, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1983**, *16*, 470-475.
- [237] Saito, A.; Foley, H.C., *AIChE J.*, **1991**, *37*, 429-436.
- [238] Trathnigg, B., *Prog. Polym. Sci.*, **1995**, *20*, 615-650.
- [239] Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Instrumentelle Analytik*, 4. Aufl.; Springer, Berlin Heidelberg New York, 1996.
- [240] Pina, K., Gelpermeatonschromatographische Untersuchungen zum Hydrolyse- und Kondensationsverhalten von Organoalkoxysilanen. Dissertation, Universität Würzburg, 1993.
- [241] Heinzmann, G., *GIT Spezial Separation*, **2005**, *32*, 1-6.

- [242] Kopczynska, A.; Ehrenstein, G.W., Oberflächenspannung von Kunststoffen
Messmethoden am LKT, Lehrstuhl für Kunststofftechnik Prof. Dr.-Ing. Dietmar
Drummer, [http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/online-
aufsaetze/oberflaechenspannung.pdf](http://www.lkt.uni-erlangen.de/publikationen/online-aufsaeetze/oberflaechenspannung.pdf), (Zugriff am 20.03.2013).
- [243] Owens, D.K.; Wendt, R.C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, *13*, 1741-1747.
- [244] Osterhold, M.; Wagner, G., *Prog. Org. Coat.*, **2002**, *45*, 365-371.
- [245] Ryntz, R.A.; Abell, B.D.; Pollano, G.M.; Nguyen, L.H.; Shen, W.C., *J. Coat. Technol.*,
2000, *72*, 47-53.
- [246] Airey, P.; Verran, J., *J. Hosp. Infect.*, **2007**, *67*, 271-277.
- [247] Ström, G.; Frederiksson, M.; Stenius, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, *119*, 352-361.

7 Danksagungen

Herrn Professor Dr. Gerhard Sextl

danke ich für seine Unterstützung als Doktorvater und dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können.

Herrn Professor Dr. Josef Breu

gilt mein Dank für Diskussionen und die begleitende Betreuung meiner Arbeit.

Dr. Klaus Rose

danke ich für die Betreuung meiner Arbeit und die vielen Überarbeitungsvorschläge für meine Dissertation.

Dr. Katrin Bokelmann

danke ich für den fachlichen Austausch.

Bei *Dr. Jan Gunschera, Dr. Marjorie Dubreuil, Dr. Markus Herling* und *Dr. Julian Wagenhöfer* bedanke ich mich für die Diskussionen und die von ihnen durchgeführten Messungen.

Außerdem gilt mein Dank für die Durchführungen zahlreicher Analysen *Dr. Rüdiger Bertermann, Dr. Somchith Nique, Peter Michel, Katja Scherbaum, Manfred Römer, Natalie Henning, Helma Bäuerlein, Richard Olsowski, Irina Mospan* und *Alexey Sidorenko*.

Insbesondere danke ich *Anett Halbhuber, David Mosz, Andrea Deußenberger* und *Dr. Nadin Schlegel* für den fachlichen Austausch und ihre Ideen.

Ein besonderer Dank gilt *Andrea Deußenberger, Paul Lücke, Dr. Nicole Arnold, Johannes Köni-ger, Eric Müller, Kristiane Schmidt, Benedikt Distl* und *Eva Kriebel*, die mich im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten oder Praktika bei meinen Arbeiten tatkräftig unterstützt haben.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung und des Doktorandenkollegs „Struktur und Reaktivität oxidischer Materialien“ und des Lehrstuhl für chemische Technologie der Materialsynthese für die freundliche Zusammenarbeit.

Juha Nikkola und seinen Kollegen am VTT in Tampere (Finnland) danke ich dafür, dass sie mich für einige Wochen in Ihre Arbeitsgruppe aufgenommen haben.

7 Danksagungen

Meinen Studienkollegen *Dr. Hans Maric*, *Dr. Peter Brenner*, *Carsten Graßmann* und *Dr. Christoph Groß* gilt ein besonderer Dank für ihre Unterstützung und Zusammenarbeit während des Chemiestudiums.

Dem *Elitenetzwerk Bayern* und dem *Fraunhofer-Institut für Silicatforschung* danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.