
**Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung
des Zusammenhangs zwischen Nanostruktur
und nanomechanischen Eigenschaften von
Elastomeren**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Darja Klat, M. Sc.

2018

Referent: Hon.-Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda

Referent: Prof. Dr. Jürgen Caro

Korreferent: apl. Prof. Dr. Armin Feldhoff

Tag der Promotion: 18.10.2018

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist im Zeitraum von Oktober 2014 bis Juli 2018 an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda in Zusammenarbeit mit der Continental Reifen Deutschland GmbH entstanden.

In diesem Sinne möchte ich mich zuerst ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda für die Zusammenarbeit, die Bereitstellung des Themas und die gleichzeitige Betreuung sowie für die zahlreichen Diskussionen und Inspirationen während der ganzen Zeit und das Anvertrauen von sämtlichen hochwertigen und sensiblen Analysetechniken im vollsten Umfang bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken sowie für die Koordination in Bezug auf die Gestaltung der Arbeit in der Industrie.

Auch Herrn Prof. Dr. Armin Feldhoff danke ich für das Begutachten meiner Dissertation.

Frau Prof. Dr. Nadja Bigall danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Anna Kepas-Suwara und Stuart Cook vom Tun Abdul Razak Research Center in Großbritannien danke ich für eine erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der nanomechanischen Rasterkraftmikroskopie, aus der eine Publikation entstand.

Besonderer Dank gilt Hossein Ali Karimi-Varzaneh für die anregenden Diskussionen sowie für die wissenschaftliche Zusammenarbeit an verschiedenen Themen, die zur einer gemeinsamen wissenschaftlichen Publikation geführt hat.

In gleicherweise danke ich Anastasia Brear, Frank Fleck und Imran Syed für die wissenschaftliche Zusammenarbeit an einer gemeinsamen Publikation.

Ich möchte mich auch bei meinen direkten Kollegen Sabine Fuge, José-Manuel Cumbre-Fernandez, Thomas Felten, René Krems, Niclas Lindemann und Thomas Pietag für die Einweisungen an verschiedenen Geräten bedanken. Vor allem danke ich für die Hilfe bei auftretenden Problemen und Fragen.

Philipp Schmidt, meinem Werkstudenten, danke ich für die Unterstützung bei der Herstellung der aufwendigen Proben für die Analysen sowie für die fachlichen Diskussionen.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Kollegen im Mischsaal, im Chemie-, Festigkeitsträger- und Physik-Labor für die Unterstützung bei meinen Sonderwünschen und der erfolgreichen Umsetzung dieser.

Pavel Ignatyev danke ich für die Auswertung der dynamisch-mechanischen Analyse und die Erstellung der Masterkurven mit dem hausinternen Algorithmus.

Zum Schluss möchte ich meinen Eltern Natalja und Jurij Jugan sowie meinen Geschwistern Olga Apelt und Alexander Jugan für die finanzielle und mentale Unterstützung danken. Ich danke auch meinem Ehemann Nicolai Klat für die Geduld, die er während des gesamten Studiums aufgebracht hat. Meinen Freunden und meiner großen Familie danke ich für die Ablenkung und Motivation, in den erforderlichen Situationen.

Kurzfassung

Elastomermischungen stellen ein komplexes Multiphasensystem dar, in dem Bestandteile wie Elastomere, Füllstoffe und weitere Additive (z.B. Harze) unterschiedliche Morphologien ausbilden. Diese beeinflussen die mechanischen Eigenschaften der Mischungen. Daher ist es von Interesse, beide im selben Maßstab zu charakterisieren. Die Rasterkraftmikroskopie wurde hierzu unter Verwendung des neuen Modus PF-QNM eingesetzt, der nach seiner englischen Bezeichnung „Peak Force - Quantitative Nanomechanical Mapping“ abgekürzt wird.

Zunächst erfolgte eine Validierung des Rasterkraftmikroskops (AFM) durch Charakterisierung der Morphologie von Elastomerblends in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, der Polymerart und deren chemischer Mikrostruktur (Vinylkonzentration). Die Änderungen in der Morphologie wurden direkt durch das AFM visualisiert und die Ergebnisse mit indirekten Verfahren wie der dynamischen Differenzkalorimetrie bestätigt. Eine bessere Mischbarkeit der Elastomere mit steigender Vinylkonzentration wurde nachgewiesen und mit den polaren Anteilen der jeweiligen Oberflächenenergien erklärt. Zusätzlich wurden die Einflüsse von Zusammensetzung und chemischer Mikrostruktur auf die Blendmorphologie sowie die daraus resultierenden nanomechanischen Eigenschaften diskutiert und mit makroskopischen Werten korreliert.

Bei der Untersuchung der Füllstoffverteilung in diesen Blends wurde eine Präferenz des Rußes und des Silikas für Naturkautschuk festgestellt. Mit steigender Vinylkonzentration der Synthesekautschuke wurden die Füllstoffe aufgrund der steigenden Polarität auch in diesen lokalisiert.

Der unzureichend verstandene Einfluss von Heiztemperatur und -zeit auf die Blendmorphologie von Elastomeren wurde ebenso mittels AFM untersucht. Bei verschiedenen Heiztemperaturen zeigte sich, dass die Domänengröße bei niedrigeren Heiztemperaturen ansteigt, das Domänenwachstum jedoch beim Erreichen der Anvulkanisationszeit gestoppt wird. Dieser Effekt erklärt sich dadurch, dass eine längere Anvulkanisationszeit bei niedriger Heiztemperatur die Phasentrennung erleichtert. Jedoch führt eine kurze Anvulkanisationszeit bei höheren Heiztemperaturen dazu, dass die Koaleszenz der Domänen durch die schnellere Vernetzung zwischen den Polymerketten gehindert wird.

Des Weiteren wurde der Synergismus von Ruß und Harz festgestellt. Ein kompakteres Füllstoffnetzwerk wurde visualisiert, das die verbesserten mechanischen Eigenschaften von Elastomermischungen durch den Einsatz von Harz plausibel erklärt.

Schlagwörter: Rasterkraftmikroskopie; Elastomerblends; Morphologie; Nanomechanik; Füllstoffverteilung; Verstärkerharz

Abstract

Elastomer blends are complex multiphase systems in which ingredients such as elastomers, fillers and other additives (e.g. resins) form different morphologies. These influence the mechanical properties of the elastomer compounds. Therefore, it is necessary to characterize both on the same scale. For this reason, atomic force microscopy with the new PF-QNM mode, called Peak Force - Quantitative Nanomechanical Mapping, is used.

The atomic force microscope (AFM) was validated by characterizing the morphology of elastomer blends as a function of blend ratio, polymer type and its chemical microstructure (vinyl concentration). The changes in morphology were visualized directly by AFM. The results were confirmed by indirect methods such as differential scanning calorimetry. An improved miscibility of the elastomers with increasing vinyl concentration was determined. This behavior was explained by the polar parts of the surface energies. In addition, the influence of blend ratio and microstructure on the blend morphology and the resulting nanomechanical properties were discussed and correlated with macroscopic values.

The investigation of the filler distribution showed a preference of carbon black and silica for natural rubber. Nevertheless, the fillers were also localized in synthetic rubbers with higher vinyl concentrations due to the increased polarity of the elastomers.

The influence of curing temperature and curing time on the blend morphology of elastomers is still not sufficiently understood and needs further clarification. This influence was investigated by AFM. Applying different curing temperatures, the domain size increased at lower curing temperatures, but domain growth stopped when the scorch time was reached. This effect is explained by the fact that a longer scorching time at low curing temperature facilitates the phase separation. However, a short scorch time at higher curing temperatures tends to hinder the coalescence of the domains due to the faster crosslinking between the polymer chains.

Furthermore, the synergism of carbon black and resin was shown. A more compact filler network was visualized that explains the improved mechanical properties of elastomer blends using resin.

Keywords: Atomic force microscopy; elastomer blends; morphology; nanomechanics; filler dispersion; reinforcing resin

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	VIII
TABELLENVERZEICHNIS.....	XV
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	XVII
SYMBOLVERZEICHNIS	XIX
1 EINLEITUNG	1
2 ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	6
2.1 Elastomere	6
2.1.1 Entropieelastizität von Elastomeren	6
2.1.2 Viskoelastizität von Elastomeren.....	7
2.2 Mischbarkeit von Elastomerblends	11
2.2.1 Thermodynamik von Elastomerblends	11
2.2.2 Phasenseparation in Elastomerblends	15
2.2.3 Blendmorphologie der Elastomerblends.....	17
2.3 Füllstoffe in Elastomerblends.....	19
2.4 Verstärkerharze in Elastomeren.....	24
3 GRUNDLAGEN DER ANALYSENMETHODEN.....	26
3.1 Rasterkraftmikroskopie	26
3.1.1 Funktionsweise und Betriebsmodi.....	26
3.1.1.1 Contact Mode	27
3.1.1.2 Non-Contact und Intermittent Contact Mode	28
3.1.1.3 PF-QNM-Modus.....	28
3.1.2 Kraft-Abstandskurven	31
3.1.3 Kontaktmechanik	34
3.1.4 Kalibrierung des Cantilevers	35
3.1.4.1 Bestimmung der Cantileversensitivität	36
3.1.4.2 Bestimmung der Federkonstante	36
3.1.4.3 Bestimmung des Spitzenradius.....	38
3.1.4.4 Gegenüberstellung der absoluten und der relativen Kalibrierungsmethode	39
3.2 Transmissionselektronenmikroskopie	41
3.3 Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen.....	43
3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie	46

3.5	Dynamisch-mechanische Analyse	48
3.5.1	1-kHz-DMA	48
3.5.2	Masterkurvenrekonstruktion	49
3.6	Bestimmung der Mooney-Viskosität.....	50
3.7	Vulkametrie.....	51
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	53
4.1	Einflussgrößen in Elastomeren	53
4.1.1	Morphologie in ungefüllten Elastomerblends.....	53
4.1.1.1	Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart auf die Blendmorphologie	53
4.1.1.2	Einfluss der Polymerfunktionalisierung auf die Blendmorphologie.....	55
4.1.1.3	Einfluss der Heiztemperatur	56
4.1.1.4	Einfluss der Heizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen	57
4.1.1.5	Einfluss des Mischens.....	57
4.1.2	Füllstoffe in Elastomerblends	58
4.1.3	Verstärkerharz in Elastomeren.....	60
4.2	Probenpräparation	61
4.2.1	Cryo-Ultramikrotomie	61
4.2.2	Styren-Quellung.....	62
5	AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	64
5.1	Morphologie in ungefüllten Elastomerblends.....	64
5.1.1	Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart auf die Blendmorphologie	64
5.1.1.1	Gegenüberstellung der Morphologien in NR/SBR- und NR/BR-Blends	64
5.1.1.2	Diskussion des Einflusses der Vinylgruppe	76
5.1.1.3	Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart	79
5.1.2	Einfluss der Polymerfunktionalisierung auf die Blendmorphologie.....	86
5.1.3	Einfluss der Heiztemperatur	88
5.1.4	Einfluss der Heizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen	95
5.1.4.1	Gegenüberstellung der Morphologien in Abhängigkeit der Heizzeit.....	95
5.1.4.2	Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Heizzeit und -temperatur.....	101
5.1.5	Einfluss des Mischens	104

5.2	Füllstoffe in Elastomerblends.....	107
5.2.1	Füllstoffverteilung in Elastomerblends in Abhängigkeit der Füllstoffart und -konzentration.....	107
5.2.2	Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Füllstoffart und -konzentration	119
5.3	Verstärkerharz in Elastomeren.....	120
5.3.1	Füllstoffverteilung in Abhängigkeit der Füllstoff- und Harzkonzentration.....	120
5.3.2	Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Füllstoff- und Harzkonzentration	126
6	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND AUSBLICK.....	131
7	LITERATURVERZEICHNIS	138
8	ANHANG	147
8.1	Begutachtete Veröffentlichungen.....	147
8.2	Lebenslauf.....	148

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungsverhaltens von Elastomeren bei einem quasi-statischen Zugexperiment.	7
Abbildung 2-2: Schematischer Verlauf des Schubmoduls eines Elastomers als Funktion der Temperatur [58].	8
Abbildung 2-3: Schematischer Verlauf einer sinusförmigen Anregung eines viskoelastischen Materials mit dem dazugehörigen phasenverschobenen Antwortsignal [59].	9
Abbildung 2-4: Schematischer Verlauf des Schubmoduls eines Elastomers als Funktion der Frequenz.	10
Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Rekonstruktion einer Masterkurve aus den frequenzabhängigen Messungen bei verschiedenen Temperaturen.	11
Abbildung 2-6: Schematische Auftragung der unterschiedlichen Quellgrade eines Elastomers in Lösemitteln mit verschiedenen Löslichkeitsparametern [71].	14
Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Mischungsenergie (oben) und des Phasendiagramms von Elastomerblends (unten) als Funktion der Zusammensetzung mit den zu erwartenden Morphologien [71, 88].	15
Abbildung 2-8: Abhängigkeit der Morphologie von der Blendzusammensetzung [72].	18
Abbildung 2-9: Verstärkungsmechanismus nach Payne. Abhängigkeit des Moduls von der Verformung. a) mit Ruß gefülltes Elastomer; b) mit Silika gefülltes Elastomer [102].	21
Abbildung 2-10: Verschiedene funktionelle Gruppen an der Oberfläche von Silika-Partikeln.	23
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines AFMs.	26
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotenzials des Cantilevers mit der Probenoberfläche in den entsprechenden Betriebsmodi des AFMs.	27
Abbildung 3-3: a) Cantilever-Z-Position und b) Kraft während eines Annäherungs- und Rückzugszyklus in Abhängigkeit der Zeit. c) Überführung beider Kurven in eine Z-Position-	

Kraft-Abhängigkeit [31]. Die Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche wird in blau und das Zurückziehen in rot dargestellt.	29
Abbildung 3-4: Darstellung der quantitativ ermittelbaren mechanischen Eigenschaften aus der Kraft-Abstandskurve während eines Deformationszyklus.	30
Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Abhängigkeit von Piezo-Scanner-Position, Spitzen-Proben-Abstand, Cantileverauslenkung und Eindringtiefe.	32
Abbildung 3-6: Gegenüberstellung der Cantileverauslenkung in Abhängigkeit der Piezo-Position (oben). Gegenüberstellung der umgerechneten Kraft-Abstandskurven (unten) für deformierbare (rot) und nicht-deformierbare (blau) Materialien [149].	33
Abbildung 3-7: Topographie des Tip-Characterizer mit lokalisierten Spitzen (links) und die rekonstruierte Spitze (rechts).	39
Abbildung 3-8: Bestimmung des Äquivalentradius aus der Spitzen-Rekonstruktion.	39
Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [170].	42
Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des Massendickenkontrasts in Abhängigkeit der Dicke und Dichte des Objekts [171].	43
Abbildung 3-11: Zwei-Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase sowie die wirkenden Kräfte auf die Moleküle in der Flüssigphase [172].	44
Abbildung 3-12: Darstellung des resultierenden Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einem Feststoff.	44
Abbildung 3-13: Messprinzip der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie [178].	46
Abbildung 3-14: Schematische Darstellung eines DSC-Thermogramms eines Elastomers. a) Glasübergang; b) Kaltkristallisation; c) Schmelzen [180].	47
Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des Sandwich-Aufbaus für eine DMA-Messung mit Scherbeanspruchung.	48
Abbildung 3-16: Beispiel der Masterkurvenrekonstruktion für Speicher- und Verlustmodul und den dazugehörigen Fitfunktionen nach Cole-Cole.	50
Abbildung 3-17: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisothermen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades [58].	51

Abbildung 5-1: Blendmorphologie der NR/LV-SBR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/LV-SBR30-Blend (oben), NR50/LV-SBR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).	66
Abbildung 5-2: Blendmorphologie der NR/HV-SBR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/HV-SBR30-Blend (oben), NR50/HV-SBR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).	67
Abbildung 5-3: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/LV-SBR (links) und NR/HV-SBR (rechts).	69
Abbildung 5-4: Blendmorphologie der NR/cis-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/cis-BR30-Blend (oben), NR50/cis-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).	70
Abbildung 5-5: Blendmorphologie der NR/LV-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/LV-BR30-Blend (oben), NR50/LV-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).	71
Abbildung 5-6: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/cis-BR (links) und NR/LV-BR (rechts).	72
Abbildung 5-7: Blendmorphologie der NR/HV-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/HV-BR30-Blend (oben), NR50/HV-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).	74
Abbildung 5-8: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/HV-BR.	75
Abbildung 5-9: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für den NR70/LV-SBR30-Blend (links) und NR50/LV-SBR50-Blend (rechts).	80
Abbildung 5-10: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für den NR70/HV-SBR30-Blend (links) und NR50/HV-SBR50-Blend (rechts).	81
Abbildung 5-11: Masterkurven der NR/SBR-Modellgruppe. Vollständiger Frequenzbereich (links) und Detailansicht um 1 kHz (rechts).	83

Abbildung 5-12: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus der AFM-Analyse und den zwei makroskopischen Untersuchungen 1-kHz-DMA und Masterkurvenrekonstruktion für die reinen Elastomere NR, LV-SBR und HV-SBR sowie deren Blends.	84
Abbildung 5-13: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für die NR/HV-BR-Blends und die reinen Elastomere.	85
Abbildung 5-14: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus der AFM-Analyse und den zwei makroskopischen Untersuchungen 1-kHz-DMA und Masterkurvenrekonstruktion für die reinen Elastomere NR, HV-BR und deren Blends.	86
Abbildung 5-15: Gegenüberstellung der Blendmorphologien des NR70/LV-SBR30- und des NR70/OH-SBR30-Blends.....	87
Abbildung 5-16: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie des NR/LV-SBR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).	89
Abbildung 5-17: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/HV-SBR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).	90
Abbildung 5-18: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für den reinen NR sowie die Blends NR/LV-SBR (oben) und NR/HV-SBR (unten) mit einem 70/30-Verschnittverhältnis bei den Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C.	91
Abbildung 5-19: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/cis-BR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).	93
Abbildung 5-20: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/LV-BR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).	94
Abbildung 5-21: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie des NR70/HV-BR30-Blends.	95
Abbildung 5-22: Vulkanisationskurven von NR70/LV-SBR30 und NR70/HV-SBR30 bei einer Vulkanisationstemperatur von 140 °C und 160 °C. Die Geraden (gepunktet) dienen der Ermittlung des Onsets von t_5 und stellen lineare Fits durch die höchste Steigung dar, die bis zum Schnittpunkt mit der x-Achse extrapoliert werden.....	96
Abbildung 5-23: Vulkanisationskurven der reinen Elastomeren NR, LV-SBR und HV-SBR bei einer Heiztemperatur von 140 °C und 160 °C (durchgezogene Linie).	97

Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der AFM-Adhäsionsbilder zur Untersuchung des Einflusses der Vulkanisationszeit und -temperatur auf die Morphologie im NR70/LV-SBR30-Blend.	100
Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der AFM-Adhäsionsbilder zur Untersuchung des Einflusses der Vulkanisationszeit und -temperatur auf die Morphologie im NR70/HV-SBR30-Blend.....	101
Abbildung 5-26: Gegenüberstellung der AFM-Modulwerte für NR70/LV-SBR30 bei Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit im Vergleich zu den Modulwerten der 1-kHz-DMA (nur t95).	102
Abbildung 5-27: Gegenüberstellung der AFM-Modulwerte für NR70/HV-SBR30 bei Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit im Vergleich zu den Modulwerten der 1-kHz-DMA (nur t95).	103
Abbildung 5-28: Gegenüberstellung der Blendmorphologien in Abhängigkeit des Mischprozesses für NR70/LV-SBR30 (oben) und NR70/HV-SBR30 (unten). Herstellungsprozess im Innenmischer (links) und Mischer/Walze-Kombination (rechts).105	
Abbildung 5-29: Gegenüberstellung der Blendmorphologien in Abhängigkeit des Mischprozesses für NR70/cis-BR30 (oben) und NR70/LV-BR30 (unten). Herstellungsprozess im Innenmischer (links) und Walze (rechts).....	106
Abbildung 5-30: Rußverteilung im NR70/LV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).	108
Abbildung 5-31: Silikaverteilung im NR70/LV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).	110
Abbildung 5-32: Rußverteilung im NR70/HV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).	111
Abbildung 5-33: Silikaverteilung im NR70/HV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).	112
Abbildung 5-34: Silikaverteilung im NR70/OH-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 25 phr. AFM (links) und TEM (rechts).	113
Abbildung 5-35: Rußverteilung im NR70/cis-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).	114

Abbildung 5-36: Silikaverteilung im NR70/cis-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).....	115
Abbildung 5-37: Rußverteilung im NR70/LV-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).....	116
Abbildung 5-38: Silikaverteilung im NR70/LV-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).....	117
Abbildung 5-39: Nanomechanische Analyse des gefüllten NR70/LV-SBR30-Blends. Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten).....	119
Abbildung 5-40: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus den AFM- und 1-kHz-DMA-Untersuchungen und der Masterkurvenrekonstruktion für den NR70/LV-SBR30-Blend im ungefüllten und gefüllten Zustand für Ruß und Silika bei Füllgraden von 10 und 25 phr.	120
Abbildung 5-41: Gegenüberstellung a) der Topographie- und b) der dazugehörigen Adhäsionsbilder in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr) bei einem Füllstoffgehalt von 60 phr und einer Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. c) Detailansicht der Adhäsionsbilder bei einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$. d) Binärbild der Adhäsionsbilder aus c).....	122
Abbildung 5-42: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der dazugehörigen Adhäsionsbilder (Mitte) in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr) bei einem Füllstoffgehalt von 20 phr. Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Detailansicht der Adhäsionsbilder (unten) bei einer Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$	124
Abbildung 5-43: Gegenüberstellung der TEM-Bilder für die mit 60 phr rußgefüllten Elastomermischungen bei drei verschiedenen Harzkonzentrationen. Kein Harz (links), 1.4 phr Harz (Mitte) und 9.2 phr Harz (rechts).....	125
Abbildung 5-44: Gegenüberstellung der TEM-Bilder für die mit 60 phr rußgefüllten Elastomermischungen bei drei verschiedenen Harzkonzentrationen im gequollenen Zustand. Kein Harz (links), 1.4 phr Harz (Mitte) und 9.2 phr Harz (rechts).	126
Abbildung 5-45: Gegenüberstellung der Modulwerte (im MPa) aus der nanomechanischen AFM-Analyse für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastomermischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr).	127

Abbildung 5-46: Gegenüberstellung der Adhäsionswerte (in nN) aus der nanomechanischen AFM-Analyse für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastormischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr). 128

Abbildung 5-47: Gegenüberstellung der makroskopischen mechanischen Analyse mit der 1-kHz-DMA für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastormischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr). 129

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Spezifische Eigenschaften der zur Charakterisierung der Morphologie verwendeten Kautschuke.....	54
Tabelle 4-2: Mischungszusammensetzung der Modellgruppe NR/SBR in phr (parts per hundred rubber).....	54
Tabelle 4-3: Mischungszusammensetzung der Modellgruppe NR/BR in phr.....	55
Tabelle 4-4: Übersicht der t95-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe der NR/SBR-Blends bei zwei verschiedenen Temperaturen.....	56
Tabelle 4-5: Übersicht der t95-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe der NR/BR-Blends bei zwei verschiedenen Temperaturen.....	57
Tabelle 4-6: Überblick des Herstellungsprozesses der NR/SBR- und NR/BR-Blends zur Charakterisierung des Einflusses des Mixers auf die Blendmorphologie.....	58
Tabelle 4-7: Mischungszusammensetzung der gefüllten NR70/SBR30-Modellgruppe.....	59
Tabelle 4-8: Mischungszusammensetzung der gefüllten NR70/BR30-Modellgruppe.....	59
Tabelle 4-9: Übersicht der t95-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe NR/SBR im gefüllten Zustand bei einer Heiztemperatur von 160 °C.....	60
Tabelle 4-10: Übersicht der t95-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe NR/BR im gefüllten Zustand bei einer Heiztemperatur von 160 °C.....	60
Tabelle 4-11: Mischungszusammensetzung der Ruß/Harz-Modellgruppe in phr.....	61
Tabelle 4-12: Übersicht der t95-Vulkanisationszeiten für die Ruß/Harz-Modellgruppe bei einer Heiztemperatur von 160 °C.....	61
Tabelle 5-1: Oberflächenenergien der Kautschuke NR, HV-SBR und LV-SBR.....	77
Tabelle 5-2: Oberflächenenergien der Kautschuke NR, cis-BR, HV-BR und LV-BR.....	78
Tabelle 5-3: Modulwerte (in MPa) aus den AFM-Untersuchungen für die reinen Elastomere NR, LV-SBR, HV-SBR sowie deren Blends NR/LV-SBR und NR/HV-SBR.....	82
Tabelle 5-4: Modulwerte (in MPa) aus den 1-kHz-DMA-Untersuchungen für die reinen Elastomere NR, LV-SBR, HV-SBR sowie deren Blends NR/LV-SBR und NR/HV-SBR.....	83

Tabelle 5-5: Oberflächenenergien der Rohpolymere LV-SBR und OH-SBR.	88
Tabelle 5-6: Überblick der Vulkanisationszeiten (in min) beim NR70/SBR30-Blend bei zwei verschiedenen Temperaturen ($t_5 = 5\%$ Umsatz; $t_{95} = 95\%$ Umsatz).	98
Tabelle 5-7: Bildauswertung der Gesamtfläche und Durchschnittsgröße in Abhängigkeit der Harzkonzentration.....	123

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope)
BR	Butadien-Kautschuk (engl. butadiene rubber)
bzw.	Beziehungsweise
ca.	Circa
DBS	Dibutylsebacat
DCBS	<i>N,N</i> -Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid
d.h.	Das heißt
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DPG	Diphenylguanidin
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
Dt.	Deutsch
Engl.	Englisch
et al.	Und andere (lat. et alii)
Gew.%	Gewichtsprozent
HMMM	Hexamethoxymethylmelamin
HMT	Hexamethylentetramin
HV	Hoher Vinylanteil (engl. high vinyl)
IR	Isopren-Kautschuk (engl. isoprene rubber)
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (engl. lower critical solution temperature)
LV	Niedriger Vinylanteil (engl. low vinyl)
min	Minuten
MU	Mooney Units
NR	Naturkautschuk (engl. natural rubber)

OH	Hydroxylgruppe
PF-QNM	Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping
phr	Anteil pro hundert Teile Kautschuk (engl. parts per hundred rubber)
PSD	Positions-sensitiver Detektor
rpm	Umdrehungen pro Minute (engl. revolutions per minute)
SBR	Styren-Butadien-Kautschuk (engl. styrene-butadiene rubber)
STM	Rastertunnelmikroskop (engl. scanning tunneling microscope)
TBBS	N-tert-Butyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (Beschleuniger)
TDAE	Destillierter aromatischer Extrakt; Weichmacher (engl. treated distillate aromatic extract)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TESPD	Bis-(Triethoxysilylpropyl)-disulfid
T _g	Glasübergangstemperatur
TMQ	2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinolin
t ₅	Vulkanisationszeit, um eine Vernetzung von 5 % auszubilden
t ₉₅	Vulkanisationszeit, um eine Vernetzung von 95 % auszubilden
UCST	Obere kritische Lösungstemperatur (engl. upper critical solution temperature)
vgl.	Vergleiche
WLF	Williams, Landel und Ferry
XXCB	XX Menge Ruß in phr (engl. carbon black)
XXSi	XX Menge Silika in phr
z.B.	Zum Beispiel
%	Prozent
6PPD	N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin (Antioxidationsmittel)

Symbolverzeichnis

a	Radius der Kontaktfläche zwischen Cantileverspitze und Probe
a_{DMT}	Radius der Kontaktfläche nach dem DMT-Modell
a_{JKR}	Radius der Kontaktfläche nach dem JKR-Modell
a_T	Verschiebungsfaktor
C_1	Universelle Konstante
C_2	Universelle Konstante
D	Abstand zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche
E	Elastizitätsmodul
e	Elektrische Ladung
E_{Canti}	Elastizitätsmodul des Cantilevers
E_e	Energie der Elektronen
E_{Probe}	Elastizitätsmodul der Probe
E_{Red}	Reduzierter Elastizitätsmodul
E_{Spitze}	Elastizitätsmodul der Spitze
E_0	Elastizitätsmodul des ungefüllten Elastomers
E^*	Komplexer Elastizitätsmodul
F	Kraft
F_a	Minimales Drehmoment
F_{Adh}	Adhäsionskraft
F_i	Molare Anziehungskonstante
F_t	Drehmoment zur Vulkanisationszeit t_x
f_s	Formfaktor
F_∞	Maximales Drehmoment
f_0	Resonanzfrequenz

f'_0	Resonanzfrequenz mit zusätzlicher Masse
G	Schubmodul
g	Geometriefaktor
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G^*	Komplexes Schubmodul
h	Planck'sches Wirkungsquantum
h_i	Höhe eines Zylinders
I	Intensität des Elektronenstrahls
I_0	Primärintensität des Elektronenstrahls (vor dem Durchtritt des Objekts)
I_{PSD}	Signal des positions-sensitiven Detektors
k	Federkonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{Canti}	Federkonstante des Cantilevers
k_{Probe}	Federkonstante der Probe/Steifigkeit der Probe
L	Verschiebung
L_{Canti}	Länge des Cantilevers
M	Molmasse
m	Masse des gequollenen Polymers
m_e	Masse des Elektrons
m_o	Masse des ungequollenen Polymers
m^*	Effektive Masse des Cantilevers
m^+	Masse des Cantilevers mit einem zusätzlichen Gewicht/Kugel
N_i	Anzahl Moleküle im Gitter
Q	Quellgrad

\dot{Q}_P	Wärmestrom der Probe
\dot{Q}_R	Wärmestrom der Referenz
R	Radius
R_G	Universelle Gaskonstante
r_i	Radius eines Zylinders
S	Steifigkeit
S_{Canti}	Cantileversensitivität
S_e	Streukonstante
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
T_P	Temperatur der Probe
T_R	Temperatur der Referenz
t	Zeit
t_{Canti}	Dicke des Cantilevers
t_{Objekt}	Objektdicke
t_x	Vulkanisationszeit für Reaktionsumsatz x
U	Beschleunigungsspannung
V	Volumen
ν	Poisson-Verhältnis
ν_e	Geschwindigkeit des Elektrons
V_i	Volumen des Makromoleküls
ν_{Probe}	Poisson-Verhältnis der Probe
V_R	Referenzvolumen
ν_r	Volumen der wechselwirkenden Einheiten
ν_{Spitze}	Poisson-Verhältnis der Spitze/Cantilevers

W	Adhäsionsarbeit
w_{Canti}	Breite des Cantilevers
w_{12}	Austauschenergie
x	Reaktionsumsatz in %
Z	Ordnungszahl
z	Koordinationszahl
Z_{Canti}	Cantileverauslenkung
Z_{Piezo}	Cantilever-Ruheposition/Position des Piezo-Scanners
α	Cantilever-Winkel
γ	Deformation/Dehnung
γ^d	Disperser Anteil der Oberflächenenergie
γ_{GFS}	Grenzflächenspannung
γ_l	Oberflächenspannung einer Flüssigkeit
γ^p	Polarer Anteil der Oberflächenenergie
γ_s	Oberflächenenergie eines Feststoffs
γ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff
γ_0	Dehnungsamplitude
δ_{DMT}	Eindringtiefe nach dem DMT-Modell
δ_i	Löslichkeitsparameter
δ_{Ind}	Eindringtiefe
δ_{JKR}	Eindringtiefe nach dem JKR-Modell
δ_{Phase}	Phasenverschiebung/Phasenwinkel
ε	Dehnung
θ	Kontaktwinkel
λ	De-Broglie-Wellenlänge

ρ	Dichte
ρ_{LM}	Dichte des Lösemittels
ρ_P	Dichte des Polymers
σ	Spannung
σ_0	Spannungsamplitude
φ_i	Volumenanteil
φ_F	Volumenanteil des Füllstoffs
X_{12}	Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter
ω	Kreisfrequenz
ΔG_m	Gibbs Mischungsenergie
ΔH_m	Mischungsenthalpie
ΔS_m	Mischungsentropie
ΔE^v	Verdampfungsenergie
$\langle \Delta Z_{canti} \rangle$	Verschiebung/thermische Bewegung des Cantilevers
ΔZ^*	Effektive Verschiebung des Cantilevers

1 Einleitung

In der Reifenindustrie werden verschiedene Kautschuke miteinander verschnitten und sogenannte Elastomerblends hergestellt. Das Verblenden der Elastomere wird aus verschiedenen Gründen durchgeführt. Unter anderem können Kosten reduziert werden, indem preisgünstigere Elastomere zu teuren zugemischt werden. Weiterhin kann die Verarbeitbarkeit verbessert werden. Insbesondere lassen sich die technischen Eigenschaften modifizieren, um diese auf bestimmte Anforderungen zuzuschneiden [1]. Für die Reifenherstellung werden in der Regel Gebrauchselastomere verblendet. Dabei handelt es sich häufig um Verschnitte aus Naturkautschuk (NR) mit verschiedenen synthetisch hergestellten Kautschuken wie z.B. Butadien-Kautschuk (engl. butadiene rubber (BR)) und Styren-Butadien-Kautschuk (engl. styrene-butadiene rubber (SBR)) [2]. Verblenden von NR und BR führt z.B. zum erhöhten Widerstand gegen Abrieb und Rissbildung [3]. NR/SBR-Blends weisen erhöhte Oxidationsstabilität auf [4, 5]. Die Einstellung der End Eigenschaften beim Verschnitten des Blends kann oftmals nicht durch Extrapolation der Merkmale der Einzelkomponenten vorhergesagt werden, da verschiedene Einflussgrößen mitwirken. Ein entscheidender Faktor ist die Mischbarkeit der Elastomere untereinander und die daraus resultierende Morphologie [6]. Aus diesem Grund ist es notwendig, die hervorgehende Morphologie der Elastomerblends zu charakterisieren, um aus den Erkenntnissen den Zusammenhang zwischen den resultierenden mechanischen Eigenschaften und der Morphologie zu erklären.

Die Charakterisierung der Morphologie kann auf direkte Weise durch die Transmissionselektronenmikroskopie [7–11] oder durch indirekte Methoden wie die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [12–19] und die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) [20–23] erfolgen. Alle Methoden besitzen Vor- und Nachteile. Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) visualisiert zwar direkt die Morphologie, ist jedoch sehr zeitintensiv in der Durchführung. Außerdem sind die TEM-Abbildungen bei Elastomerblends kontrastarm. Die DSC bietet den Vorteil, dass keine aufwendige Probenpräparation erforderlich ist. Jedoch werden bei dieser Methode die Mischbarkeit und Morphologie nur indirekt abgeschätzt. Außerdem liefern beide Methoden keine mechanischen Analysen, sodass weitere Untersuchungen zur Charakterisierung der Morphologie-Eigenschafts-Beziehung nötig sind. Die DMA kann im Gegensatz dazu die mechanischen Eigenschaften bestimmen und gleichzeitig Aufschluss über die Mischbarkeit der Blends geben. Jedoch kann dies nur indirekt erfolgen. Hinzu kommt, dass die DMA die makroskopischen Eigenschaften der Probe charakterisiert, während die Morphologie sich im Größenbereich von Nano- und Mikrometern erstreckt und damit eine Nanostruktur darstellt. Eine Methode, die Nanostrukturen direkt charakterisiert und zusätzlich mechanische Eigenschaften im selben

Größenordnungsbereich bestimmen kann, ist vorzuziehen. Diese Anforderungen können durch die Rasterkraftmikroskopie erfüllt werden.

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) visualisiert direkt die Morphologie im Nanometerbereich und kann gleichzeitig die nanomechanischen Eigenschaften an derselben Stelle charakterisieren. Messarten wie der Tapping-Modus oder der Force-Modulation-Modus zur Charakterisierung der Blendmorphologien von Polymermaterialien sind heute Stand der Technik [24–27]. Neben einem Topographiebild liefern diese Modi zusätzlich Phasenbilder, aus denen sich qualitativ Rückschlüsse auf mechanische Eigenschaften schließen lassen. So kann z.B. indirekt auf die Steifigkeit geschlossen werden. Das AFM kann darüber hinaus für quantitative mechanische Analysen eingesetzt werden. Hierzu sind jedoch andere Mess-Modi wie z.B. der Force-Volume-Modus notwendig, der zur Gruppe der Kraft-Spektroskopie gehört. Mit Hilfe von Kraft-Abstandskurven können quantitative nanomechanische Analysen durchgeführt werden. Der Force-Volume-Modus eignet sich für die Untersuchungen von Polymermaterialien [28, 29], hat jedoch den Nachteil, dass die Messungen aufgrund relativ niedriger Scanraten langsam erfolgen. In der Regel wird die Anzahl der Pixel verkleinert, um die Messzeit zu verkürzen. Dies hat jedoch die Reduzierung der Auflösung zur Folge [30].

Mit der Entwicklung des neuen Modus „Peak Force - Quantitative Nanomechanical Mapping“ (PF-QNM) sollen die oben aufgeführten Nachteile überwunden werden [31]. Im PF-QNM-Modus oszilliert der Cantilever bei einer vordefinierten Frequenz von 1 kHz. Während der Oszillation werden an jedem Kontaktpunkt zwischen Cantileverspitze und Probe Kraft-Abstandskurven aufgenommen, aus denen quantitative mechanische Daten ermittelt werden. Durch die höhere Oszillationsfrequenz im Vergleich zur Kraft-Spektroskopie können in kürzerer Zeit Bilder mit größerer Anzahl an Pixeln und damit höheren Auflösungen erhalten werden.

Bei einer Frequenz von 1 kHz befinden sich Elastomere im gummi-elastischen Zustand. Dies liefert einen Vorteil gegenüber dem Standard Tapping-Modus, der im Frequenzbereich mehrerer hundert kHz betrieben wird. Bei solchen hohen Frequenzen liegen Elastomere in der Regel glasartig vor. Der PF-QNM-Modus wird bereits bei verschiedenen biologischen Fragestellungen eingesetzt [32–35]. Außerdem findet der PF-QNM-Modus Anwendung in der Polymerforschung im Bereich der Nanokomposite [36–38], Duroplaste [39, 40] und Thermoplaste [41]. Blends aus Thermoplasten und Elastomeren, die als thermoplastische Elastomere bekannt sind, können gleichermaßen mit dem PF-QNM-Modus quantitativ analysiert werden [42, 43]. Reine Elastomer-Elastomer-Blends, die typischerweise in der Reifenindustrie zu Anwendung kommen, sind bisher noch nicht mittels PF-QNM-Modus charakterisiert worden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Validierung des AFMs im PF-QNM-Modus, um die Methode auf Mischungen aus Gebrauchselastomeren, wie sie in der Reifenindustrie eingesetzt werden, anzuwenden. Dabei soll der PF-QNM-Modus für unterschiedlichen Fragestellungen genutzt werden, um den Einfluss auf die Nanostruktur und Nanomechanik zu beschreiben. Die quantitative nanomechanische Analyse soll mit makroskopischen Tests verglichen werden.

Im Rahmen der Arbeit erfolgt zuerst die Validierung des AFMs im PF-QNM-Modus durch Charakterisierung der Blendmorphologie. Hierzu wird der Einfluss von Faktoren auf die Morphologie bestimmt, die in der Literatur bekannt sind. Die mit dem AFM im PF-QNM-Modus charakterisierte Morphologie wird im Anschluss mit Standardtechniken wie der Transmissionselektronenmikroskopie und der DSC überprüft. Mit diesem Teil der Arbeit wird sichergestellt, dass die durch das AFM charakterisierten Morphologien konsistent zur Literatur und zu anderen Analysenmethoden sind. Deswegen wird zunächst der Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Polymerarten und derer chemischen Mikrostruktur auf die Morphologie betrachtet. Hierzu werden zwei verschiedene Zusammensetzungen mit Verhältnissen von jeweils 70/30 und 50/50 für die Blends aus NR und SBR sowie NR und BR charakterisiert. Dabei wird die chemische Mikrostruktur im SBR und BR durch Variation der Vinylkonzentration verändert und der Einfluss auf die Morphologie bestimmt. Es ist bekannt, dass eine höhere Konzentration an Vinylgruppen im SBR und BR die Mischbarkeit zum NR verbessert. Diese Erkenntnisse basieren auf Untersuchungen, die mit dem TEM [21, 44] oder indirekt mit der DMA [20] und der DSC [14] durchgeführt worden sind. Demzufolge wird der Einfluss der Vinylkonzentration auf die Morphologie für die in dieser Arbeit verwendeten Blends eingehend mittels AFM charakterisiert. Zusätzlich wird mit dem AFM untersucht, ob Polymerfunktionalisierungen die Blendmorphologie beeinflussen.

Weiterhin ist das Verständnis, inwiefern die Vinylgruppe die Mischbarkeit und Morphologie der Blends beeinflusst, von Interesse. Im Hinblick auf diesen Punkt wird ein neuer Ansatz zur Charakterisierung der Polarität von Elastomeren angewendet. Die Oberflächenenergien der Kautschuke werden ermittelt, um den Einfluss der Vinylgruppe zu begründen.

Nachdem die Nanostruktur der Elastomerblends mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert ist, sollen die Vorteile des PF-QNM-Modus zur Untersuchung der nanomechanischen Eigenschaften genutzt werden. Die nanomechanische Analyse wird makroskopisch-mechanischen Messungen gegenübergestellt, um die Plausibilität der Ergebnisse zu überprüfen. Die nanomechanische Analyse wird in dieser Arbeit vereinzelt bei verschiedene Beispiele eingesetzt mit der Absicht, die Beziehung zwischen der Struktur und den Eigenschaften zu verstehen.

Die Morphologie von Elastomerblends stellt sich während des mechanischen Verblendens im Mischer bis zum Erreichen einer Gleichgewichtsgröße ein. Letzteres ergibt sich aus der

Verkleinerung der Domänen und ihrer erneuten Koaleszenz [45]. Die Morphologie wird dabei von der Mischzeit und -temperatur gelenkt [46]. Blends der Zusammensetzungen NR/SBR und NR/BR weisen eine untere kritische Lösungstemperatur (engl. LCST) auf, weshalb mit steigender Temperatur eine Phasenseparation bzw. Entmischung der Elastomere zu erwarten ist [47–49]. Die nach dem Mischen eingestellte Gleichgewichtsgröße wird somit durch Temperaturänderung während des Heizprozesses beeinflusst. Nelson et al. [50] zeigten eine Veränderung der Morphologie in Blends aus BR und Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk nach dem Mischprozess und nach einer weiteren Temperaturbehandlung, wobei die Temperaturbehandlung ohne gleichzeitige Vernetzung der Blends stattfindet. Die Blends werden erst nach der Temperaturbehandlung mit Hilfe von Elektronenbestrahlung vernetzt, um TEM-Untersuchungen durchführen zu können. In der Reifenindustrie erfolgt die Vernetzung in der Regel durch ein Schwefel/Beschleuniger-System. Dementsprechend enthalten die Elastomerblends, die in dieser Arbeit betrachtet werden, ein System aus Schwefel und Beschleuniger, das bei Temperaturerhöhung zur Vernetzung des Materials führt. Damit muss die Vernetzung der Blends einen Einfluss auf das LCST-Verhalten und auf die resultierende Morphologie nach der Vernetzung haben. Infolgedessen ist es erforderlich, den Einfluss der Heiztemperatur und -zeit auf die Morphologie eingehender zu untersuchen.

Während der erste Teil der Arbeit die Analyse von ungefüllten Elastomerblends behandelt, befasst sich der zweite Teil mit der Charakterisierung von gefüllten Systemen. Elastomer-materialien werden zur Verstärkung mit Füllstoffen vermischt, um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Lebensdauer eines Elastomerwerkstoffes zu verlängern [51]. Die Eigenschaften sind dabei von der Mikrodispersion der Füllstoffe abhängig [52, 53]. Die Verteilung der Füllstoffe wird unter anderem von der Polarität des Füllstoffes und des Polymers bestimmt [9]. Das AFM eignet sich zur Charakterisierung der Mikrodispersion [54, 55]. In dieser Arbeit soll überprüft werden, ob der PF-QNM-Modus zur Charakterisierung der Füllstoffverteilung in den Elastomerblends angewendet werden kann, wobei sowohl die Ruß- als auch die Silikaverteilung bestimmt werden. Darüber hinaus werden für diese Fragestellung funktionalisierte Polymere in den Blends eingesetzt. Hier soll überprüft werden, ob die Funktionalisierungen Einfluss auf die Füllstoffverteilung in Blends haben. Gleichzeitig sollen die mechanischen Eigenschaften mittels PF-QNM-Modus ermittelt werden.

Zum Abschluss der Arbeit, wird das AFM zur Charakterisierung von komplexen Elastomer-Mischungen eingesetzt. Bei der komplexen Mischung handelt es sich um ein hochgefülltes System, das zur zusätzlichen Verstärkung ein Harz enthält. Das Verstärkerharz übt in Kombination mit Ruß einen synergetischen Effekt auf die mechanischen Eigenschaften aus [56]. Der Synergismus wird auf Wechselwirkungen zwischen Elastomer, Füllstoff und

Harz zurückgeführt [57]. Die Änderungen in den Wechselwirkungen führen zu einer Änderung der Nanostruktur bzw. der Füllstoffmorphologie. Demzufolge wird die Füllstoffmorphologie mit Hilfe von Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht, um den Einfluss des Verstärkerharzes auf die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen in den mit Ruß gefüllten Mischungen zu charakterisieren und den Synergismus zu verstehen. Der PF-QNM-Modus wird zur Bestimmung der nano-mechanischen Eigenschaften genutzt, um den synergetischen Effekt aufzuklären.

2 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Charakteristika von Elastomermaterialien vorgestellt. Insbesondere werden ihr morphologisches Verhalten und ihre mechanischen Eigenschaften diskutiert.

2.1 Elastomere

Bei Kautschuk handelt es sich um amorphe, vernetzbare Makromoleküle mit einer Glasübergangstemperatur von unter 0 °C. Kautschuk bildet die Grundlage für die Herstellung von Elastomeren. Diese werden durch die chemische Vernetzung von Kautschuk hergestellt. Die Vernetzung ist dabei relativ weitmaschig, worin sich die Elastomere von den engmaschig vernetzten Duroplasten und den nicht chemisch vernetzten Thermoplasten unterscheiden. Aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperaturen der Kautschuke verhalten sich die Elastomere im Gebrauchstemperaturbereich entropieelastisch [58].

2.1.1 Entropieelastizität von Elastomeren

Unter Entropieelastizität werden reversible Platzwechselfvorgänge der Elastomerketten verstanden. Werden Elastomere einer Verformung ausgesetzt, so richten sich die in Knäuelform vorliegenden Makromoleküle unter Abnahme der Entropie aus und kehren nach Entlastung reversibel (ohne Änderung der Bindungslängen) in den günstigeren Ausgangszustand wieder zurück. Das Verformungsverhalten wird somit durch die Änderung der Entropie bestimmt [58, 59].

Wird ein Elastomer quasi-statisch verformt und besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung σ und Dehnung ε , so kann das Verhalten nach dem Hook'schen Gesetz mit dem Proportionalitätsfaktor E beschrieben werden, wobei der Proportionalitätsfaktor dem Elastizitätsmodul entspricht und materialspezifisch ist. Im Falle einer Scherbelastung (Kraft wirkt parallel zur Fläche) wird der Schubmodul G erhalten.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1)$$

Ein lineares Verhalten von Spannung zur Dehnung tritt bei Elastomeren nur bei kleinen Deformationen auf. Bei mittleren und großen Verformungen kommt es zum nicht-linearen Verhalten. Abbildung 2-1 zeigt schematisch den Spannungs-Dehnungsverlauf von Elastomeren. Bei geringen Dehnungen werden Verhakungen in den Ketten gelöst. Anschließend folgt ein Bereich, bei dem große Dehnungen bei fast gleichbleibender Spannung erreicht werden. In diesem Bereich finden Entknäuelungsprozesse der

Verschlaufungen statt und die Ketten richten sich aus. Findet nach vollständiger Ausrichtung der Ketten eine weitere Beanspruchung statt, so äußern sich kleine Dehnungszunahmen in einem starken Spannungsanstieg. Hier wird die Polymerhauptkette bereits gestreckt, bis es schließlich zum Bruch kommt [59, 60].

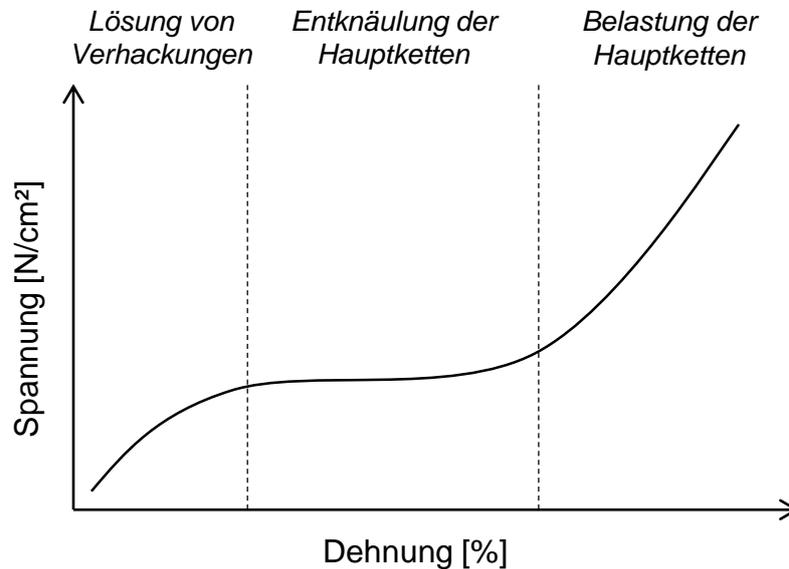


Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Spannungs-Dehnungsverhaltens von Elastomeren bei einem quasi-statischen Zugexperiment.

2.1.2 Viskoelastizität von Elastomeren

Elastomere besitzen viskoelastische Eigenschaften. Damit weisen sie Verformungsmerkmale auf, die sowohl Eigenschaften elastischer Festkörper als auch viskoser Flüssigkeiten besitzen. Elastische Prozesse sind zeitunabhängig. Energie wird während der Verformung gespeichert und bei Entlastung wieder abgegeben. Viskose Mechanismen sind zeit- und temperaturabhängig und gehen mit Energieverlusten einher, weil die eingebrachte Energie in Wärme umgewandelt wird. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften sind das Verformungsverhalten und folglich auch der Modul der Elastomere zeit- und temperaturabhängig [58].

Abbildung 2-2 zeigt die Abhängigkeit des Schubmoduls von der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen sind die Molekülbewegungen eingefroren und das Elastomer befindet sich im energieelastischen Bereich. Bei Temperaturerhöhung kommt es zur starken Abnahme des Schubmoduls. Dieser Übergangsbereich wird als Glasübergangstemperatur (T_g) bezeichnet und zeigt die größte Temperaturabhängigkeit. Ab dieser Temperatur können sich Polymerketten wieder bewegen und das System befindet sich im entropieelastischen Bereich. Bei hohen Temperaturen kommt es ohne vorheriges Schmelzen zur thermischen Zersetzung des Elastomers [58].

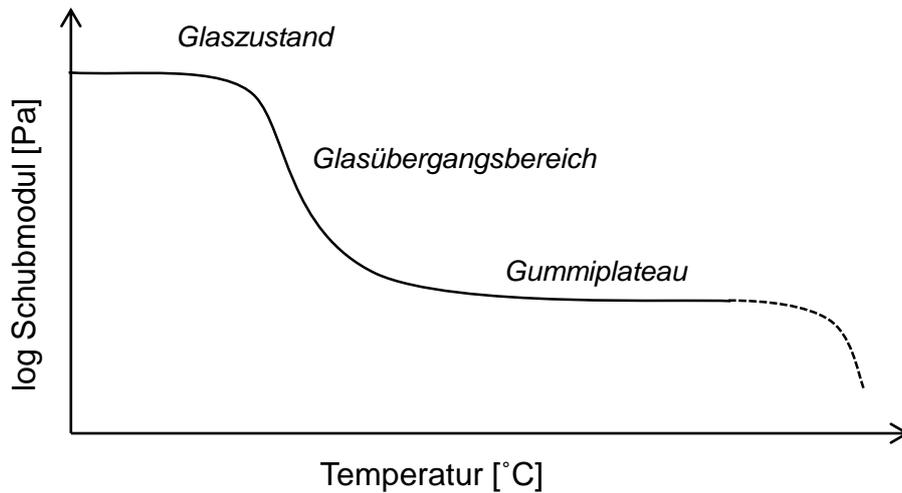


Abbildung 2-2: Schematischer Verlauf des Schubmoduls eines Elastomers als Funktion der Temperatur [58].

Die Zeitabhängigkeit des Verformungsverhaltens von Elastomeren zeigt sich bei einer dynamisch-mechanischen Beanspruchung. Die DMA wird zur Charakterisierung stoffspezifischer Eigenschaften genutzt. Im Falle einer periodischen Deformation γ des Elastomers (Gleichung (2)) ist das resultierende Spannungssignal σ um einen bestimmten zeitlichen Betrag δ_{Phase} phasenverschoben zum Deformationssignal (Gleichung (3)).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta_{Phase}) \quad (3)$$

Bei γ_0 und σ_0 handelt es sich um die Dehnungs- und Spannungsamplituden. Die Kreisfrequenz ω ist durch $\omega = 2\pi f$ gegeben. Der Phasenwinkel δ_{Phase} kann in einem Bereich von 0° bis 90° liegen, wobei 0° einem ideal elastischen Körper und 90° einer idealen Flüssigkeit entsprechen [59]. Bei einem Phasenwinkel über 0° und unter 90° liegt ein viskoelastisches Material vor, das während eines Deformationszyklus nur einen Teil der gespeicherten Energie wieder abgibt und den anderen Teil in Wärme umwandelt (Abbildung 2-3). Unter Anwendung des Additionstheorems auf Gleichung (3) kann das Spannungssignal und damit auch der Modul, der mit $G = \sigma/\gamma$ definiert ist, in zwei Anteile aufgespalten werden. Beim Speichermodul G' sind Spannung und Dehnung in Phase ($\delta_{Phase} = 0$) zueinander, während diese beim Verlustmodul G'' eine Phasenverschiebung von 90° aufweisen [59, 61].

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta_{Phase}) \quad (4)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta_{Phase}) \quad (5)$$

Zur analytischen Betrachtung wird der Modul als komplexe Größe G^* beschrieben.

$$G^* = G' + iG'' \quad (6)$$

Das Verhältnis von Verlust- zu Speichermodul wird als Verlusttangens bezeichnet.

$$\tan(\delta_{Phase}) = \frac{G''}{G'} \quad (7)$$

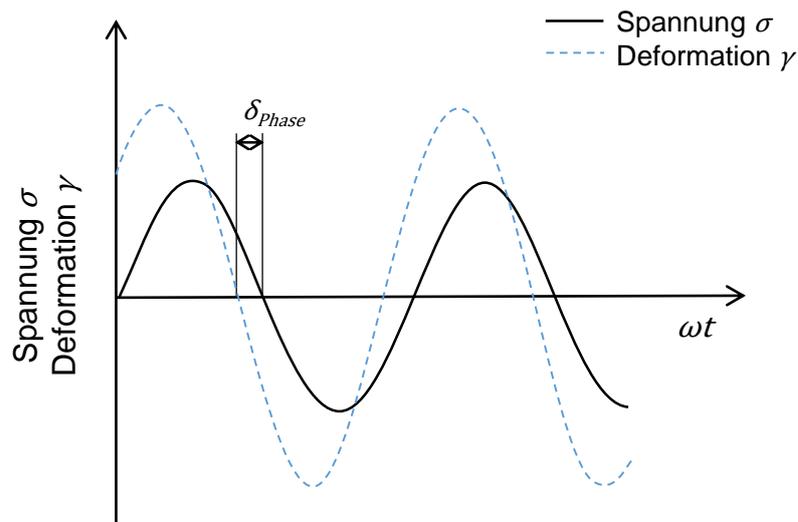


Abbildung 2-3: Schematischer Verlauf einer sinusförmigen Anregung eines viskoelastischen Materials mit dem dazugehörigen phasenverschobenen Antwortsignal [59].

In Abbildung 2-4 ist gezeigt, wie sich der Schubmodul in Abhängigkeit der Frequenz ändert. Bei niedrigen Anregungsfrequenzen befindet sich das Elastomer im gummi-elastischen Bereich, sodass der Schubmodul ein Plateau aufweist. In diesem Bereich haben die Polymerketten Zeit, sich umzuordnen und somit auf die Beanspruchung zu reagieren. Mit steigender Frequenz nimmt der Modul zu, da die Ketten weniger Zeit haben, um auf die Anregung zu reagieren. Bei sehr hohen Frequenzen können die Ketten nicht ausreichend schnell auf die Anregung mit einer Deformation reagieren, sodass das Elastomer sich im glasartigen Zustand befindet [62].

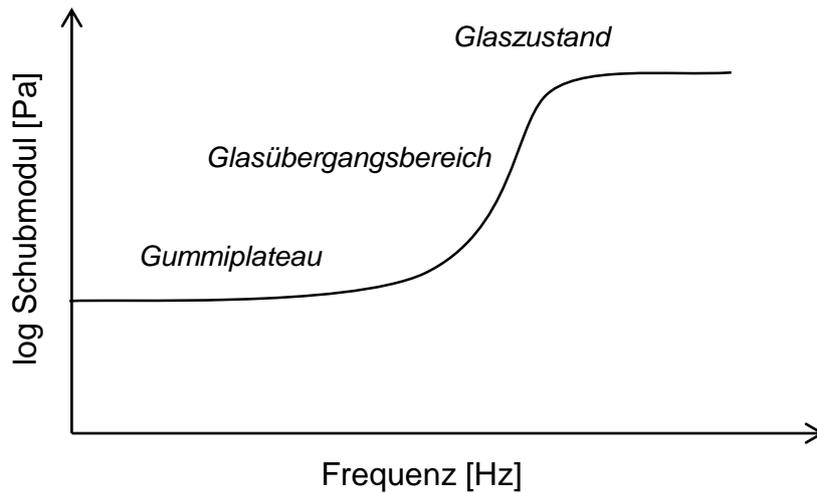


Abbildung 2-4: Schematischer Verlauf des Schubmoduls eines Elastomers als Funktion der Frequenz.

Ein Vergleich der Abbildung 2-2 und Abbildung 2-4 zeigt einen spiegelbildlichen Verlauf des Schubmoduls. Dies bedeutet, dass eine Temperaturerhöhung dasselbe Verhalten in den Polymerketten bewirken kann wie eine Verlängerung der Versuchszeit (niedrige Frequenzen) [58]. Es existiert eine parallele Verschiebung auf der Zeitskala. Diese Eigenschaft wird als Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse wird von Williams, Landel und Ferry mit der WLF-Gleichung quantitativ beschrieben [63].

$$\ln a_T = \frac{-c_1(T-T_g)}{c_2+(T-T_g)} \quad (8)$$

C_1 und C_2 sind hierbei universelle Konstanten. Bei a_T handelt es sich um einen Verschiebungsfaktor. T ist eine beliebige Referenztemperatur, wohingegen T_g die Glasübergangstemperatur des Elastomers ist. Der Verschiebungsfaktor gibt das Verhältnis von mechanischen Relaxationen bei zwei verschiedenen Temperaturen wieder. Die Herleitung basiert auf der Theorie des freien Volumens und der dazugehörigen Temperaturabhängigkeit [58]. Die Theorie beschreibt, dass bei sinkender Temperatur das für die Relaxation benötigte freie Volumen ebenfalls abnimmt. Die kooperativen Relaxationsprozesse werden verlangsamt, weil die Anzahl der benötigten Platzwechsel, um eine bestimmte Position zu erreichen, ansteigt [59]. Die WLF-Gleichung beruht auf den Annahmen, dass das freie Volumen am Glasübergang für Polymere konstant ist und die viskoelastischen Eigenschaften nur durch die Glasübergangstemperatur bestimmt werden. Somit ist ein identisches viskoelastisches Verhalten bei gleichem Abstand von der Glasübergangstemperatur zu erwarten [58]. Das Superpositionsprinzip wird für die Rekonstruktion von Masterkurven eingesetzt (Abbildung 2-5). Bei Elastomeren erstreckt

sich die Frequenzabhängigkeit des Moduls über mehrere Dekaden (Hz bis GHz). Experimentell sind solche hohen Frequenzen mechanisch nicht realisierbar. Deswegen wird die Frequenzabhängigkeit des Moduls im experimentell zugänglichen Frequenzintervall bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Durch Anwendung von Gleichung (8) und Verschieben der einzelnen Messwerte entlang der Frequenzachse bis zur Überlappung kann die Masterkurve erstellt werden.

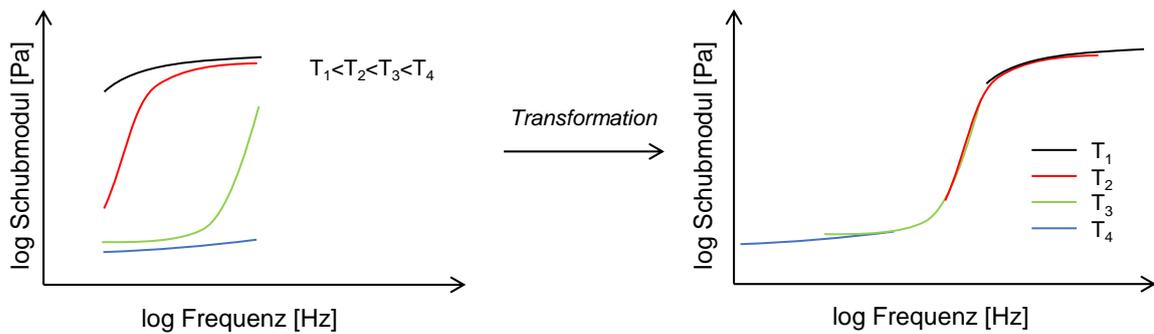


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung der Rekonstruktion einer Masterkurve aus den frequenzabhängigen Messungen bei verschiedenen Temperaturen.

2.2 Mischbarkeit von Elastomerblends

2.2.1 Thermodynamik von Elastomerblends

In der Reifenindustrie werden vielfach Elastomerblends verwendet. Hierbei handelt es sich oft um Verschnitte aus NR mit verschiedenen synthetisch hergestellten Kautschuken wie BR und SBR. Ziel ist es dabei, die Eigenschaften der einzelnen Kautschuke in einem Material zu vereinigen und zu verbessern [2, 64].

Thermodynamisch betrachtet ist die Mehrzahl der Elastomere nicht miteinander mischbar, sodass Phasenseparation auftritt. Bevor auf die thermodynamischen Grundlagen näher eingegangen wird, sollen zu Beginn die Begriffe der mischbaren bzw. nicht-mischbaren Blends erläutert werden. Ein nicht-mischbares System weist eine heterogene Phasenverteilung auf, indem die reinen Kautschukkomponenten separiert voneinander vorliegen und ein Kontakt nur an den Phasengrenzen besteht. Beim mischbaren Blend ist eine homogene Struktur auf molekularer Ebene mit sich gegenseitig durchdringenden Kautschukketten zu beobachten [65].

Das thermodynamische Gleichgewicht eines Elastomerblends kann über die Mischungsenthalpie nach Gibbs ΔG_m beschrieben werden (Gleichung (9)). Sie setzt sich aus den Beiträgen der Mischungsentropie ΔS_m und -enthalpie ΔH_m zusammen. Damit ein System mischbar ist, muss die Mischungsenthalpie negativ sein (Gleichung (10)) [66].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (9)$$

$$\Delta G_m < 0 \quad (10)$$

Die Mischungsentropie ist ein Maß für die Unordnung und führt zu einer gleichmäßigen Verteilung der Elastomere und der Energie im Blend. Die Entropie kann mit der Flory-Huggins Gitter-Theorie [67–70] beschrieben werden (Gleichung (11)), die vom Konzept der idealen Lösungen abgeleitet ist und die Entropie für ein Polymer-Lösemittel-System wiedergibt. Hierbei werden benachbarte Lösemittel-Moleküle im Gitter durch längere Polymersegmente ersetzt.

$$\Delta S_m = -k_B(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (11)$$

N_i gibt die Anzahl der Moleküle im Gitter und φ_i die Volumenanteile der jeweiligen Kautschukkomponenten an. Bei k_B handelt es sich um die Boltzmann-Konstante. Mit steigender Molmasse der Polymersegmente sinkt die Anzahl der Moleküle und damit auch die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten im Gitter. Dies führt zu einem kleinen Entropiebeitrag, sodass der Enthalpieterm die Mischbarkeit in Polymerblends dominiert [71].

Eine negative Mischungsenthalpie setzt einen exotherm verlaufenden Mischprozess voraus. Die Wechselwirkungen zwischen den Kautschuken im Blend müssen folglich schwächer als in den reinen Komponenten sein [72]. Die Interaktion der Polymersegmente und die damit verbundene Enthalpieänderung kann mit dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ_{12} bestimmt werden.

$$\chi_{12} = \frac{z w_{12}}{k_B T} \quad (12)$$

Der Wechselwirkungsparameter ist dimensionslos und abhängig von der Temperatur T und der Koordinationszahl z sowie der Austauschenergie w_{12} , die beim Kontakt der beiden Komponenten freigesetzt wird (Gleichung (12)).

Die Enthalpie des Mischens kann unter Beachtung des Gesamtvolumens V , der Volumenanteile φ_i der Komponenten und des Volumens der wechselwirkenden Einheiten v_r (Segment oder Molekül) gemäß Gleichung (13) berechnet werden.

$$\Delta H_m = k_B T V \frac{\chi_{12}}{v_r} \varphi_1 \varphi_2 \quad (13)$$

Die freie Mischungsenthalpie für Polymere wird nach Gleichung (14) ermittelt. Bei V_i handelt es sich um das Volumen des Makromoleküls (Polymerkette).

$$\Delta G_m = k_B T V \left(\frac{\varphi_1}{V_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2} \ln \varphi_2 + \frac{\chi_{12}}{v_r} \varphi_1 \varphi_2 \right) \text{ mit } \varphi_i = \frac{N_i V_i}{V} \quad (14)$$

Der Wechselwirkungsparameter ist experimentell über die Löslichkeitsparameter δ_i nach dem Ansatz von Hildebrand bestimmbar [65, 73, 74]. Hierbei sind R_G und V_R die universelle Gaskonstante und das Referenzvolumen.

$$(\delta_1 - \delta_2)^2 = \frac{R_G T \chi_{12}}{V_R} \quad (15)$$

Aus Gleichung (15) geht hervor, dass der Wechselwirkungsparameter nur positive Werte annehmen kann und damit nur zur endothermen Mischungsenthalpie führt. Das Konzept der Löslichkeitsparameter kann somit nur für schwache Wechselwirkungen, wie sie in Elastomeren vorzufinden sind, angewendet werden.

Der Löslichkeitsparameter selbst kann über die Kohäsionsenergie gemäß Gleichung (16) ermittelt werden und ist definiert als die Quadratwurzel der Verdampfungsenergie ΔE^v pro Volumeneinheit V [75]. Der Ansatz ermöglicht die Abschätzung der intermolekularen Kräfte sowie der Mischbarkeit zwischen den Polymeren [76].

$$\delta_i = \sqrt{\left(\frac{\Delta E^v}{V}\right)} \quad (16)$$

Die Kohäsionsenergie ist die benötigte Energie zur Verdampfung einer Flüssigkeit in die Gasphase. Für Lösungen kann diese direkt aus kalorimetrischen Messungen bestimmt werden [77]. Kautschuke sind jedoch keine flüchtigen Verbindungen und können nicht verdampft werden. Folglich müssen die Löslichkeitsparameter über indirekte Methoden bestimmt werden.

Die Quellmethode ist eine Möglichkeit, die Löslichkeitsparameter von vernetzten Polymeren abzuschätzen [78–80]. Bei dieser Methode wird das Polymer in verschiedenen Lösemitteln mit bekanntem Löslichkeitsparameter gequollen und der Quellgrad Q ermittelt. Wobei die Differenz der Masse m des gequollenen Polymers zur Masse m_0 des nicht gequollenen Polymers ins Verhältnis zur Masse des Polymers unter Berücksichtigung der Dichte des Lösemittels ρ_{LM} gesetzt wird.

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0 \rho_{LM}} \quad (17)$$

Die verschiedenen Quellgrade des Polymers aus Untersuchungen mit unterschiedlichen Lösemitteln werden gegen die Löslichkeitsparameter aufgetragen. Im Idealfall zeichnet sich ein Maximum ab (Abbildung 2-6). Das Lösemittel, das den höchsten Quellgrad im Polymer liefert, besitzt die größten Wechselwirkungen zu diesem. In diesem Fall entspricht der Löslichkeitsparameter des Lösemittels dem des Polymers.

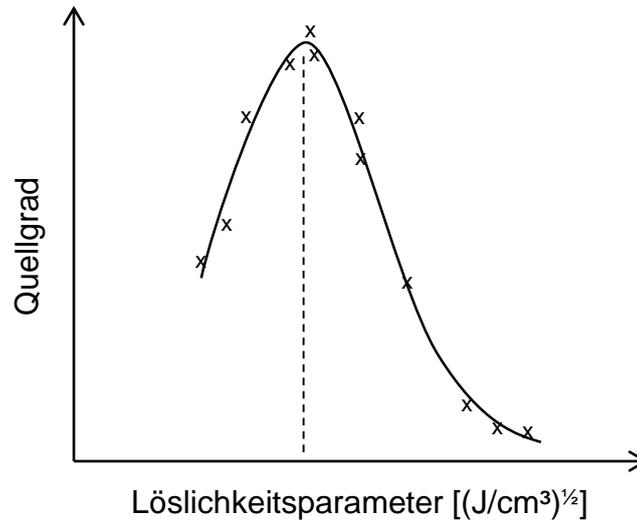


Abbildung 2-6: Schematische Auftragung der unterschiedlichen Quellgrade eines Elastomers in Lösemitteln mit verschiedenen Löslichkeitsparametern [71].

Eine weitere Methode Löslichkeitsparameter von Elastomeren zu bestimmen, ist die Inverse Gaschromatographie [74, 81–85]. Bei diesem Ansatz wird das Elastomer als stationäre Phase verwendet und die Retentionszeiten von verschiedenen mobilen Phasen bestimmt. Die Retentionszeit wird genutzt, um den Wechselwirkungsparameter zu ermitteln. Ist dieser bekannt, so kann Gleichung (15) in eine Gradengleichung überführt werden und der Löslichkeitsparameter des Elastomers aus der Steigung und dem y-Achsenabschnitt bestimmt werden (Gleichung (18)).

$$\frac{\delta_1^2}{R_G T} - \frac{\chi_{12}}{V_R} = \frac{2\delta_2}{R_G T} \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{R_G T} \quad (18)$$

Neben experimentellen Methoden können auch theoretische Modelle zur Bestimmung von Löslichkeitsparametern verwendet werden. Eine Annäherung ist über die molaren Anziehungskonstanten F_i möglich. Small [86] hat gezeigt, dass die Anziehungskonstanten additiv sind (vgl. Gleichung (19)). Hierin ist ρ_p die Dichte und M die Molmasse des Polymers.

$$\delta_i = \frac{\rho_p}{M} \sum_i F_i \quad (19)$$

Je nach chemischer Zusammensetzung der Polymere kommt es zu verschiedenen Beiträgen der Anziehungskonstanten, die eine Differenzierung der Löslichkeitsparameter ermöglicht.

2.2.2 Phasenseparation in Elastomerblends

Um auf das Phasenverhalten eines heterogenen Blends zu schließen, wird die freie Mischungsenergie als Funktion der Blendzusammensetzung aufgetragen. Aus den positiven Wechselwirkungsparametern nach dem Ansatz von Hildebrandt (Gleichung (15)) resultiert keine negative Mischungsenthalpie, sodass Gleichung (10) nicht erfüllt wird und folglich ein nicht-mischbarer Elastomerblend entsteht. Für diesen Fall weist die freie Mischungsenergie ΔG_m ein Maximum in Abhängigkeit der Zusammensetzung auf (Abbildung 2-7). Dies hat zur Folge, dass eine Separation in ein Zwei-Phasensystem, bei dem die Elastomere nebeneinander vorliegen (Minima), thermodynamisch günstiger ist. Der Bereich zwischen den beiden Minima wird als Mischungslücke bezeichnet. Der Verlauf der freien Mischungsenergie als Funktion der Zusammensetzung zeigt, dass neben Gleichung (10) ein weiteres Kriterium erfüllt sein muss, um Mischbarkeit zwischen Elastomeren zu gewährleisten [72, 87].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (20)$$

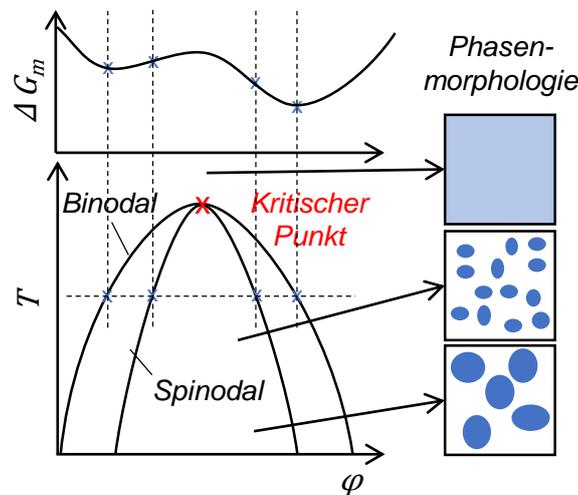


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der Mischungsenthalpie (oben) und des Phasendiagramms von Elastomerblends (unten) als Funktion der Zusammensetzung mit den zu erwartenden Morphologien [71, 88].

Weiterhin können Phasendiagramme aus Gleichung (9) rekonstruiert werden und dazu genutzt werden, das Phasenverhalten von Elastomerblends in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung zu beschreiben [64]. Grundsätzlich sind zwei verschiedene Phasenverhalten vorzufinden. Polymerblends können eine obere kritische Lösungstemperatur (engl. upper critical solution temperature, UCST) aufweisen. Hier wird die Mischbarkeit mit Temperaturerhöhung begünstigt. Kommt es mit steigender Temperatur

zu einer Phasenseparation, so wird das Phasenverhalten als untere kritische Lösungstemperatur (engl. lower critical solution temperature, LCST) bezeichnet. Die temperaturabhängigen Beiträge zum Wechselwirkungsparameter bestimmen dabei das Phasenverhalten. Hier spielt der Einfluss des freien Volumens sowie die spezifischen und dispersen Wechselwirkungen eine Rolle. Beim LCST-Verhalten übersteigt der Beitrag des freien Volumens die spezifischen Wechselwirkungen mit steigender Temperatur, sodass Phasenseparation begünstigt wird [89]. Für Elastomerblends wird in der Regel das LCST-Verhalten beschrieben [47–49].

Die Phasengrenze zwischen einem Zwei-Phasen- und einem Ein-Phasengebiet wird als binodale Kurve bezeichnet. Diese wird über die lokalen Minima der freien Mischungsenthalpie bestimmt.

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (21)$$

Zusätzlich existiert eine weitere Kurve, die Spinodale, die den metastabilen Bereich zwischen den beiden Zuständen eingrenzt. Die spinodale Grenze wird aus den Wendepunkten der freien Mischungsenthalpie als Funktion der Zusammensetzung ermittelt.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \varphi_i^2}\right)_{T,p} = 0 \quad (22)$$

Im Bereich, der durch die Spinodale eingegrenzt wird, findet spontane Entmischung der Polymerblends statt. Die Phasenseparation in diesem Bereich erfolgt über den Mechanismus der spinodalen Dekomposition. Im metastabilen Bereich, der durch die Spinodale und Binodale eingegrenzt wird, kann ein Ein-Phasensystem vorherrschen, das stabil gegenüber kleinen Konzentrationsfluktuationen ist. Kommt es zur Phasenseparation, so erfolgt diese über den Mechanismus der Nukleation und des Wachstums. Mit Hilfe des Kurvenverlaufs der freien Mischungsenthalpie in Abbildung 2-7 wird deutlich, weshalb die Phasenseparation auf zwei verschiedenen Mechanismen beruht [72]. Im metastabilen Bereich weist ΔG_m einen konvexen Verlauf auf, während im spinodalen Gebiet eine konkave Form zu beobachten ist. Eine Konzentrationsänderung im konvexen Bereich ist mit einer Zunahme von ΔG_m verbunden und ist somit thermodynamisch ungünstig, sodass das System bei kleinen Schwankungen der Konzentration die Entmischung unterdrücken kann. Bei einer großen spontanen Änderung der Konzentration, entstehen Keime mit der Gleichgewichtszusammensetzung der stabileren Phase. Durch die Oberflächenenergie des Keims erhöht sich die Mischungsenthalpie, weswegen die Keimbildung eine Aktivierungsbarriere hat. Die Keime der stabileren Phase müssen eine Mindestgröße aufweisen, damit der Beitrag der Oberflächenenergie durch die abfallende ΔG_m kompensiert

wird. Der Keim beginnt zu wachsen, indem die Matrixmoleküle zum Keim diffundieren. Die Konzentration nimmt an der Phasengrenze ab (positiver Diffusionskoeffizient). Der Mechanismus der Keimbildung und des Wachstums führen zu einer dispersen Domänen/Matrix-Struktur [71, 90]. Im konkaven Bereich führen bereits kleine Konzentrationsänderungen zu einer Verringerung der Mischungsenergie. Für die Keimbildung wird keine Aktivierungsenergie benötigt, sodass es unmittelbar zur spinodalen Dekomposition kommt. Die Amplitude der Fluktuation wächst kontinuierlich, bis ein Gleichgewicht erreicht ist. Während der Entmischung diffundieren die Polymermoleküle in Gebiete hoher Konzentration, sodass der Diffusionskoeffizient negativ ist. Die treibende Kraft ist jedoch die geringere Mischungsenergie [71]. Die Struktur dieses Mechanismus ist durch eine Interkonnektivität der Phasen gekennzeichnet. Im Gleichgewicht kann sich die Struktur aufgrund von Oberflächeneffekten bis hin zur Domänen-Matrix-Struktur ändern [71, 90, 91].

2.2.3 Blendmorphologie der Elastomerblends

In den vorangegangenen Abschnitten wird gezeigt, dass Elastomere in einem Blend aus thermodynamischer Betrachtung nicht miteinander mischbar sind und zur Phasenseparation neigen. Die Kautschuke liegen im Blend nebeneinander vor und bilden ein Zwei-Phasensystem mit verschiedenen Morphologien aus. Die Art der sich bildenden morphologischen Struktur hängt von einer Vielzahl an Faktoren ab, die grundsätzlich in zwei Kategorien unterteilt werden können [65, 72]. Zum einen wird die Morphologie von Faktoren chemischer Art beeinflusst. Die resultierende Struktur hängt nicht nur von der Art der verblendeten Elastomere (BR vs. SBR) ab, sondern auch von der chemischen Mikrostruktur dieser Kautschuke und des Verschnittverhältnisses. Weitere Einflussgrößen sind die Grenzflächenspannung zwischen den unterschiedlichen Elastomeren und der Wechselwirkungsparameter. Diese werden wiederum von der Chemie des Elastomers beeinflusst [65]. Zum anderen haben physikalische Faktoren Einfluss auf die Morphologie. So ist das Viskositätsverhältnis zwischen den Komponenten des Blends ein bestimmender Faktor. Der Herstellungsprozess und die Prozessparameter haben gleichfalls Einfluss auf die gebildete Morphologie. Hier sind die Parameter Zeit, Temperatur und Scherrate entscheidend [72].

Im Allgemeinen sind in einem Blend, bestehend aus zwei Elastomeren, zwei verschiedene Morphologiearten vorzufinden (Abbildung 2-8), die vor allem über das Blendverhältnis eingestellt werden. Diese sind die Domänen/Matrix-Struktur und die co-kontinuierliche Struktur [92]. Bei einer Blendzusammensetzung, in der eine Blendkomponente im Unterschuss vorliegt, entsteht eine Domänen/Matrix-Struktur (Abbildung 2-8a). Die Unterschusskomponente des Blends bildet Domänen aus, die sich in der Matrix bildenden

Überschusskomponente verteilen. Eine Erhöhung der Konzentration der Komponente im Unterschuss führt zum Verschmelzen der Domänen und zur Ausbildung einer co-kontinuierlichen Morphologie beider Phasen (Abbildung 2-8b). Die Elastomere bilden ein interpenetrierendes Netzwerk aus. Eine weitere Erhöhung der ehemals im Unterschuss vorliegenden Komponente führt schließlich zur Phaseninversion. Diese Komponente bildet nun die Matrix aus und die andere Komponente die Domänen (Abbildung 2-8c) [92].

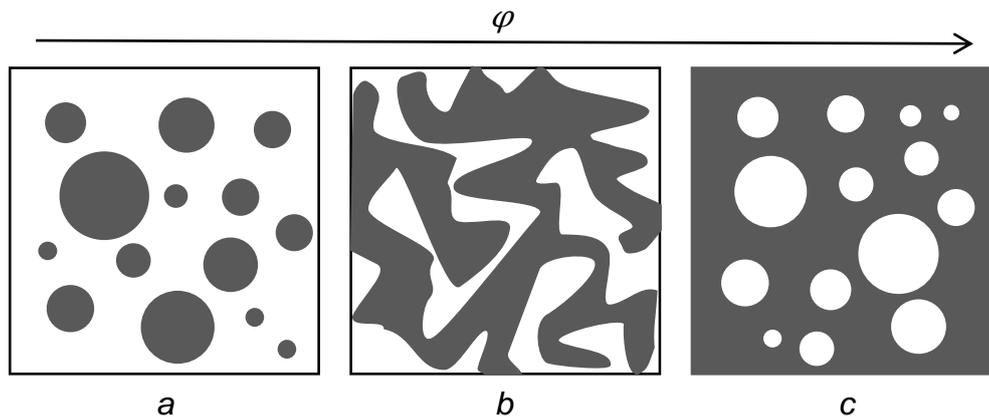


Abbildung 2-8: Abhängigkeit der Morphologie von der Blendzusammensetzung [72].

Die Mischbarkeit von Elastomeren und die ausgebildete Morphologie hängen unter anderem von der Art der verblendeten Elastomere ab. Hierbei sind deren chemische Mikrostruktur und die Anwesenheit von bestimmten funktionellen Gruppen entscheidend. Letztere sind für die Wechselwirkungen zwischen den Elastomeren ausschlaggebend. Der Wechselwirkungsparameter kann dabei als Maß für die Mischbarkeit herangezogen werden. Nach dem Ansatz von Hildebrand [73] gilt $X_{12} \sim \Delta\delta^2$ (Gleichung (15)). Deswegen kann über die Differenz der Löslichkeitsparameter die resultierende Morphologie abgeschätzt werden. Je kleiner die Differenz der Löslichkeitsparameter, desto mehr strebt der Wechselwirkungsparameter gegen Null. Eine größere Tendenz zur Mischbarkeit besteht, je kleiner der Wechselwirkungsparameter wird. Mit sinkendem Wechselwirkungsparameter wird die freie Mischungsenergie exothermer und es sind kleinere Domänengrößen zu erwarten. In Blends aus NR und Synthesekautschuk wie beispielsweise BR oder SBR führt eine Erhöhung des Vinylanteils im BR bzw. SBR zur Verkleinerung der Differenz in den Löslichkeitsparametern. Mit steigendem Vinylanteil wird die Mischbarkeit zwischen den Elastomeren erhöht und kleinere Domänen ausgebildet [21, 44, 93]. Eine erhöhte Mischbarkeit ist auf ähnliche Polarisierbarkeiten von Vinylgruppen und Isopreneinheiten im NR zurückzuführen [94, 95].

Bei nicht-mischbaren Elastomerblends besteht die treibende Kraft, die gemeinsame Oberfläche zu verkleinern [50]. Die Grenzflächenspannung kann deshalb herangezogen

werden, um die Mischbarkeit zwischen den Elastomeren abzuschätzen. Dabei ist die Grenzflächenspannung γ_{GFS} zwischen zwei Elastomeren proportional zur Quadratwurzel des Wechselwirkungsparameters [96].

$$\gamma_{GFS} \sim \chi_{12}^{1/2} \quad (23)$$

Bei sinkender Löslichkeitsparameterdifferenz nimmt die Grenzflächenspannung ab und kleinere Domänen werden ausgebildet, obwohl daraus eine größere Oberfläche der Domänen resultiert. Die Größe der Domänen ist somit ebenfalls proportional zur Grenzflächenspannung [97].

Die Viskosität der beiden verblendeten Kautschuke steuert die resultierende Morphologie in zwei Hinsichten. Sie lenkt sowohl die Größe der Domänen als auch den Bereich, in dem die co-kontinuierliche Morphologie ausgebildet wird. Die Domänengröße ist umso kleiner, je geringer die Unterschiede in der Viskosität sind [10, 46, 98]. Die Ausbildung einer co-kontinuierlichen Morphologie wird überwiegend bei einem 50/50-Blend beobachtet. Bei deutlich verschiedenen Viskositäten der Komponenten im Blend und gleichbleibendem Verschnittverhältnis von 50/50 kann es dennoch zur Ausbildung einer Domänen/Matrix-Struktur kommen. Die niederviskose Komponente bildet die Matrix aus, während die hochviskose Phase sich dispers darin verteilt [99]. Die co-Kontinuität wird in diesem Fall bereits bei kleineren Verschnittverhältnissen erreicht. Die Größe der Domänen kann darüber hinaus über die Mischzeit gesteuert werden. Je länger die Mischzeit ist, desto kleinere Domänengrößen sind möglich, wobei sich eine Gleichgewichtsgröße einstellt und weiteres Mischen keine Verkleinerung der Domänen mehr mit sich bringt [10, 46, 99]. Durch eine Temperaturerhöhung wird das Gleichgewicht schneller erreicht jedoch ohne Verkleinerung der Gleichgewichtsgröße der Domänen [46]. Die Scherrate im Mischer kann gleichfalls dazu genutzt werden, die Domänengröße zu steuern. Höhere Scherkräfte ermöglichen kleinere Domänen [45, 100]. Die Einstellung der Gleichgewichtsgröße ist auf zwei gegenläufige Prozesse zurückzuführen. Mit Zerkleinerung der Domänen vergrößert sich gleichzeitig deren Oberfläche, sodass der Betrag der Grenzflächenspannung zunimmt. Das Bestreben, die Oberfläche zu minimieren, führt zum erneuten Verschmelzen der Domänen. Wenn die Raten der Verkleinerung und der Koaleszenz sich gegenseitig kompensieren, stellt sich die Gleichgewichtsgröße ein [45].

2.3 Füllstoffe in Elastomerblends

Elastomeren werden Füllstoffe zugegeben, um eine Verstärkung der physikalischen Eigenschaften des Materials zu erreichen. Die Zugabe dieser verstärkenden Füllstoffe verlängert die Lebensdauer eines Elastomermaterials, indem die Kennwerte für

Eigenschaften wie Abrieb- und Reißfestigkeit sowie Beständigkeit gegen Ermüdung und Rissbildung erhöht werden [51]. Die Verstärkung basiert auf den Wechselwirkungen der Elastomere mit den Füllstoffen und ist abhängig von der Größe der Füllstoffpartikel, deren Morphologie und Oberflächenaktivität [101]. In der Reifenindustrie werden hauptsächlich Ruß und Silika als Füllstoffe verwendet [102].

Wechselwirkungen des Elastomers mit dem Füllstoff beeinflussen die Mobilität des Elastomers und führen zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften im Elastomer. Die Zugabe von Füllstoffen zur Elastomermatrix bewirkt eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls. Smallwood beschreibt diesen Zusammenhang unter Verwendung der hydrodynamischen Verstärkungstheorie von Einstein [103, 104]. Darüber hinaus herrschen Wechselwirkungen der Füllstoffpartikel untereinander vor, sodass für den Modul des Elastomers ein Zusammenhang gemäß Gleichung (24) folgt [105–107].

$$E = E_0(1 + 0.67f_s\varphi_F + 1.62f_s^2\varphi_F^2) \quad (24)$$

Hierin geben E_0 und E die Elastizitätsmoduln des ungefüllten und gefüllten Elastomers wieder. Der Formfaktor f_s berücksichtigt die Struktur der Füllstoffaggregate und bei φ_F handelt es sich um den Volumenanteil des Füllstoffes.

Bei hohen Füllstoffgraden zeigen sich jedoch Abweichungen zwischen dem experimentell ermittelten und dem theoretisch bestimmten Modul. Dieses abweichende Verhalten der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Verformung wird durch Payne beschrieben [108, 109]. Payne zeigte, dass sich der Modul eines gefüllten Elastomers aus vier verschiedenen Beiträgen zusammensetzt (Abbildung 2-9). Der erste Beitrag beinhaltet die mechanischen Eigenschaften des reinen Elastomernetzwerkes. Der zweite Beitrag beschreibt den hydrodynamischen Einfluss der Füllstoffe auf die mechanischen Eigenschaften. Der dritte Beitrag erfasst den Einfluss der Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen und dem Elastomer. Der letzte Beitrag berücksichtigt den Einfluss der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Dieser ist von der Dehnungsamplitude abhängig und ist umso stärker ausgeprägt, je höher der Füllstoffgehalt in der Mischung ist. Je nach Art und Oberflächenaktivität des Füllstoffes resultieren unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen sowie zwischen Füllstoff und Elastomer, sodass die einzelnen Beiträge zum Gesamtmodul verschieden sein können (Abbildung 2-9).

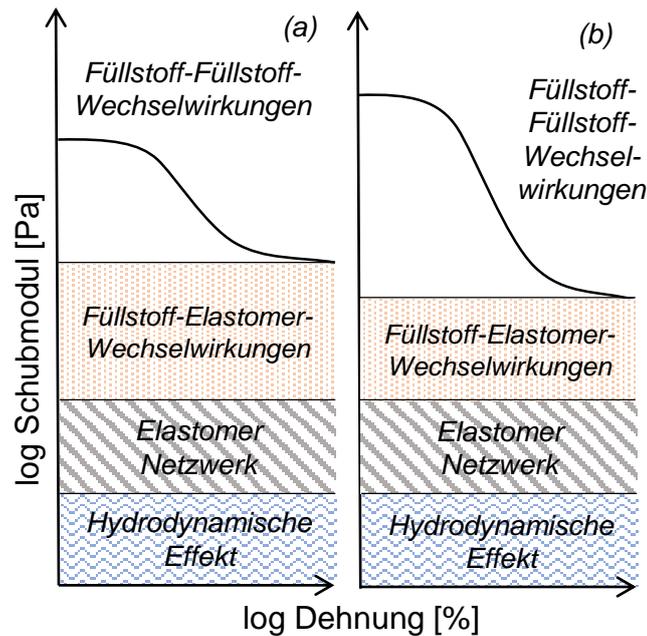


Abbildung 2-9: Verstärkungsmechanismus nach Payne. Abhängigkeit des Moduls von der Verformung. a) mit Ruß gefülltes Elastomer; b) mit Silika gefülltes Elastomer [102].

Die Wechselwirkungen zwischen Füllstoffen und Elastomeren, seien sie chemischen, physikalischen oder mechanischen Ursprungs, bewirken eine Adsorption der Elastomere an der Füllstoffoberfläche. Diese Wechselwirkungen führen zur Ausbildung einer immobilisierten Schicht, die unter dem Begriff „Bound Rubber“ (dt. gebundenes Gummi) bekannt ist [110]. Beim Bound Rubber handelt es sich um denjenigen Elastomeranteil, der in einem nicht-vulkanisierten, gefüllten System trotz eines geeigneten Lösemittels nicht vom Füllstoff extrahiert werden kann, sondern aufgrund von Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen am Füllstoff haften bleibt [111]. Es wird als ein Gel aus Füllstoffpartikeln, die über Polymersegmente im dreidimensionalen Raum verknüpft sind, angesehen [112]. Die Ausbildung von Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen wird von verschiedenen Faktoren bestimmt, die sowohl von den Eigenschaften des Füllstoffes als auch den Eigenschaften des Elastomers abhängen. Bezüglich des Füllstoffes sind Morphologie, Oberflächengröße und Oberflächenaktivität entscheidend [110]. Mit höherer Struktur und größerer Oberfläche steigt der Anteil des Bound Rubber, weil mehr Oberfläche für die Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Elastomer vorhanden ist. Im Hinblick auf die Elastomere bestimmen Faktoren wie Polarität und Anzahl der Doppelbindungen sowie die Struktur (Molmasse, Molmassenverteilung) die Wechselwirkungen zum Füllstoff [110, 112]. Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen haben einen verstärkenden Effekt auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomermaterialien. Höhere Bound-Rubber-Anteile führen zum höheren Abriebwiderstand [113].

Höhere Füllgrade führen zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffen und zur Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerkes. Die Ausbildung dieses Füllstoffnetzwerkes wird im Hinblick auf den Interaggregatabstand und die attraktiven Wechselwirkungen diskutiert [114]. Das Füllstoffnetzwerk kann über direkte Füllstoffkontakte wie Wasserstoffbrücken oder über die Elastomerschale (engl. joint shell mechanism) aufgebaut sein. Im letzteren Fall befindet sich eine immobilisierte Polymerschicht zwischen zwei Füllstoffpartikeln, die diese miteinander verknüpft. Welcher Mechanismus auftritt, hängt von der Art des eingesetzten Füllstoffes ab [58, 115]. Wang et al. [116] zeigten, dass bei ähnlichem Wechselwirkungspotenzial der Füllstoffe der Interaggregatabstand entscheidend wird. Dieser ist vom Füllgrad und der Struktur der Füllstoffe abhängig.

Silika und Ruß bilden als Füllstoffe eine komplexe dreidimensionale Struktur aus, die Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Unter dem Begriff „Struktur“ wird die Morphologie der Teilchen verstanden. Die dreidimensionale Struktur besteht bei Ruß und Silika aus Primärteilchen, die sich zu Aggregaten oder Clustern zusammenlagern. Diese können sich infolge attraktiver Wechselwirkungen weiter zu Agglomeraten zusammenlagern. Im Mischprozess werden die Agglomerate aufgrund von Scherkräfte aufgebrochen, während die Aggregate erhalten bleiben und unterschiedliche Morphologien aufweisen. Die Füllstoffe können sphärische und ellipsoide Aggregate bilden, oder linear bis unterschiedlich verzweigt sein [117, 118]. Obwohl die Morphologie bei Ruß-Aggregaten und Silika-Clustern ähnlich ist, ist die Chemie und Struktur der Primärpartikel dieser Füllstoffe sehr unterschiedlich. Die Primärteilchen des Rußes haben eine Größe von ca. 10-90 nm und weisen eine turbostratische Struktur auf [117]. Hierbei ordnen sich Stapel aus Graphitschichten zufällig im Primärpartikel an [119]. Die Primärteilchen bei Ruß verschmelzen bereits beim Herstellungsprozess zu Aggregaten zusammen und können deswegen durch den Mischprozessprozess nicht weiter zerstört werden. Die Primärteilchen des Silikas sind ca. 2-20 nm groß und weisen an ihrer Oberfläche verschiedene Silanolgruppen auf (Abbildung 2-10) [117]. Diese funktionellen Gruppen führen zu Wechselwirkungen der Primärteilchen untereinander, wodurch über Wasserstoffbrückenbindungen Cluster gebildet werden. Diese agglomerieren über die Silanolgruppen zu größeren Clustern [117].

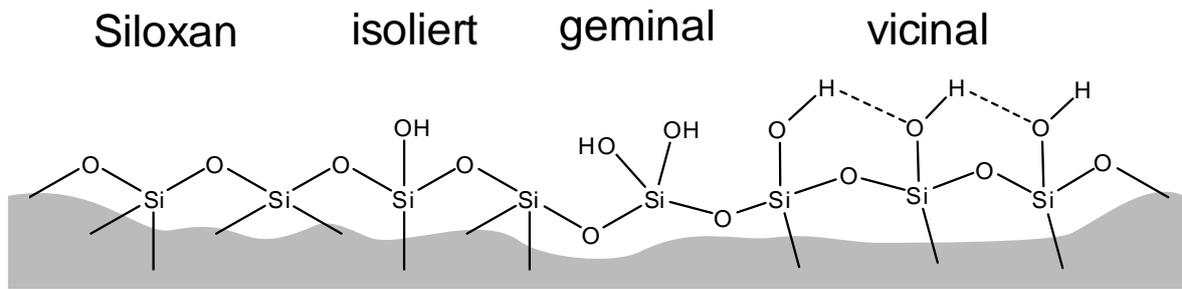


Abbildung 2-10: Verschiedene funktionelle Gruppen an der Oberfläche von Silika-Partikeln.

Wie vorangegangen aufgeführt, hat die Oberflächenaktivität von Füllstoffen einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften von Elastomeren. Die Oberflächenaktivität lässt sich jedoch nur unzureichend definieren und messen. Zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen Elastomeren und Ruß oder Silika als Füllstoffe charakterisierten Wang et al. [120, 121] die Füllstoffe mit Hilfe ihrer Oberflächenenergien. Die Oberflächenenergie setzt sich nach Gleichung (53) aus einer dispersen und einer polaren Komponente zusammen (Abschnitt 3.3). Wang et al. [120, 121] zeigten, dass Silika aufgrund von Silanolgruppen eine größere polare Komponente der Oberflächenenergie hat als Ruß. Diese unterschiedliche chemische Oberfläche der beiden Füllstoffe führt zu unterschiedlichen Wechselwirkungen und damit verbunden zu dem unterschiedlichen mechanischen Verhalten, das in Abbildung 2-9 dargestellt ist. Über die Wasserstoffbrückenbindungen bildet Silika starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Füllstoff-Partikeln aus. Dies spiegelt sich in einem höheren Modul bei kleinerer Dehnung wieder. Bei größeren Dehnungen wird das Füllstoffnetzwerk zerstört, sodass der Modul stark abnimmt und kleinere Werte als die mit Ruß gefüllten Proben (bei gleicher Dehnung) aufweist. Ruß hat dagegen stärkere Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen zu den unpolaren Elastomeren, die auch bei größeren Dehnungen erhalten bleiben [115]. Um die Abhängigkeit des Moduls von den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zu reduzieren und bessere Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen zwischen Silika und unpolaren Elastomeren zu erreichen, muss die Oberfläche der Silika-Füllstoffe hydrophobiert werden. Dazu wird die Oberfläche der Silika-Füllstoffe mit Organosilanen funktionalisiert [122].

Die Organosilane besitzen Alkylreste und können mono- oder bi-funktional sein. Monofunktionale Silane besitzen Ethoxygruppen, die mit den Silanolgruppen des Silikas reagieren, während der Alkylrest des Silans die Füllstoffe ummantelt und diese hydrophobiert. Wenn der Alkylrest eine funktionelle Gruppe besitzt, die an den Kautschuk binden kann, agieren Organosilane als Kupplungsreagenzien. Ein Beispiel für ein häufig verwendetes Kupplungsreagenz in der Reifenindustrie ist das Bis-(Triethoxysilylpropyl)-disulfid (TESPD) [123]. Dieses ist in der Lage, sowohl mit dem Silika als auch mit Dien-Elastomeren zu reagieren. Die Ethoxygruppen des Organosilans gehen eine

Kondensationsreaktion mit den Silanolgruppen der Silika-Partikel ein. Dabei erfolgt eine Abspaltung von Ethanol und die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem Organosilan und dem Silika-Füllstoff. Die Schwefelgruppen des Silans reagieren mit den Doppelbindungen des Elastomers und sorgen für eine Vernetzung untereinander [124]. Die mechanischen Eigenschaften des Elastomers hängen zudem von der Dispersion des Füllstoffes in der Matrix ab. Unter Dispersion wird der Grad der Einarbeitung des Füllstoffes in die Elastomermatrix und die Verteilung darin verstanden [114]. Die Dispersion kann mit Hilfe von Energiekurven, bei denen das Drehmoment des Mixers gegen die Mischzeit aufgetragen wird, erfasst werden. Die Einarbeitung des Füllstoffes in die Elastomermatrix erfolgt in zwei Schritten. Diese spiegeln sich durch zwei Maxima in der Energiekurve wieder. Der erste Schritt ist die Inkorporation des Füllstoffes in die Matrix. In diesem Schritt wird der Füllstoff durch das Elastomer benetzt und Luft aus den Hohlräumen der Agglomerate verdrängt. Anschließend kommt es zum Abbau der Agglomerate zu Aggregaten und Verteilung Letzterer in der Matrix. Die Kontaktfläche zwischen Elastomer und Füllstoff vergrößert sich, sodass mehr Energie für die Verteilung nötig wird (zweites Maximum) [58, 125, 126].

Für ein gutes Eigenschaftsprofil ist eine gleichmäßige Verteilung des Füllstoffes in allen Phasen eines Elastomerblends erforderlich. Außerdem sollten die Füllstoffe eine Bereitschaft zur Netzwerkbildung und eine geringe Neigung zum Agglomerieren aufweisen [127]. Die Dispersion hängt dabei von verschiedenen Faktoren ab. Zum einen ist der Mischprozess entscheidend [128]. Zum anderen sind aber auch die Eigenschaften der Elastomere sowie des Füllstoffes selbst von Bedeutung [10].

2.4 Verstärkerharze in Elastomeren

Manche Bauteile des Reifens müssen besonders hohe Härten aufweisen. Hohe Härten können durch große Schwefelmengen oder große Füllstoffanteile erzielt werden. Erhöhte Schwefelmengen haben den Nachteil einer Schwefelwanderung. Hohe Füllstoffmengen führen wiederum zu Problemen bei der Verarbeitung der Materialien, denn sowohl das Mischen als auch das Extrudieren und Kalandrieren werden dadurch erschwert [57]. Für einen zusätzlichen verstärkenden Effekt werden deswegen Verstärkerharze zur Elastomermischungen hinzugegeben. Der Einsatz von Verstärkerharzen bietet verschiedene Vorteile. Das Harz ermöglicht günstigere Verarbeitungsbedingungen und erhöht gleichzeitig die Härte nach dem Vulkanisieren der Probe [56, 57]. Zusätzlich verbessern Verstärkerharze weitere Eigenschaften wie die thermische Stabilität oder den Abriebwiderstand [129].

Als verstärkende Harze werden Phenol-Novolake eingesetzt. Bei diesen handelt es sich um Vorkondensate, die aus reinem Phenol oder substituierten phenolischen Verbindungen wie z.B. Resorcin unter sauren Bedingungen mit Formaldehyd hergestellt werden. Novolake

werden zusammen mit einem Vernetzer bei niedriger Mischtemperatur in die Elastomer-matrix eingearbeitet. Bei der Vulkanisation kommt es zur Reaktion zwischen dem Harz und dem Vernetzer unter Ausbildung eines Netzwerkes. Als Vernetzungsmittel werden Hexamethylentetramin (HMT) oder Hexamethoxymethylmelamin (HMMM) eingesetzt. Diese dienen als Methylen-Donator und vernetzen die Phenolverbindungen über Methylen-gruppen zu einem interpenetrierenden Netzwerk [49, 130]. Beim HMMM wird die ganze Melamin-Einheit in das interpenetrierende Netzwerk eingebaut [131]. Ein verstärkendes Harznetzwerk kann auch mit den Monomeren Phenol oder Resorcin und dem Vernetzer erreicht werden, ohne diese vorher zu kondensieren. Wegen der Giftigkeit werden häufig die Vorkondensate eingesetzt.

Verstärkerharze sind aufgrund ihrer Hydroxylgruppen polarer als die Elastomer-matrix. Die Unterschiede in der Polarität führen zu einem Zwei-Phasensystem, in dem das Harz große Agglomerate ausbildet [132]. Bei Zugabe von Ruß zeigt sich jedoch, dass eine gleichmäßige Verteilung ohne Bildung großer Harzagglomerate erreichbar ist [133]. Der Ruß kann somit die Morphologie des Harz-Elastomer-Gemisches verändern. Ruß zeigt eine Präferenz für die Harzphase, weil das Harz aufgrund seiner Polarität den Ruß besser benetzen kann. Die Aufnahme des Rußes führt zur Erhöhung der Viskosität, sodass höhere Scherkräfte wirken und die Ausbildung eines co-kontinuierlichen Netzwerkes der Harzphase im Elastomer ermöglicht wird [134]. Eine Kombination von Ruß und Verstärkerharz führt dabei nicht nur zu einer verbesserten Dispersion des Harzes, sondern darüber hinaus zum synergetischen Effekt in den mechanischen Eigenschaften der Mischungen. Verglichen mit den jeweiligen Einzelkomponenten werden verbesserte Eigenschaften erzielt. Für den synergetischen Effekt wird ein optimales Verhältnis von Harz und Ruß benötigt [135].

Der Einfluss des Harzes auf die Morphologie und der synergetische Effekt auf die Eigenschaften der Mischung zeigen, dass das Harz die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen verändert [57, 135].

3 Grundlagen der Analysemethoden

3.1 Rasterkraftmikroskopie

Mit der Entwicklung des Rastertunnelmikroskops [136, 137] (engl. scanning tunneling microscope, STM) und des Rasterkraftmikroskops [138] (engl. atomic force microscope, AFM) sind Untersuchungen von Oberflächenstrukturen mit hoher Auflösung möglich geworden. Während mit dem STM nur leitende Materialien analysiert werden können, ist das AFM auf ein weites Materialspektrum anwendbar. Es können sowohl weiche Materialien wie Polymere und biologische Proben als auch leitende und harte Substanzen untersucht werden.

3.1.1 Funktionsweise und Betriebsmodi

Das AFM verwendet einen flexiblen Cantilever (dt. Federbalken), der vergleichbar einer Feder an einem Ende frei schwingen kann. An dem frei schwingenden Ende befindet sich eine Spitze, die nur einige Nanometer groß ist. Die Spitze wird entlang eines Rasters über die Probenoberfläche geführt und erfährt Wechselwirkungen attraktiver und repulsiver Natur. Diese Wechselwirkungen verursachen wiederum, dass sich der Cantilever je nach Art der Kräfte nach unten oder oben verbiegt [139]. Die Auslenkung des Cantilevers wird dabei nach der optischen Methode von Meyer und Amer [140] detektiert und zu einem Topographiebild verarbeitet. Bei dieser Methode wird ein Laserstrahl auf die Rückseite des Cantilevers positioniert und der reflektierte Strahl mit einem positions-sensitiven Detektor (PSD) ermittelt. In Abbildung 3-1 ist das Funktionsprinzip des AFMs gezeigt.

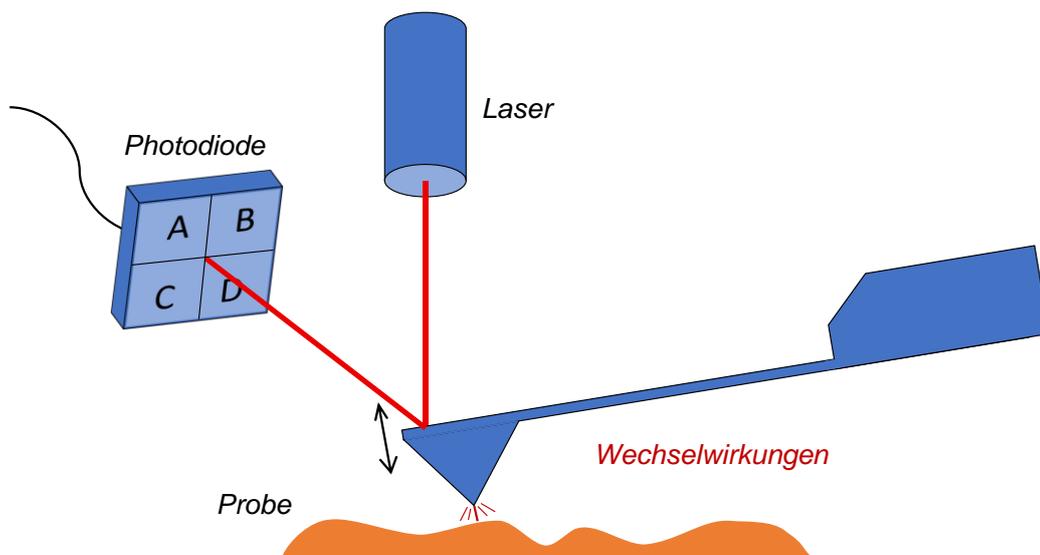


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines AFMs.

Das AFM ist in der Lage kleinste Wechselwirkungen in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-11} N zu detektieren [141]. Die Kräfte, die auf die Spitze wirken, sind einerseits anziehend wie z.B. Van-der-Waals-, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder elektrostatische Wechselwirkungen. Andererseits wirken auf die Spitze abstoßende Kräfte wie die Coulomb-Kraft [139]. Ob die auftretenden Wechselwirkungen attraktiv oder repulsiv sind, wird vor allem durch den Abstand zwischen Probe und Spitze bestimmt und kann über das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Diese Abhängigkeit kann genutzt werden, um nicht nur die Topographie abzubilden, sondern auch Materialeigenschaften abzuleiten. Die verschiedenen Arbeitsmodi des AFMs nutzen unterschiedliche Wechselwirkungsbereiche, sodass sich in Abhängigkeit des Abstandes drei verschiedene Standard-Betriebsmodi, aus denen weitere Modi abgeleitet werden, ergeben. In welchem Bereich die Modi betrieben werden, ist in Abbildung 3-2 dargestellt.

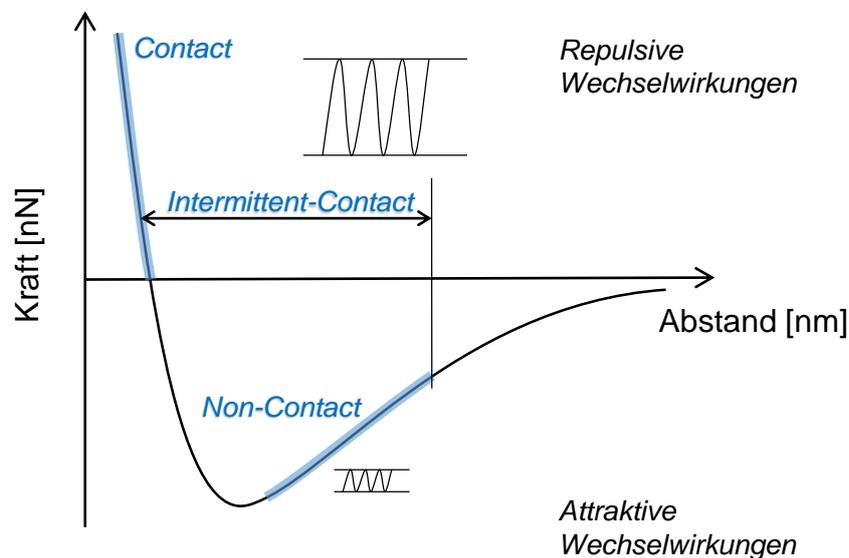


Abbildung 3-2: Schematische Darstellung des Wechselwirkungspotenzials des Cantilevers mit der Probenoberfläche in den entsprechenden Betriebsmodi des AFMs.

3.1.1.1 Contact Mode

Der Contact Mode (dt. Kontaktmodus) wird im repulsiven Bereich betrieben. Dabei ist die Spitze im ständigen Kontakt mit der Oberfläche und wird quasi-statisch über die Probe gerastert. Während des Scans werden die Cantileverauslenkung und damit die wirkende Kraft konstant gehalten, indem die Höhe des Cantilevers über das Rückkopplungssystem angepasst wird. Aus der Höhenanpassung wird schließlich ein Topographiebild rekonstruiert. Zusätzlich zur Topographie werden Informationen zur Reibung erhalten, da die Spitze Scherkräfte erfährt. Jedoch werden in diesem Modus Spitze und Probe aufgrund der wirkenden Scherkräfte schnell beschädigt und die Auflösung in Folge dessen beeinträchtigt [142].

3.1.1.2 Non-Contact und Intermittent Contact Mode

Höhere Auflösungen sind mit den dynamisch anregenden Modi zu erreichen, bei denen der Cantilever durch mechanische Anregung oszilliert. In den dynamischen Modi basiert die Bilderzeugung auf der Amplitude der Schwingung. Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze führen zur Veränderung der Amplitude. Um dieser entgegen zu wirken, wird die Position des Cantilevers korrigiert [142]. Die Anpassung der Position wird zur Bilderzeugung genutzt. Zusätzlich führen die Wechselwirkungen zur Verschiebung der Phase zwischen Anregungs- und Antwortsignal [139]. Mit Hilfe der Verschiebung wird ein Phasenbild erzeugt, das qualitative Informationen über die mechanischen Eigenschaften eines Materials enthält.

Im Non-Contact Mode (dt. Betriebsmodus ohne direkten Kontakt zwischen Probe und Spitze) befindet sich der Cantilever im Bereich der attraktiven Wechselwirkungen und oszilliert mit einer kleinen Amplitude nahe der Probenoberfläche, jedoch ohne diese zu berühren. Mit diesem Modus können hohe Auflösungen im Hochvakuum erreicht werden, ohne die Spitze zu zerstören. Bei Umgebungsbedingungen neigt der Cantilever infolge von Kapillarkräften zur Oberfläche zu springen und zerstört damit häufig nicht nur die Spitze, sondern auch die Probenoberfläche [142, 143].

Beim Intermittent Contact Mode (dt. Periodischer Kontaktmodus), der auch unter dem Markenzeichen Tapping Mode™ bekannt ist, oszilliert der Cantilever mit einer deutlich größeren Amplitude nahe seiner Resonanzfrequenz. Die große Amplitude führt dazu, dass die Spitze während eines Zyklus sowohl attraktive als auch repulsive Kräfte erfährt. Im Vergleich zum Contact Mode befindet sich die Spitze jedoch deutlich kürzere Zeit in Kontakt mit der Oberfläche, erfährt geringere laterale Scherkräfte und ermöglicht höhere Auflösungen [142]. Ein Nachteil dieses Modus ist, dass die Kraft zwischen Probe und Spitze nicht direkt kontrolliert werden kann.

3.1.1.3 PF-QNM-Modus

Bei dem PF-QNM-Modus handelt es sich um eine Abwandlung des Intermittent Contact Mode. Der Cantilever wird in diesem Modus ebenfalls dynamisch angeregt, schwingt jedoch bei einer festen Frequenz, die im Bereich von 1 bis 10 kHz liegen kann und somit weit unter seiner Resonanzfrequenz bleibt. Dieser Modus bietet die Vorteile, dass aufgrund des periodischen Kontakts gleichermaßen laterale Kräfte minimiert werden und aufgrund der niedrigen Frequenz die Abhängigkeit von dynamischen Prozessen der Resonanzfrequenz entfällt [144]. Im PF-QNM-Modus wird die Kraft und damit auch die Probendeformation direkt kontrolliert. Dieser Gesichtspunkt stellt den größten Vorteil zum Intermittent Contact Mode dar, weil die Möglichkeit besteht, Kraft-Abstandskurven bei jedem Kontakt zwischen Spitze und Probe aufzunehmen. Die Kraft-Abstandskurven werden verwendet, um während

der topographischen Untersuchung gleichzeitig verschiedene mechanische Eigenschaften des untersuchten Materiales zu ermitteln. Abbildung 3-3 a zeigt die Z-Position des Cantilevers und Abbildung 3-3 b die wirkende Kraft in Abhängigkeit der Zeit für einen Oszillationszyklus. Wenn der Cantilever weit von der Oberfläche entfernt ist, erfährt die Spitze keine Wechselwirkungen (A). Mit geringer werdendem Abstand kommt es zu anziehenden Wechselwirkungen zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche. Der Cantilever springt plötzlich zur Probenoberfläche (Punkt B), wenn die attraktiven Wechselwirkungen die Steifigkeit des Cantilevers übersteigen. Dieser Punkt ist unter dem Begriff „Jump-to-Contact“ bekannt. Die Spitze befindet sich ab diesem Kontaktpunkt in repulsiven Wechselwirkungen mit der Probe. Dennoch dringt die Spitze weiter in die Probe ein und deformiert diese solange, bis der vorgegebene Sollwert der Kraft erreicht wird. Die maximal wirkende Kraft wird als Peak Force bezeichnet (Punkt C). Sobald der Sollwert erreicht ist, kommt es zum Rückzug des Cantilevers, wobei die Kraft noch ein Minimum (Punkt D) durchläuft. An diesem Punkt hat die Adhäsionskraft ihr Maximum. Die Spitze bleibt zuerst wegen vorherrschender Kapillarkräfte an der Probenoberfläche haften, bis sie sich schließlich losreißen kann („Pull-of-Point“). Anschließend kehrt der Cantilever in die Ausgangsposition (E) zurück, bevor der nächste Zyklus startet. Beim Zusammenführen beider Kurven wird die Abhängigkeit der Kraft von der Z-Position des Cantilevers erhalten (Abbildung 3-3 c) [31, 144]. Dieser Zusammenhang kann schließlich in eine Kraft-Abstandskurve überführt werden (Abbildung 3-4).

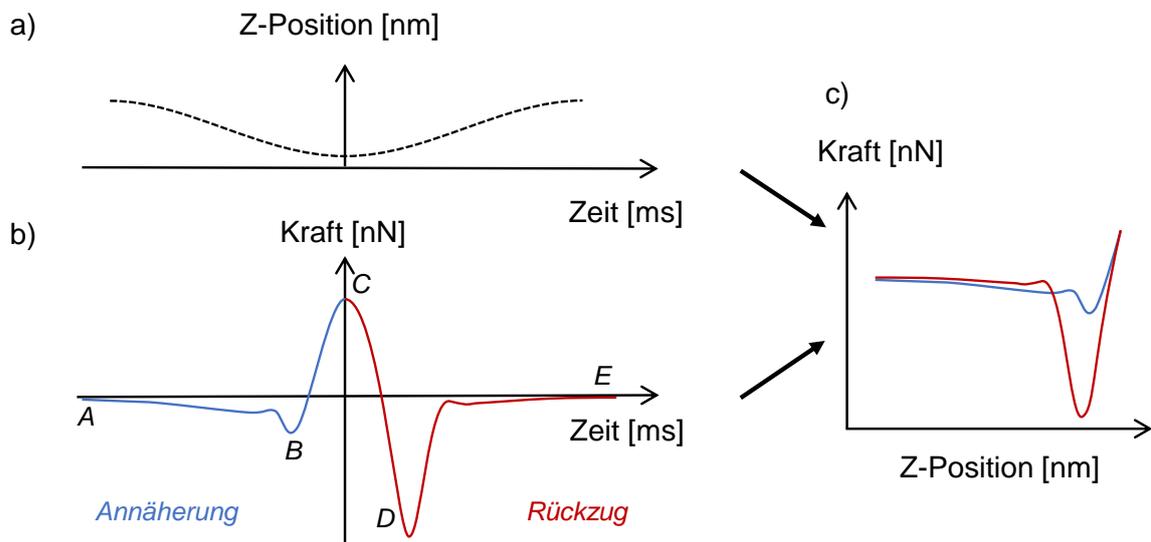


Abbildung 3-3: a) Cantilever-Z-Position und b) Kraft während eines Annäherungs- und Rückzugszyklus in Abhängigkeit der Zeit. c) Überführung beider Kurven in eine Z-Position-Kraft-Abhängigkeit [31]. Die Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche wird in blau und das Zurückziehen in rot dargestellt.

Aus den Kraft-Abstandskurven lassen sich verschiedene mechanische Eigenschaften ermitteln, die quantifiziert werden können, wenn der Cantilever zuvor kalibriert worden ist (Abschnitt 3.1.4). Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Deformation, Energieverlust und Adhäsion lassen sich bestimmen. Die zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften genutzten Bereiche der Kraft-Abstandskurve sind in Abbildung 3-4 zusammengefasst.

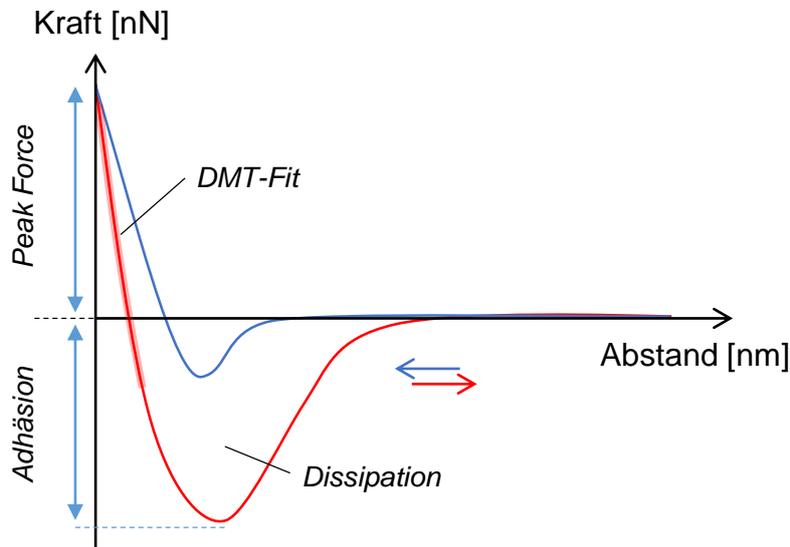


Abbildung 3-4: Darstellung der quantitativ ermittelbaren mechanischen Eigenschaften aus der Kraft-Abstandskurve während eines Deformationszyklus.

Der Modul wird durch einen linearen Fit der Rücklaufkurve mit dem Modell nach Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) gemäß Gleichung (25) berechnet [145]. Dabei ist F die wechselwirkende Kraft zwischen Spitze und Probe, F_{Adh} die Adhäsionskraft, R der Radius der Spitze, δ_{Ind} die Eindringtiefe in die Oberfläche und E_{Red} der reduzierte Modul.

$$F + F_{Adh} = E_{Red} \sqrt{R \delta_{Ind}^3} \quad (25)$$

Mit der Kenntnis des Poisson-Verhältnis von Spitze ν_{Spitze} und Probe ν_{Probe} folgt aus Gleichung (25) und Gleichung (26) der Elastizitätsmodul der Probe E_{Probe} (Gleichung (27)). Dabei reduziert sich Gleichung (26) mit der Annahme, dass der Modul der Spitze deutlich größer ist. Das Poisson-Verhältnis der Probe beträgt 0.5, da es bei Elastomeren aufgrund der Elastizität kaum zu Volumenänderungen kommt und somit ein nicht-kompressibles Material angenommen wird [146].

$$\frac{1}{E_{Red}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_{Probe}^2}{E_{Probe}} + \frac{1 - \nu_{Spitze}^2}{E_{Spitze}} \right) \quad (26)$$

$$E_{Probe} = \frac{3(F-F_{Adh})(1-v_{Probe}^2)}{4\sqrt{R\delta_{Ind}^3}} \quad (27)$$

Das Minimum der Kraft-Abstandskurve gibt die Adhäsionskraft wieder. Die Adhäsion beinhaltet dabei alle attraktiven Kräfte wie z.B. Van-der-Waals-Kräfte oder auch Kapillarkräfte, die auf die Probe wirken. Zudem ist die Adhäsion proportional zum Radius des Cantilevers [147]. Die Energiedissipation entspricht der Hysterese zwischen der Annäherungs- und Rückzugskurve des Cantilevers. Über das Integral der Differenz beider Kurven kann die Energiedissipation errechnet werden. Die letzte Größe, die simultan aus den Kraft-Abstandskurven ermittelt wird, ist die Deformation der Probe. Die Deformation wird aus dem Abstand zwischen den Positionen, bei denen die Kraft Null ist und bei der das Maximum am Peak Force erreicht ist, ermittelt. Die Wahl der Nullstelle anstatt des Kontaktpunktes führt dazu, dass die Deformation mit einem gewissen Fehler behaftet ist. Gleichzeitig geht die Bestimmung des Kontaktpunktes ebenfalls mit einer Unsicherheit einher [31].

3.1.2 Kraft-Abstandskurven

Die Verwendung und Auswertung von Kraft-Abstandskurven bildet den Ausgangspunkt für die quantitativen Analysen mittels des AFMs im PF-QNM-Modus. Deswegen werden in diesem Abschnitt die Grundlagen und wichtige Aspekte von Kraft-Abstandskurven zusammengefasst.

Kraft-Abstandskurven aus AFM-Messungen sind ein Maß für die wechselwirkende Kraft zwischen der Cantileverspitze und der Probenoberfläche in Abhängigkeit vom Abstand der Spitze zur Probe. Bei einer Kraft-Abstandsmessung wird die Spitze zur Probe geführt und die Cantileverauslenkung detektiert. Es wird somit die Änderung des PSD-Signals ΔI_{PSD} als Funktion der Änderung der Piezo-Scanner-Position ΔZ_{Piezo} detektiert [148]. Die Detektion des PSD-Signals erfolgt als Spannung in Volt (V), sodass zuerst eine Überführung in die Größen Kraft (N) erforderlich ist. Für die Umrechnung müssen die Federkonstante k_{Canti} und die Cantileversensitivität S_{Canti} bekannt sein. Die Federkonstante kann durch verschiedene Methoden experimentell oder theoretisch ermittelt werden (Abschnitt 3.1.4.2). Die Sensitivität muss dagegen aus den Kraft-Abstandskurven bestimmt werden [149]. Hierzu wird die Steigung der Kurve im repulsiven Bereich auf einer harten Oberfläche ermittelt (Gleichung (28); siehe auch Abschnitt 3.1.4.1). Bei bekannter Sensitivität lässt sich die Auslenkung des Cantilevers Z_{Canti} in die Einheit nm umrechnen (Gleichung (29)). Ist zusätzlich die Federkonstante bekannt, kann über die Verbiegung des Cantilevers entsprechend dem Hook'schen Gesetz (Gleichung (30)) das PSD-Signal I_{PSD} als Kraft in Newton angegeben werden [149, 150].

$$S_{Canti} = \Delta I_{PSD} / \Delta Z_{Piezo} \quad (28)$$

$$Z_{Canti} = I_{PSD} / \left(\frac{\Delta I_{PSD}}{\Delta Z_{Piezo}} \right) \quad (29)$$

$$F = -k_{Canti} Z_{Canti} \quad (30)$$

Die Bestimmung des Abstandes D zwischen Probe und Spitze ist dagegen nicht trivial. Der Scanner kontrolliert den Abstand zwischen Probenoberfläche und Cantilever-Ruheposition Z_{Piezo} . Diese ist jedoch nicht gleich dem Abstand zwischen Spitze und Probe. Es müssen zusätzlich die Cantileverauslenkung Z_{Canti} und die Oberflächeneindringtiefe δ_{Ind} beachtet werden, sodass sich der folgende Zusammenhang für den Abstand ergibt [148]:

$$D = Z_{Piezo} - (Z_{Canti} + \delta_{Ind}) \quad (31)$$

Dieser Zusammenhang zeigt, dass es sich streng genommen in erster Näherung um Kraft-Verschiebungskurven und nicht um Kraft-Abstandskurven handelt. Erst wenn der Abstand zwischen Probe und Spitze sowie die Oberflächeneindringtiefe bekannt sind, trifft die Formulierung Kraft-Abstandskurven zu [148]. In Abbildung 3-5 ist zu sehen, wie sich die Cantileverspitze der Oberfläche annähert und der Abstand D abnimmt. Am Kontaktpunkt wird der Abstand null. Bei weiterer Absenkung des Cantilevers dringt die Spitze in die Probe ein, sodass die Oberflächeneindringtiefe $\delta_{Ind} \neq 0$ wird.

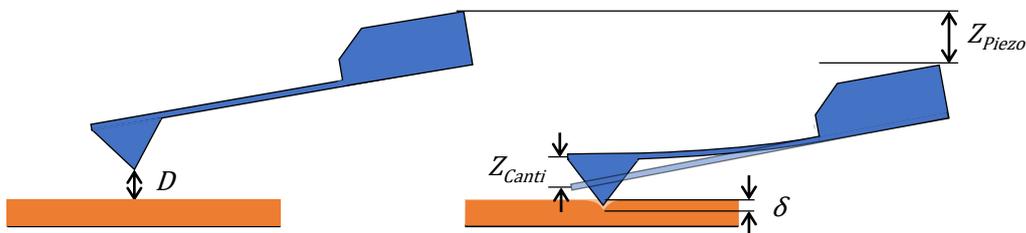


Abbildung 3-5: Schematische Darstellung der Abhängigkeit von Piezo-Scanner-Position, Spitzen-Proben-Abstand, Cantileverauslenkung und Eindringtiefe.

Die Unterschiede zwischen einer Kraft-Verschiebungskurve und Kraft-Abstandskurve sind in Abbildung 3-6 dargestellt. Es wird zwischen den zwei Grenzfällen mit und ohne Oberflächenwechselwirkungen differenziert. Zusätzlich wird das Verhalten an nicht-deformierbaren und deformierbaren Materialien gezeigt. Die linke Seite der Abbildung 3-6 zeigt, dass beim deformierbaren Material im Vergleich zur starren Substanz ein größerer Verfahrweg des Piezo-Scanners erforderlich ist, um den vorgegebenen Sollwert der Cantileverauslenkung zu erreichen. Dieser Unterschied ist auf das Eindringen der Spitze in die Oberfläche des deformierbaren Materials zurückzuführen. Auch die resultierenden Kraft-Abstandskurven weisen Unterschiede für das deformierbare und nicht-deformierbare

Material auf. Da die starre Substanz keine Deformation erfährt, kommt es nach dem Kontakt zwischen Probe und Spitze zu einem orthogonalen Anstieg der Kraft. Beim deformierbaren Material dringt die Spitze nach dem ersten Kontakt weiter in die Probe ein, sodass die wechselwirkende Kraft aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen am Anfang leicht und schließlich stark zunimmt. Treten an der Oberfläche Wechselwirkungen mit der Spitze auf, so ist ein komplexer Verlauf in den Kurven zu beobachten, wie in der rechten Hälfte der Abbildung 3-6 zu erkennen ist. Attraktive Wechselwirkungen bewirken, dass die Spitze plötzlich zur Oberfläche springt und aufgrund der anhaltenden attraktiven Wechselwirkungen weiter in die Probe eindringt. Mit stetiger Eindringtiefe kommt es schließlich zu repulsiven Wechselwirkungen. Die adhäsiven Wechselwirkungen und der plötzliche Jump-in-Contact Point erschweren die genaue Ermittlung des Kontaktpunktes [149].

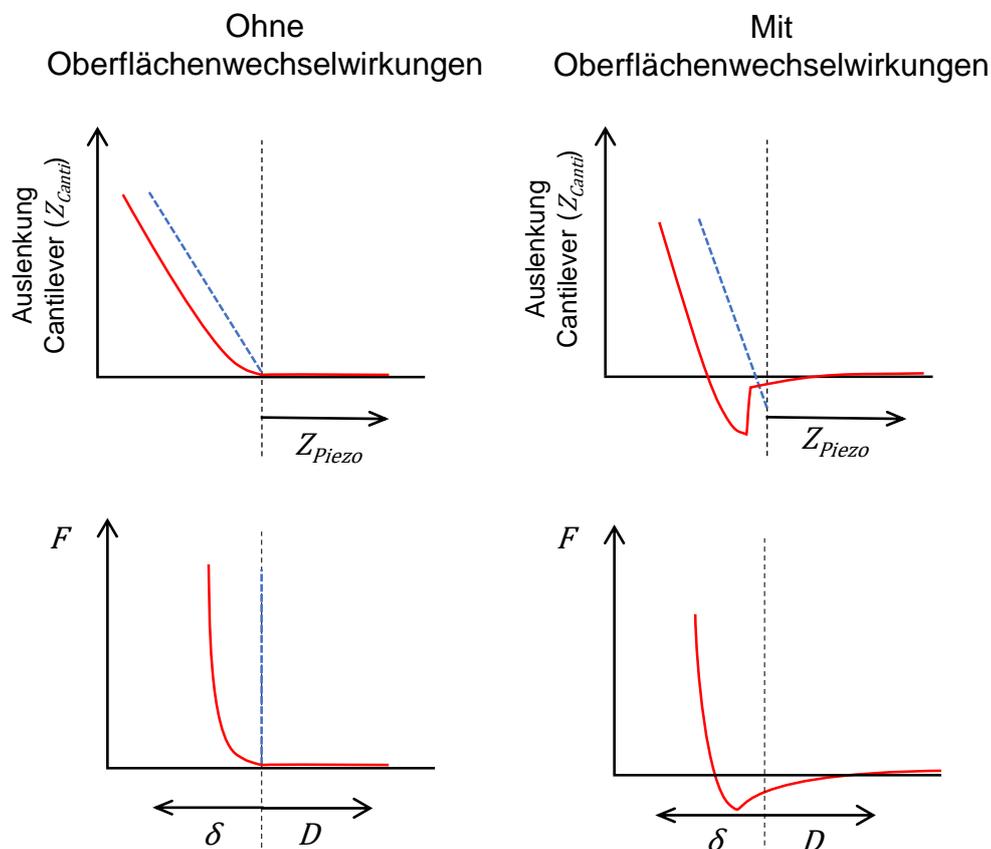


Abbildung 3-6: Gegenüberstellung der Cantileverauslenkung in Abhängigkeit der Piezo-Position (oben). Gegenüberstellung der umgerechneten Kraft-Abstandskurven (unten) für deformierbare (rot) und nicht-deformierbare (blau) Materialien [149].

Aus dem Deformationsverhalten im Kontaktbereich der Kraft-Verschiebungskurve lassen sich Rückschlüsse auf den Modul ziehen. Unter der Annahme, dass Cantilever und Probe im Gleichgewicht stehen und elastische Medien sind, ergibt sich entsprechend dem Hook'schen Gesetz die Gleichung (32). Unter Verwendung von Gleichung (31) und

Berücksichtigung, dass im Kontaktbereich $D=0$ gilt, folgt der in Gleichung (33) beschriebene Zusammenhang.

$$k_{Canti}Z_{Canti} = k_{Probe}\delta_{Ind} \quad (32)$$

$$k_{Canti}Z_{Canti} = \frac{k_{Canti}k_{Probe}}{k_{Canti}+k_{Probe}}Z_{Piezo} = k_{eff}Z_{Piezo} \quad (33)$$

Dieser zeigt, dass die Steigung der Kurve im Kontaktbereich ein Maß für die Steifigkeit der Probe k_{Probe} ist. Gleichzeitig verdeutlicht Gleichung (33) die Notwendigkeit, dass die Steifigkeiten des Cantilevers und der betrachteten Probe aufeinander abgestimmt sind. Wenn die Probe im Vergleich zum Cantilever deutlich steifer ist ($k_{Probe} \gg k_{Canti}$), gilt $k_{eff} \approx k_{Canti}$. Dies hat zur Folge, dass nur der Cantilever sich verbiegt ohne die Probe zu deformieren. In diesem Fall gibt die Kraft-Abstandskurve die Steifigkeit des Cantilevers anstelle die der Probe wieder. Bei größerer Steifigkeit des Cantilevers im Vergleich zur Probe ($k_{Probe} \ll k_{Canti}$) gilt $k_{eff} \approx k_{Probe}$ [148, 149]. Zu steife Cantilever sollten jedoch vermieden werden, da eine gewisse Biegsamkeit gegeben sein muss, um eine Auslenkung des Cantilevers zu detektieren. Aus der Steifigkeit der Probe kann mit Gleichung (34) auf den materialspezifischen Elastizitätsmodul geschlossen werden, wenn der Radius a der Kontaktfläche zwischen Probeoberfläche und Cantileverspitze bekannt ist [151].

$$k_{Probe} = 2a \left(\frac{E_{Probe}}{1-\nu_{Probe}^2} \right) \quad (34)$$

Die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe hängt dabei von der Kraft und der Eindringtiefe ab. Für die Bestimmung der Kontaktfläche sind verschiedene Theorien anwendbar, die im nächsten Kapitel näher vorgestellt werden.

3.1.3 Kontaktmechanik

Heinrich Hertz lieferte die ersten mathematischen Grundlagen zur Beschreibung der Kontaktmechanik zwischen zwei elastischen Körpern [152]. Er beschreibt die Kontaktfläche (Gleichung (35)) in Abhängigkeit der wirkenden Kraft F sowie dem Spitzenradius R und setzt diese in Beziehung mit der Eindringtiefe δ_{Ind} (Gleichung (36)) [147]. Die Zusammenführung der Gleichungen (35) und (36) unter Berücksichtigung der Gleichung (26) zeigt, wie der Elastizitätsmodul von der Kraft und schließlich von der Eindringtiefe abhängt.

$$a = \sqrt[3]{\frac{RF}{E_{Red}}} \quad (35)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{F^2}{R(E_{Red})^2} \right)^{1/3} \quad (36)$$

$$F = \frac{4}{3} \frac{E_{Probe}}{(1-\nu_{Probe}^2)} \sqrt{R \delta_{Ind}^3} \quad (37)$$

Adhäsionskräfte zwischen Spitze und Probe werden im Hertz-Modell nicht berücksichtigt. Bei kleineren Kräften gewinnen jedoch die Adhäsionskräfte an Bedeutung und haben eine Vergrößerung der Kontaktfläche zur Folge. Um den Einfluss der Adhäsion einzubeziehen, folgten Weiterentwicklungen des Hertz-Modells von Johnson, Kendall und Roberts (JKR-Modell) [153] sowie Derjaguin, Muller und Toporov (DMT-Modell) [145]. In beiden Modellen ist die Adhäsionskraft von der Adhäsionsarbeit W abhängig. Die Gesamtkraft im Hertz-Modell wird in den erweiterten Modellen um den Beitrag der Adhäsion ergänzt, sodass sich in Abhängigkeit des jeweiligen Modells die folgenden Kontaktradien a_i und Eindringtiefen δ_i ergeben:

$$a_{DMT} = \sqrt[3]{\frac{R}{E_{Red}} (F + 2\pi RW)} \quad (38)$$

$$\delta_{DMT} = \frac{a^2}{R} = \left(\frac{(F+2\pi RW)^2}{R(E_{Red})^2} \right)^{1/3} \quad (39)$$

$$a_{JKR} = \sqrt[3]{\frac{R}{E_{Red}} (F + 3\pi RW + \sqrt{6\pi RWF + (3\pi RW)^2})} \quad (40)$$

$$\delta_{JKR} = \frac{a^2}{R} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\pi W a}{E_{Red}}} \quad (41)$$

Die Unterschiede in den Kontaktflächen beider Modelle ergeben sich aus den verschiedenen Annahmen bezüglich der Adhäsionskraft. Im DMT-Modell wirken die Adhäsionskräfte außerhalb der Kontaktfläche, während das JKR-Modell die Adhäsionskräfte innerhalb der Kontaktfläche berücksichtigt. Das JKR-Modell eignet sich für weichere Proben mit großer Adhäsion, während das DMT-Modell für steiferes Material mit geringerer Adhäsion verwendet wird [154].

In dieser Arbeit wurden sowohl weiche als auch steife Materialien untersucht. Für eine Vergleichbarkeit wurde für alle Systeme das DMT-Modell angewendet. Die Kombination der Gleichungen (38) und (39) führt zu der in Gleichung (25) bereits erwähnten Beziehung, die zur Berechnung des Elastizitätsmoduls in dieser Arbeit benutzt wurde.

3.1.4 Kalibrierung des Cantilevers

Die quantitative Analyse der Nanomechanik mit Hilfe von Kraft-Abstandskurven erfordert eine Kalibrierung des Cantilevers. Die dafür entscheidenden Parameter wurden in den

vorherigen Abschnitten bereits eingeführt. Es handelt sich hierbei um die Cantileversensitivität, die Federkonstante des Cantilevers und den Radius der Spitze. In diesem Abschnitt wird die Kalibrierung dieser Größen erläutert.

3.1.4.1 Bestimmung der Cantileversensitivität

Für die Bestimmung der Sensitivität muss zu Beginn der Piezo-Scanner selbst kalibriert sein. Damit die Bewegung des Scanners aus der Einheit Volt in die Einheit nm überführt werden kann, werden Referenzproben mit bekannten Abmessungen in x-, y- und z-Richtung gescannt.

Die Cantileversensitivität wird auf einer harten Oberfläche wie der von Glas oder Saphir gemessen. Damit kann die Annahme getroffen werden, dass nur der Cantilever sich verbiegt und keine Deformation der Probe auftritt. Da gemäß Gleichung (31) $D = \delta = 0$ gilt, wird die Bewegung des Piezo-Scanners vollständig in die Verbiegung des Cantilevers überführt. Die Auslenkung des Cantilevers wird dabei mit dem Detektor erfasst. Wird mit dem Cantilever eine Kraft-Abstandskurve aufgenommen, die die Verbiegung des Cantilevers (in Volt) in Abhängigkeit von der Piezo-Bewegung (in nm) wiedergibt, kann nach Gleichung (28) aus der Steigung der Kurve die Cantileversensitivität ermittelt werden.

3.1.4.2 Bestimmung der Federkonstante

Die Kalibrierung der Federkonstante ist ein weiterer unerlässlicher Schritt für die quantitativen Analysen. Für die Bestimmung der Federkonstanten existieren verschiedene Methoden. Zum einen kann die Federkonstante aus den geometrischen Abmessungen des Cantilevers abgeleitet werden.

$$k_{Canti} = \frac{F}{z_{Canti}} = \frac{E_{Canti} w_{Canti} t_{Canti}^3}{4L_{Canti}^3} \quad (42)$$

Hierbei ist E_{Canti} der Elastizitätsmodul des Cantilevers. Bei w_{Canti} , t_{Canti} und L_{Canti} handelt es sich um die Breite, Dicke und Länge des Cantilevers. Diese Methode weist einen großen Fehler auf, weil die Dicke des Cantilevers in der Regel nur unzureichend genau ermittelt werden kann, jedoch mit der dritten Potenz in die Berechnung eingeht [149]. Eine weitere Fehlerquelle stellt der Elastizitätsmodul des Cantilevers dar. Dieser kann vom Bulkmaterial abweichen, weil verschiedene Einflüsse wie eine native Oxidschicht sowie deren Schichtdicke und die zusätzliche aufgebrauchte reflektierende Goldschicht nicht berücksichtigt werden [155]. Diese Methode dient daher dem Abschätzen der Federkonstante. Für quantitative Analysen sollte deswegen auf Methoden zurückgegriffen werden, bei denen die Federkonstante experimentell ermittelt wird.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Federkonstante eines Cantilevers ist die Methode der „Zusätzlichen Masse“ nach Cleveland et al. [156]. Diese Methode basiert auf der Grundlage, dass sich die Resonanzfrequenz f_0 des Cantilevers (Gleichung (43)) verschiebt, wenn eine zusätzliche Masse m^+ an die Spitze des Cantilevers angebracht wird (f'_0 , Gleichung (44)). Dabei ist m^* die effektive Masse des Cantilevers.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Canti}}{m^*}} \quad (43)$$

$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{Canti}}{m^* + m^+}} \quad (44)$$

Mit dem Messen der beiden Resonanzfrequenzen und das Zusammenführen der Gleichungen (43) und (44), kann die Federkonstante entsprechend Gleichung (45) ermittelt werden.

$$k_{Canti} = \frac{4\pi^2 m^+}{1/(f'_0)^2 - 1/(f_0)^2} \quad (45)$$

Die zusätzliche Masse m^+ wird aus der Dichte ρ des verwendeten Materials und dem Radius R ermittelt.

Von Hutter und Bechhöfer [157] wurde für die Bestimmung der Federkonstante die „Thermal Tune Methode“ vorgeschlagen. Diese Methode bietet den Vorteil, dass keine Masse an den Cantilever zuerst gehängt und im Anschluss wieder entfernt werden muss. Vorzeitige Kontaminationen und Beschädigungen der Probenspitze werden dadurch vermieden. Bei diesem Ansatz wird der Cantilever als harmonischer Oszillator betrachtet. Unter Beachtung des Äquipartitionstheorems wird aus der thermischen Bewegung des Cantilevers auf die Federkonstante geschlossen, wobei k_B die Boltzmann Konstante, $\langle \Delta Z_{Canti}^2 \rangle$ die mittlere quadratische Verbiegung des Cantilevers und T die Temperatur sind.

$$\frac{1}{2} k_{Canti} \langle \Delta Z_{Canti}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \Rightarrow k_{Canti} = \frac{k_B T}{\langle \Delta Z_{Canti}^2 \rangle} \quad (46)$$

Die mittlere quadratische Verbiegung des Cantilevers wird aus dem Leistungsdichtespektrum (Einheit m^2/Hz) errechnet, das die Signalstärke in Abhängigkeit von der Frequenz wiedergibt und einen der Lorentzfunktion ähnlichen Verlauf aufweist. Für das Leistungsdichtespektrum wird die Cantileverfluktuation als Funktion der Zeit gemessen und in die Frequenzdomäne überführt. Die Fläche unter dem Peak des Leistungsdichtespektrums entspricht der mittleren quadratischen Verbiegung des Cantilevers. Die Gleichung (46) wurde von Butt und Jaschke [158] um einen Korrekturterm ergänzt, weil zwei Korrekturen erforderlich waren. Zum einen kann der Cantilever nicht als harmonischer Oszillator

betrachtet werden, da es sich um einen Federbalken und nicht um eine Feder handelt. Deswegen müssen die verschiedenen Schwingungsmodi eines Federbalkens berücksichtigt werden. Zum anderen ist eine zweite Korrektur erforderlich, weil bei der optischen Detektionsmethode die Neigung des Cantilevers und nicht die tatsächliche Verbiegung des Cantilevers detektiert wird, sodass die effektive Verbiegung ΔZ^* resultiert. Eine weitere Korrektur der Gleichung (46) folgte durch Hutter [159], der den Cantilever-Winkel α relativ zur horizontalen Achse berücksichtigt [160].

$$k_{Canti} = 0.817 \cos^2 \alpha \frac{k_B T}{\langle \Delta Z_{Canti}^{*2} \rangle} \quad (47)$$

3.1.4.3 Bestimmung des Spitzenradius

Im Abschnitt 3.1.3 zur Kontaktmechanik wird gezeigt, dass für die quantitativen Analysen der Radius der Cantileverspitze bekannt sein muss und damit eine Kalibrierung des Radius erforderlich ist. Die Bestimmung kann unter anderem ex-situ erfolgen, z.B. mikroskopisch mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops. Hierbei kann die Auflösung jedoch aufgrund von Aufladungseffekte eingeschränkt sein, weil die Cantilever meistens aus nichtleitenden Materialien bestehen. Weiterhin ist bei dieser Methode von Nachteil, dass die Cantilever bei der Handhabung beschädigt werden können und die Untersuchungen zeitaufwendig sind [161]. Vorteilhafter ist es, den Cantilever erst zu kalibrieren, wenn dieser bereits im Cantileverhalter montiert ist und das AFM selbst zur Charakterisierung verwendet wird. Bei dem in-situ Ansatz wird eine Probe mit definierten Oberflächengeometrien mit der Spitze gescannt und aus dem erhaltenen Topographiebild über mathematische Operationen auf die Spitzenform zurückgeschlossen. Diese Proben werden im englischen als „Tip-Characterizer Samples“ (dt. Spitzen-Charakterisierungsprobe) bezeichnet [162]. Im Falle von Referenzproben, deren Oberflächenstrukturen kleiner sind als die Abmessungen der Cantileverspitze, wird die Spitze direkt abgebildet [163–166].

In dieser Arbeit wurde zur Kalibrierung der Cantileverspitze die in-situ Methode verwendet. Die Bildauswertung erfolgte mit der Nanoscope Software von Bruker (Santa Barbara, USA). Als Tip-Characterizer kam ein Referenzobjekt der Firma Bruker aus polykristallinem Titan zum Einsatz. Die Referenz weist unterschiedlich orientierte, scharfkantige Strukturen mit lokalen Spitzen auf. Ein in der Bruker Nanoscope Software integrierte Algorithmus lokalisiert die Spitzen im Topographiebild und bestimmt ausgehend von diesen die Steigung in alle Raumrichtungen [167]. Die höchste detektierte Steigung bestimmt die Geometrie der Spitze, weil kein Datensatz eine höhere Steigung als die Spitze selbst haben kann [164]. Abbildung 3-7 a zeigt einen Ausschnitt der Topographie des polykristallinen Titans und die aus den lokalisierten Peaks rekonstruierte Spitze (Abbildung 3-7b).

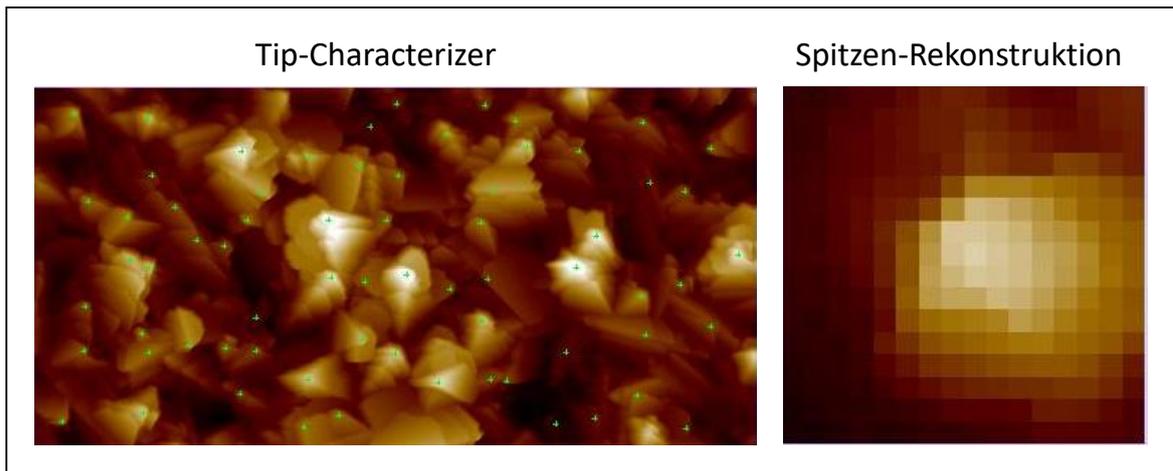


Abbildung 3-7: Topographie des Tip-Characterizer mit lokalisierten Spitzen (links) und die rekonstruierte Spitze (rechts).

Nach dem Bruker-Algorithmus wird der Spitzenradius in Abhängigkeit der Eindringtiefe in die Probe bestimmt. Der Radius wird aus der Querschnittsfläche der rekonstruierten Spitzengeometrie bei einer bestimmten Eindringtiefe ermittelt. Somit handelt es sich um einen Äquivalentradius. Der Ansatz der Radiusbestimmung ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

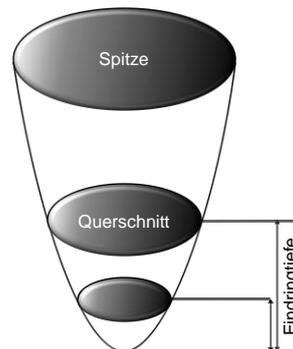


Abbildung 3-8: Bestimmung des Äquivalentradius aus der Spitzen-Rekonstruktion.

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich heterogene Materialien analysiert, sodass unterschiedliche Eindringtiefen in einer Probe resultieren. Deswegen wurde für die quantitative nanomechanische Charakterisierung eine mittlere Eindringtiefe bestimmt und aus dieser der Radius berechnet.

3.1.4.4 Gegenüberstellung der absoluten und der relativen Kalibrierungsmethode

Für quantitative Analysen schlägt Bruker zwei verschiedene Kalibrierungsmethoden vor. Die zwei Methoden unterscheiden sich in der Anzahl der Kalibrierungsschritte und haben jeweils ihre Vor- und Nachteile.

Aus den Gleichungen (30) und (37) kann der Zusammenhang zwischen dem Modul E_{Probe} der Probe, der Federkonstante k_{Canti} des Cantilevers und dem Radius R der Spitze abgeleitet werden.

$$E_{Probe} \sim \frac{k_{Canti}}{\sqrt{R}} \quad (48)$$

Dieser Zusammenhang zeigt, dass für die quantitative Analyse neben der Sensitivität des Cantilevers ebendiese zwei Parameter bekannt sein müssen.

Bei der absoluten Kalibrierungsmethode werden diese zwei Parameter nach den oben aufgeführten Methoden (siehe Abschnitt 3.1.4.2 und Abschnitt 3.1.4.3) direkt bestimmt.

Bei der relativen Methode wird das Verhältnis dieser zwei Parameter indirekt mit Hilfe einer Referenzprobe mit bekanntem Modul ermittelt. Hierzu wird bei einer bestimmten Kraft und Eindringtiefe das Verhältnis von Federkonstante und Radius manuell so lange variiert, bis der Modul der Referenzprobe erreicht wird. Anschließend wird auf der zu untersuchenden Probe mit unbekanntem Modul über die Kraft dieselbe Eindringtiefe wie auf der Referenzprobe eingestellt und der Modul ermittelt.

Die relative Methode bietet den Vorteil, dass die Kalibrierung schneller erfolgt, da die Spitze nicht abgebildet werden muss. Der Wegfall dieses Schrittes schont gleichzeitig die Spitze, weil nicht über eine raue und harte Oberfläche gescannt werden muss. Zudem können akkumulierte Fehler vermieden werden, weil keine Federkonstante bestimmt wird. Jedoch wird für die relative Methode eine Referenzprobe mit bekanntem Modul benötigt. Zusätzlich muss der Modul der Referenzprobe im Bereich der zu untersuchenden Probe liegen. Diese Tatsache stellt den wesentlichen Nachteil dar. Für Elastomere lässt sich eine Referenz mit niedrigem Modul nur schwer finden, da Elastomere einem Alterungsprozess unterliegen und der Modul nicht konstant bleibt. Für Untersuchungen von Elastomeren scheint damit die absolute Methode geeigneter zu sein, obwohl diese zeitintensiver ist und die Gefahr von akkumulierten Fehlern aufgrund von unzureichender Bestimmung der Federkonstanten und des Radius besteht.

Für die AFM-Untersuchungen wurde das AFM Dimension Icon mit einem Nanoscope V Controller der Firma Bruker (Santa Barbara, USA) verwendet. Alle Untersuchungen wurden im PF-QNM-Modus durchgeführt. Es wurde ein Cantilever des Typs TAP150A (Bruker, Santa Barbara, USA) aus Silizium verwendet. Der nominelle Radius betrug 8 nm, die Federkonstante 5 N/m. Die Kalibrierung der Cantilever für quantitative mechanische Analysen erfolgte nach der absoluten Methode.

3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde in dieser Arbeit als komplementäre Methode zum AFM für strukturelle Untersuchungen verwendet. Das TEM erzielt ähnliche Auflösungen wie das AFM, wobei das Abbildungsprinzip sehr unterschiedlich ist. Deswegen werden in diesem Abschnitt die Grundlagen des TEMs aufgeführt.

Beim TEM werden Elektronen zur Bilderzeugung verwendet. Nach dem Wellen-Teilchen-Dualismus kann den Elektronen eine De-Broglie-Wellenlänge λ zugeordnet werden.

$$\lambda = \frac{h}{m_e v_e} \quad (49)$$

Die Konstante h stellt das Planck'sche Wirkungsquantum dar. Bei m_e und v_e handelt es sich um die Masse und die Geschwindigkeit der Elektronen. Nach Gleichung (49) kann über die Geschwindigkeit der Elektronen die Wellenlänge beeinflusst werden. Die Geschwindigkeit der Elektronen wird dabei über die Beschleunigungsspannung U kontrolliert.

$$E_e = eU = \frac{1}{2} m_e v_e^2 \quad (50)$$

Hierin sind E_e die Energie der Elektronen und e die elektrische Ladung dieser. Größere Spannungen ermöglichen kleinere Wellenlängen und somit höhere Auflösungen [168].

Magnetische Linsen sind ein zentraler Bestandteil des TEMs. Diese dienen der Bündelung und Ablenkung der Elektronen. Die Linsen bestehen aus Kupferspulen, die um die elektronisch-optische Achse angeordnet sind. Durch diese Spule fließt ein Strom, sodass ein magnetisches Feld erzeugt wird. Im Magnetfeld wirkt auf die sich bewegenden Elektronen die Lorentzkraft, die zur Ablenkung der Elektronen führt [169]. Die Lorentzkraft bildet somit die Grundlage der elektromagnetischen Linsen [170].

Der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops ist in Abbildung 3-9 dargestellt. Die Elektronen werden in der Elektronenkanone erzeugt, die aus einer Kathode, einem Wehnelt-Zylinder und einer Anode besteht. Durch thermische Emission treten Elektronen aus der Kathode und werden zur Anode, die ein positives Potential besitzt, beschleunigt. Der Wehnelt-Zylinder besitzt ein negativeres Potential als die Kathode und dient zur Stabilisierung der Elektronenemission. Anschließend durchlaufen die Elektronen das Beleuchtungssystem, das aus elektromagnetischen Kondensorenlinen besteht. Diese dienen zur gleichmäßigen Beleuchtung der Probe [171]. Nach dem Durchtritt der Elektronen durch das Objekt treffen diese auf das Bilderzeugungssystem, das aus drei Linsen besteht. Die Objektivlinse sorgt für die erste Vergrößerung. Dieses Zwischenbild wird von der Zwischenlinse weiter vergrößert. Die Projektorlinse bildet schließlich das nochmals vergrößerte Bild auf einem Fluoreszenzbildschirm ab [170, 171].

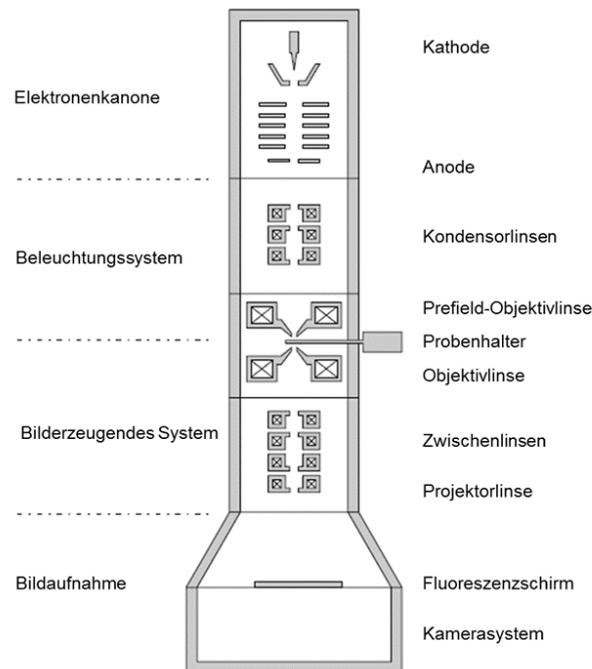


Abbildung 3-9: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [170].

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie sind dünne Proben erforderlich, damit eine Durchstrahlbarkeit gewährleistet ist. Die Änderung der Intensität I des Elektronenstrahls nach dem Durchtritt durch das Objekt ist durch die Objektdicke t_{Objekt} und die Dichte ρ sowie die Streukonstante S_e , die von der Ordnungszahl Z und der Spannung U abhängig ist, gegeben [171].

$$I = I_0 \cdot e^{-\rho S_e t_{\text{Objekt}}} \quad \text{mit } S_e = S_e(Z, U) \quad (51)$$

Die Gleichung (51) gibt den Streuabsorptionskontrast, der auch als Massendickenkontrast bezeichnet wird, wieder.

Beim Durchtritt der Elektronen durch das Objekt kommt es zu elastischen (ohne Energieverlust) und unelastischen (mit Energieverlust) Streuprozessen. Für die Bilderzeugung im konventionellen Betrieb werden elastisch gestreute Elektronen genutzt, die eine Richtungsänderung aufgrund der Wechselwirkung mit Atomen erfahren haben. Der Streuwinkel ist dabei von der Ordnungszahl der letztgenannten abhängig. Höhere Ordnungszahlen führen zu einem größeren Streuwinkel der Elektronen, die zum Teil nicht mehr zu Bilderzeugung verwendet werden können. In einem Bereich mit unterschiedlichen Probendicken und/oder Dichten werden die Elektronen unterschiedlich stark gestreut, sodass unterschiedliche Intensitäten detektiert werden [171]. Abbildung 3-10 zeigt, wie die Probendicke und -dichte Einfluss auf die Elektronenintensität haben. Unterschiede in den

Intensitäten erzeugen einen Massendicken- bzw. Streuabsorptionskontrast. Eine Kontrastblende kann den Kontrast zusätzlich erhöhen, weil sie die im weiten Winkel gestreuten Elektronen zurückhält (Abbildung 3-10).

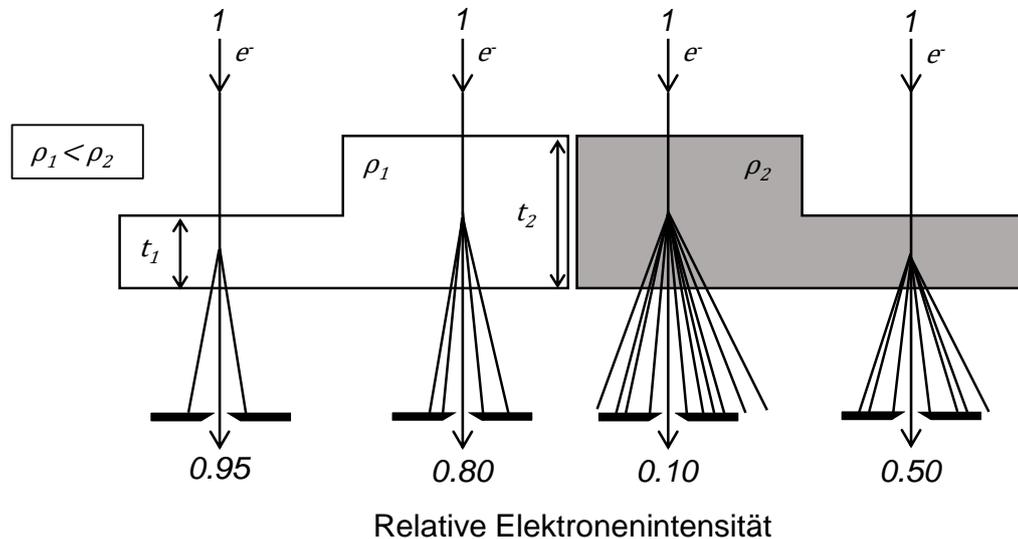


Abbildung 3-10: Schematische Darstellung des Massendickenkontrasts in Abhängigkeit der Dicke und Dichte des Objekts [171].

Elastomere wie NR, BR und SBR bestehen aus denselben Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, sodass keine großen Unterschiede in den Dichten der Elastomere zu erwarten sind. In Elastomerblends sind somit insbesondere lokale Unterschiede in der Probendicke für den Kontrast verantwortlich [170].

Die TEM-Untersuchungen erfolgten an einem TEM des Typs JEM-1400 der Firma Jeol (Tokio, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV und Verwendung einer Lanthanhexaborid-Kathode. Für die Untersuchungen wurden sogenannte Ultradünnschnitte der Proben mit einem Cryo-Ultramikrotom (Abschnitt 4.2.1) hergestellt, wobei die Probendicke ca. 60 nm betrug.

3.3 Oberflächenenergie aus Kontaktwinkelmessungen

Bei der Oberflächenenergie handelt es sich um diejenige Energie, die benötigt wird, um eine Oberfläche zu vergrößern. Demzufolge wird die Oberflächenenergie in der Einheit J/m² bzw. N/m angegeben. Bei Flüssigkeiten wird von der Oberflächenspannung gesprochen. Die Oberflächenspannung in Flüssigkeiten resultiert aus dem Zustand, dass ein Oberflächenmolekül eine geringere Anzahl Nachbarmoleküle hat und somit stärkere Wechselwirkungen zum Inneren der Flüssigkeit aufweist (Abbildung 3-11). Daraus resultiert die treibende Kraft, die Oberfläche zu minimieren. Dieser Sachverhalt erklärt, wieso Energie

zur Vergrößerung der Oberfläche nötig ist und die Oberflächenspannung aus diesem Grund stets positiv ist [172].

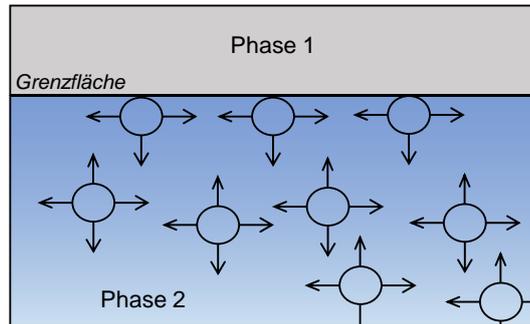


Abbildung 3-11: Zwei-Phasengrenzfläche zwischen Gas- und Flüssigphase sowie die wirkenden Kräfte auf die Moleküle in der Flüssigphase [172].

Die oben beschriebenen Beobachtungen gelten auch für die Oberflächenenergie von Feststoffen. Diese lässt sich jedoch im Vergleich zur Oberflächenspannung von Flüssigkeiten nicht direkt ermitteln und muss deswegen indirekt über Kontaktwinkelmessungen bestimmt werden.

Die Beziehung zwischen der Oberflächenspannung γ_l einer Flüssigkeit, der Oberflächenenergie γ_s einer festen Phase, deren Grenzflächenspannung γ_{sl} bei Kontakt sowie dem Kontaktwinkel θ wird durch die Young'sche Gleichung (52) beschrieben. Der Zusammenhang ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (52)$$

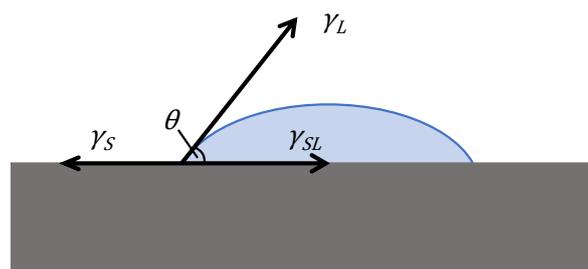


Abbildung 3-12: Darstellung des resultierenden Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einem Feststoff.

Der Kontaktwinkel lässt sich durch optische Methoden ermitteln. Die Oberflächenspannung von Lösemitteln ist direkt bestimmbar oder bereits aus der Literatur bekannt. Für die Berechnung der Oberflächenenergie des Feststoffes gemäß Gleichung (52) muss somit die unbekannte Grenzflächenspannung γ_{sl} bestimmt werden. Verschiedene Modelle können angewendet werden, um den Zusammenhang der Grenzflächenspannung mit der

Oberflächenenergie des Feststoffes und der Oberflächenspannung einer Lösung zu beschreiben.

Fowkes [173, 174] stellte die Annahme auf, dass sich die Oberflächenenergie additiv, je nach Art der Wechselwirkungen, aus zwei verschiedenen Beträgen zusammensetzen (Gleichung (53)). Im Allgemeinen wird heutzutage zwischen den spezifischen polaren γ^p und den dispersen γ^d Kräften unterschieden.

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (53)$$

Fowkes verwendet die Näherung des geometrischen Mittels von Good und Girifalco [175], um die Grenzflächenspannung zu beschreiben. Owens und Wendt [176] lieferten eine Erweiterung seines Modells, indem sie die polaren Wechselwirkungen zur Bestimmung der Grenzflächenspannung berücksichtigen.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (54)$$

Hierbei sind γ_s^p und γ_l^p die polaren Anteile, während γ_s^d und γ_l^d die dispersen Anteile der Oberflächenenergie von Feststoff und Flüssigkeit darstellen.

Wu [177] erweiterte die zuvor genannten Modelle mit der Näherung des harmonischen Mittels und zeigte anhand von Polymeren, dass das Modell vor allem beim polaren Anteil der Oberflächenenergie verlässlichere Werte liefert (Gleichung (55)).

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} \quad (55)$$

Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit die Oberflächenenergie der Polymere nach dem Modell von Wu bestimmt.

Wasser und Diiodomethan werden typischerweise als Lösemittel zur Ermittlung der Oberflächenenergie verwendet [176, 177]. Durch die Bestimmung der Kontaktwinkel der unterschiedlichen Lösungen auf demselben Polymer kann auf die Oberflächenenergie des Polymers geschlossen werden.

In dieser Arbeit wurde der Kontaktwinkel über die Konturanalyse eines liegenden Tropfens optisch ermittelt (Abbildung 3-12). Zur Kontaktwinkelbestimmung wurde der Mobile Surface Analyzer der Firma Krüss (Hamburg, Deutschland) verwendet. Beim Mobile Surface Analyzer erfolgte die Dosierung der Lösemittel sowie die Vermessung des Kontaktwinkels automatisch. Das Tropfenvolumen betrug dabei 1 μL . Die Vermessung des Tropfens fand 10 s nach der Dosierung statt. Alle Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen durchgeführt. Für die Kontaktwinkelmessungen werden planare Oberflächen benötigt. Hierzu wurden die Rohpolymere bei 80 °C und 4.5 bar für 5 min (Minuten) zwischen zwei

glatten Platten gepresst (Labor Press P200S, Vogt, Berlin, Deutschland). Auf der Untersuchungsseite befand sich zwischen Platte und Polymer eine Folie, die zum Schutz der Probenoberfläche vor Kontamination diente.

3.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine thermische Analyse­methode, die sich zur Charakterisierung des Kristallisations- und Schmelzverhaltens sowie der Glasübergangstemperatur bei Elastomermaterialien eignet [178].

Die DSC-Messungen können dabei nach zwei verschiedenen Messprinzipien erfolgen. Es kann entweder die Wärmestrom-Differenzkalorimetrie oder die Leistungskompensations-Differenzkalorimetrie eingesetzt werden. Bei der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich Probe und Referenz (leerer Tiegel) gemeinsam in einem Ofen. Dabei werden beide auf einer wärmeleitenden Metallplatte platziert, die mit Temperatursensoren ausgestattet ist. Der schematische Aufbau einer Wärmestrom-DSC ist in Abbildung 3-13 zu sehen. Während eines Temperaturprogramms wird die Temperaturdifferenz ΔT zwischen der Probe und der Referenz gemessen, wobei diese proportional zum Wärmestrom ist [179]. Beim Erwärmen des Ofens fließt der gleiche Wärmestrom zur Probe und zur Referenz. Phasenübergänge, wie Schmelzen oder Kristallisieren, bringen das System aus dem Gleichgewicht, sodass es zu einer Änderung des Wärmestroms kommt, die sich in einer Temperaturänderung widerspiegelt.

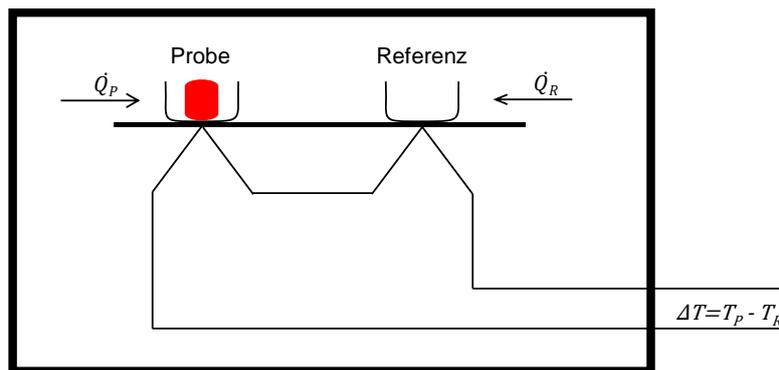


Abbildung 3-13: Messprinzip der Wärmestrom-Differenzkalorimetrie [178].

Bei der Leistungskompensation-Differenzkalorimetrie befinden sich Probe und Referenz in zwei separaten Öfen. Bei dieser Variante wird die Temperatur zwischen Probe und Referenz konstant gehalten. Umwandlungsprozesse in der Probe führen in gleichem Maße zur Änderung der Temperatur im Vergleich zur Referenz. Ein zweiter Regelkreis reduziert oder erhöht die Heizleistung in den Öfen, um die Temperaturdifferenz auszugleichen [179].

In Abbildung 3-14 ist eine schematische Darstellung eines Thermogramms für ein Elastomer zu sehen. Mit steigender Temperatur kommt es zum Übergang aus dem Glaszustand in die Elastomerphase (endotherm). Bei weiterem Anstieg der Temperatur kann es in manchen Elastomeren zur Kaltkristallisation (exotherm) kommen, auf die ein Schmelzvorgang (endotherm) folgt [180].

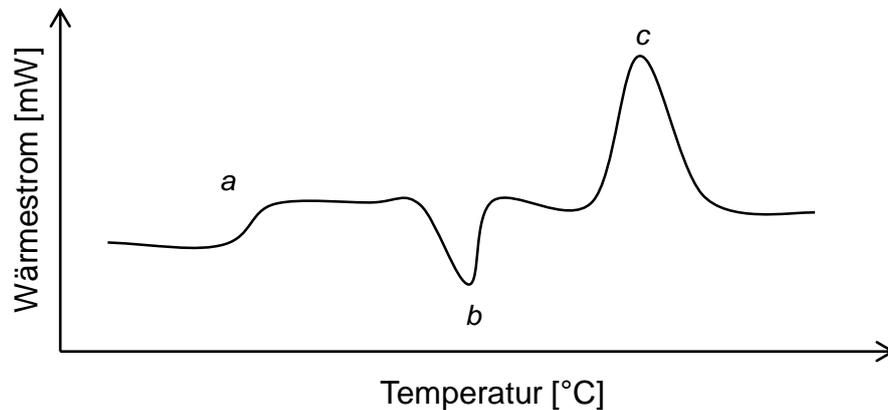


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung eines DSC-Thermogramms eines Elastomers. a) Glasübergang; b) Kaltkristallisation; c) Schmelzen [180].

Die Glasübergangstemperatur ist von verschiedenen Faktoren abhängig. So kann es zur Verschiebung der Glasübergangstemperatur aufgrund der Heizrate kommen. Deswegen sollten nur diejenigen Glasübergänge miteinander verglichen werden, die bei selber Heizrate bestimmt worden sind. Die Glasübergangstemperatur wird weiterhin durch materialspezifische Eigenschaften wie Molmasse [181], chemische Mikrostruktur [19, 182] und Morphologie [14, 19] beeinflusst.

Die Probe wird in der Regel einem Temperaturprogramm bestehend aus den Phasen Aufheizen, Kühlen und erneutem Aufheizen unterworfen. Das erste Aufheizen dient dem Beseitigen der thermischen Vorgeschichte. Beim Kühlen und erneutem Aufheizen kann aus den probenspezifischen Eigenschaften auf die Materialart geschlossen werden [178].

In dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur die Wärmestrom-DSC verwendet. Die Messungen erfolgten an der DSC1 von Mettler Toledo (Greifensee, Schweiz). Hierzu wurde ein Temperaturprogramm, bestehend aus den folgenden vier Schritten, gewählt:

1. Aufheizen von 30 °C auf 80 °C mit 20 K/min (Beseitigung der thermischen Vorgeschichte)
2. Abkühlen von 80 °C auf -150 °C mit 20 K/min
3. Halten bei -150 °C für 12 min (Anpassung der Probe an die Temperatur)
4. Aufheizen von -150 auf 70 °C mit 10 K/min

Während der Messung wurde Stickstoff als Spülgas verwendet.

3.5 Dynamisch-mechanische Analyse

Ein Bestandteil der Arbeit ist der Vergleich der nanomechanischen Eigenschaften mit den makroskopischen Daten. Mechanische Eigenschaften von viskoelastischen Materialien können mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse charakterisiert werden. Die Grundlagen dazu werden im Abschnitt 2.1.2 diskutiert. Aufgrund dessen soll hier nur auf die Durchführung der Experimente und die Auswertung der Ergebnisse eingegangen werden. Für die Vergleichbarkeit zum AFM ist eine Frequenz von 1 kHz nötig, da das AFM bei 1 kHz betrieben wird. Um die Nano- und Makromechanik gegenüberzustellen, wurden zwei verschiedene makroskopische DMA-Messungen durchgeführt. Zum einen wurde der Modul bei einer Frequenz von 1 kHz mit der DMA-STDA681e von Mettler Toledo (Greifensee, Schweiz) bestimmt. Im Folgenden wird diese makroskopische Methode als 1-kHz-DMA bezeichnet. Bei dieser hohen Frequenz wird das Messinstrument nahe seiner zulässigen Betriebsgrenze betrieben. Aufgrund dessen wurde zum anderen der Modul bei höheren Frequenzen durch Masterkurvenrekonstruktion ermittelt.

3.5.1 1-kHz-DMA

Bei der 1-kHz-DMA wird der Modul unter Scherbeanspruchung ermittelt. Im Gegensatz dazu wird beim AFM der Modul bei Kompressionsbelastung gemessen, sodass der Schubmodul G aus der 1-kHz-DMA entsprechend Gleichung (56) in ein Kompressionsmodul E umgerechnet werden muss.

$$E = 2G(\nu + 1) \quad (56)$$

Bei ν handelt es sich um das Poisson-Verhältnis. Dies ist ein Maß für die Volumenänderung eines Materials bei Deformation in Zugrichtung [183]. Bei Elastomeren handelt es sich um nicht-kompressible Materialien, sodass $\nu = 0.5$ gilt [146, 184].

Der Messaufbau ist in Abbildung 3-15 dargestellt. Zwei Probenstücke derselben Probe werden in einem Sandwich-Aufbau zwischen drei Stahlplatten gepresst. Die zwei äußeren Platten sind starr und dienen der Fixierung der Probenstücke. Die innere Platte oszilliert mit einer bestimmten Frequenz und erzeugt eine Scherung der Proben.

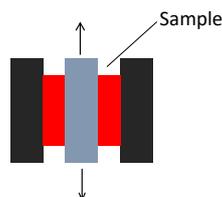


Abbildung 3-15: Schematische Darstellung des Sandwich-Aufbaus für eine DMA-Messung mit Scherbeanspruchung.

Aus aufgebrachter periodischer Kraft F und resultierender Verschiebung L wird die Steifigkeit S (N/m) der Probe ermittelt (Gleichung (57)). Unter Berücksichtigung des Geometriefaktors g (1/m) kann auf den Modul geschlossen werden [183]. Hierbei sind h_i die Höhen und r_i die Radien für zylindrische Geometrien.

$$|G^*| = S \cdot g = \frac{F}{L} \cdot g \quad (57)$$

$$g = \frac{h_1}{2\pi r_1^2} + \frac{h_2}{2\pi r_2^2} \quad (58)$$

Bei den ungefüllten und schwach gefüllten Blends erfolgten die Messungen bei konstanter Kraft von 0.1 N an zylindrischen Körpern mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 2 mm. Die hochgefüllten Systeme wurden dehnungskonstant gemessen. Diese Probenkörper besaßen einen Durchmesser von 6 mm und eine Höhe von 2 mm.

An hochgefüllten Proben wurden Konditionierungsexperimente durchgeführt, um das Füllstoffnetzwerk zu zerstören und damit den irreversiblen Anteil der Dehnungsabhängigkeit des Füllstoffnetzwerkes auf den Modul zu eliminieren. Die Experimente waren nötig, um die Vergleichbarkeit zwischen der nanomechanischen und den makroskopischen Messungen zu gewährleisten. Die Konditionierung wurde in Form eines Spannungs-Dehnungsversuchs an der Zugprüfmaschine ZwickiLine 2.5 der Firma Zwick-Roell (Ulm, Deutschland) durchgeführt. Es wurden 5 Belastungszyklen mit einer Dehnung von 0 bis 300 % durchgeführt. Im Anschluss an die Konditionierung wurden die belasteten Proben sofort der 1-kHz-DMA unterzogen, damit sich das Füllstoffnetzwerk nicht wiederaufbauen kann.

3.5.2 Masterkurvenrekonstruktion

Für eine weitere makroskopische DMA-Methode wurde das Zeit-Temperatur-Superpositions-Prinzip angewendet, um durch Masterkurvenrekonstruktion den Modul bei 1 kHz zu bestimmen (Abschnitt 2.1.2). Hierzu wurde der Modul im experimentell zugänglichen Bereich frequenzabhängig bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Die Messdaten der Frequenzdurchläufe bei den verschiedenen Temperaturen wurden mit Hilfe der WLF-Gleichung (Gleichung (8)) entlang der Frequenzachse verschoben und eine Masterkurve rekonstruiert (siehe Abbildung 2-5).

Die Messungen wurden am DMA-Eplexor 2000 N der Firma Netzsch-Gabo (Ahlden, Deutschland) unter Kompressionsbeanspruchung durchgeführt. Die Temperatur wurde von -65 °C bis 80 °C schrittweise um 5 Kelvin erhöht, wobei ein Frequenzbereich von 0.5 bis 50.5 Hz durchfahren wurde. Die Probe wurde bis zu einer maximalen Dehnung von 2 % belastet. Die rekonstruierten Masterkurven von Speicher- und Verlustmodul nach

Gleichung (8) wurden mittels eines hausinternen Algorithmus unter Verwendung des Cole-Cole-Prozesses gefittet [59, 185]. Aus den beiden erhaltenen Fitfunktionen wurde mit Gleichung (59) der komplexe Modul E^* bestimmt [183].

$$|E^*| = \sqrt{(E'{}^2 + E''{}^2)} \quad (59)$$

In Abbildung 3-16 ist ein Beispiel für die Masterkurven des Speicher- und Verlustmoduls aus den Messdaten sowie die dazugehörigen Fitfunktionen gezeigt. In dieser Arbeit wurden alle Masterkurven nach diesem Verfahren ausgewertet. Bei der Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 5 wurde der Betrag des komplexen Moduls, der nach dem oben beschriebenen Verfahren ermittelt wurde, in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen.

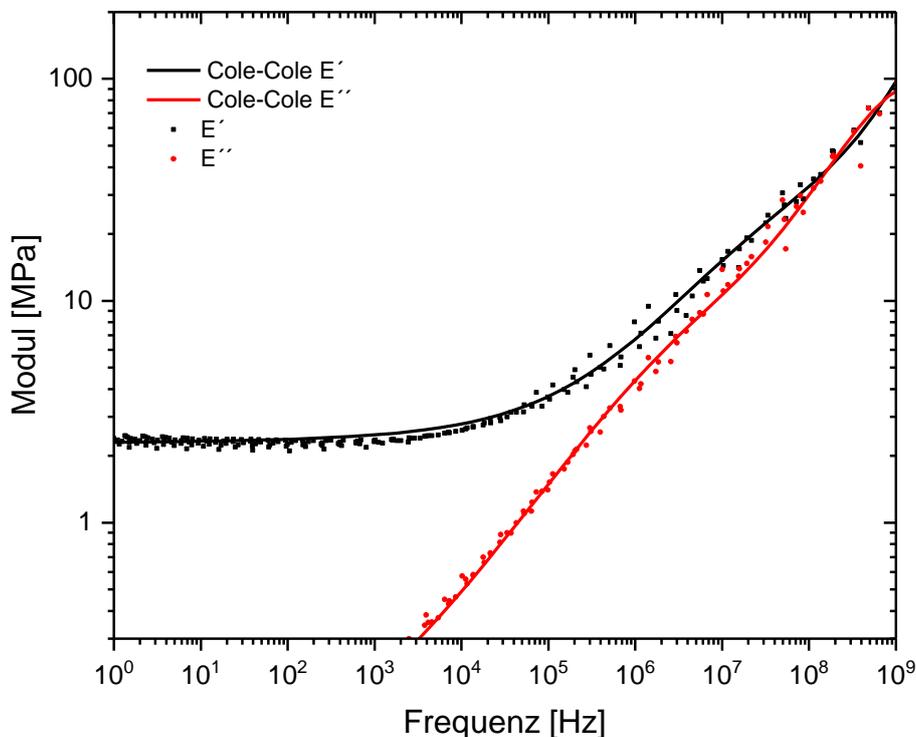


Abbildung 3-16: Beispiel der Masterkurvenrekonstruktion für Speicher- und Verlustmodul und den dazugehörigen Fitfunktionen nach Cole-Cole.

3.6 Bestimmung der Mooney-Viskosität

Die Rohpolymere werden im Hinblick auf die Mooney-Viskosität charakterisiert. Hierzu wird die Probe in einer temperierten flachen zylindrischen Kammer mit konstanter Drehgeschwindigkeit beansprucht. Während der Scherbeanspruchung wird das Drehmoment in Abhängigkeit der Zeit erfasst und anschließend in die Einheit Mooney Units (MU)

umgerechnet, wobei 8.3 Nm 100 MU entsprechen [58]. Nach ASTM D1646-17 wird die Mooney-Viskosität insbesondere mit einem großen Rotor L bei einer Temperatur von 100 °C, einer Vorwärmzeit von 1 Minute und einer Prüfzeit von 4 Minuten bestimmt [186]. Dieser Wert wird nach ASTM mit Bezug zu den Prüfbedingungen als ML1+4(100°C) berichtet.

Die Mooney-Viskosität wurde in dieser Arbeit mit dem Mooney Viskosimeter MV2000 der Firma Alpha Technologies gemessen (Hudson, USA).

3.7 Vulkametrie

Der Grad der Vernetzung einer Elastomermischung wird mit Hilfe der Vulkametrie ermittelt. Die Probe wird hierzu bei konstanter Temperatur geheizt und die Veränderung des Drehmoments bei oszillierender Verformung mit fortschreitender Zeit gemessen. Die zeitliche Änderung des Drehmoments gibt den Vernetzungsgrad wieder [58]. Ein Beispiel einer Vernetzungsisothermen ist in Abbildung 3-17 gezeigt.

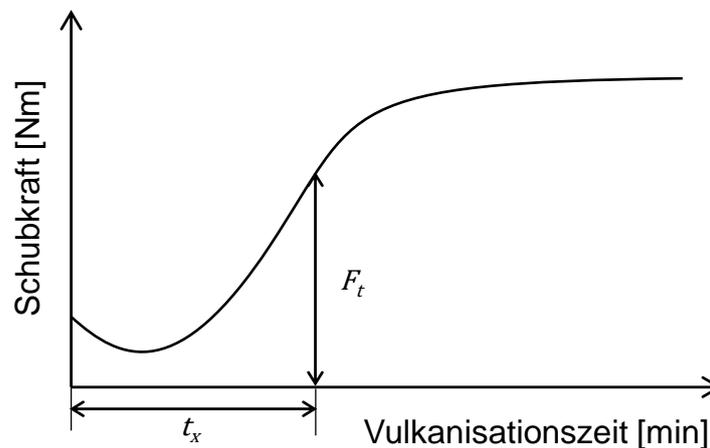


Abbildung 3-17: Schematische Darstellung einer Vernetzungsisothermen zur Bestimmung des Vernetzungsgrades [58].

Die Vernetzung startet verzögert nach einer gewissen Inkubationszeit, da zuerst die Probe aufgeheizt und der Schwefel-Beschleuniger-Komplex gebildet werden muss [58]. Nach dem Start der Reaktion steigt das Drehmoment mit der fortschreitenden Vernetzung der Polymerketten an und geht bei vollständiger Vernetzung in ein Plateau über. Bei einigen Materialien wird kein Plateau, sondern ein Maximum erreicht. Hier kommt es anschließend zum Abbau des Netzwerkes.

Die Vulkanisationszeit t_x wird aus dem Reaktionsumsatz x nach Gleichung (60) ermittelt. F_t ist das Drehmoment zum Zeitpunkt t_x . Bei F_a und F_∞ handelt es sich um das minimale und maximale Drehmoment.

$$\chi = \frac{F_t - F_a}{F_{\infty} - F_a} \quad (60)$$

Die Vulkameterkurven wurden am Vulkameter MDR2000 der Firma Alpha Technologies (Hudson, USA) bestimmt. Nach ASTM D5289-17 betrug die Schwingungsfrequenz 1.67 Hz bei einer Amplitude von 0.5° [187]. Die Heiztemperatur wurde isotherm bei 140 °C oder 160 °C gehalten.

4 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die Zusammensetzungen und die Herstellungsprozesse der analysierten Blends dargestellt. Des Weiteren wird auf die Probenpräparation für die mikroskopischen Analysen eingegangen.

4.1 Einflussgrößen in Elastomeren

Die mechanischen Eigenschaften von Elastormischungen werden durch verschiedene Einflussgrößen bestimmt. In diesem Abschnitt werden die Einflussgrößen und die Modellgruppen, an denen die Einflüsse untersucht werden, vorgestellt. Insbesondere wird der Einfluss der Blendmorphologie, der Füllstoffverteilung in Blends sowie der Einfluss von Verstärkerharz betrachtet.

4.1.1 Morphologie in ungefüllten Elastomerblends

Ein Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung der Morphologie von Elastomerblends. Das Ziel ist, verschiedene Einflüsse auf die resultierende Morphologie zu untersuchen. Im Fokus stehen sechs verschiedene Parameter. Davon sind vier chemischer und drei physikalischer Natur.

4.1.1.1 Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart auf die Blendmorphologie

Zum einen wird der Einfluss der verblendeten Polymerarten auf die Morphologie charakterisiert, wobei hier die für die Reifenindustrie typischen Gebrauchselastomere NR, SBR und BR betrachtet werden. Hierfür wurde NR jeweils mit einem Synthesekautschuk verblendet, sodass die Untersuchungen in die zwei Modellgruppen NR/SBR- und NR/BR-Blends unterteilt werden. Zum anderen wird der Einfluss der Verschnittverhältnisse überprüft. Hierzu wurden zwei verschiedene Blendzusammensetzungen mit einem Verhältnis der Kautschukkomponenten von 70/30 und 50/50 gewählt. Zusätzlich wird der Einfluss der Mikrostruktur durch Variation der Vinylanteile in den verwendeten Synthesekautschuken (SBR und BR) auf die Morphologie analysiert. Je nach Vinylkonzentration in den Synthesekautschuken wird zwischen Low-Vinyl-Kautschuken (LV) und High-Vinyl-Kautschuken (HV) unterschieden. Im Falle des BR wird aufgrund einer sehr geringen Vinylkonzentration neben der LV-BR- und der HV-BR-Variante ein dritter BR-Typ, der cis-BR, eingeführt. Tabelle 4-1 gibt einen Überblick über die verwendeten Kautschuke und deren charakteristische Eigenschaften.

Tabelle 4-1: Spezifische Eigenschaften der zur Charakterisierung der Morphologie verwendeten Kautschuke.

Eigenschaften	NR	LV-SBR	HV-SBR	OH-SBR	cis-BR	LV-BR	HV-BR
Vinylanteil [%] ¹	-	34.2	67.2	32.4	0.4	9.7	75.0
Styrenanteil [%] ¹	-	24.0	24.2	15.5	-	-	-
Endgruppen- funktionalisierung	-	-	-	OH/ Epoxid	-	OH/ Epoxid	-
T _g [°C] ¹	-70.0	-42.6	-17.9	-58.4	-107.0	-94.0	-29.0
Mooney- Viskosität [ML1+4 (100°C)]	96.2	55.8	68.0	65.0	48.7	56.9	72.6

¹ Angaben des Herstellers

Mit dem Ziel der Vergleichbarkeit besitzen alle Modellsysteme dieselbe Grundrezeptur. Sie weisen lediglich Unterschiede im Blendverhältnis der eingesetzten Elastomere auf. Zusätzlich werden reine Kautschuke als Referenzproben eingeführt. Die untersuchten Proben und deren im Folgenden verwendeten Bezeichnungen sind für die Modellgruppe der NR/SBR-Blends in der Tabelle 4-2 und für die Modellgruppe der NR/BR-Blends in der Tabelle 4-3 zusammengefasst.

Tabelle 4-2: Mischungszusammensetzung der Modellgruppe NR/SBR in phr (parts per hundred rubber).

Mischungsstufe	Bestandteile	NR100	LV-SBR100	HV-SBR100	NR70/LV-SBR30	NR50/LV-SBR50	NR70/HV-SBR30	NR50/HV-SBR50	NR70/OH-SBR30
1	NR	100	-	-	70	50	70	50	70
	LV-SBR	-	100	-	30	50	-	-	-
	HV-SBR	-	-	100	-	-	30	50	-
	OH-SBR	-	-	-	-	-	-	-	30
	6PPD ¹	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2
	Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1
2	TBBS ²	2	2	2	2	2	2	2	2
	Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2

¹ N-(1,3-Dimethylbutyl)-N-phenyl-p-phenylendiamin (Antioxidationsmittel)

² N-tert-Butyl-2-benzothiazyl-sulfenamid (Beschleuniger)

Tabelle 4-3: Mischungszusammensetzung der Modellgruppe NR/BR in phr.

Mischungsstufe	Bestandteile	NR100	cis-BR100	LV-BR100	HV-BR100	NR70/cis-BR30	NR50/cis-BR50	NR70/LV-BR30	NR50/LV-BR50	NR70/HV-BR30	NR50/HV-BR50
1	NR	100	-	-	-	70	50	70	50	70	50
	cis-BR	-	100	-	-	30	50	-	-	-	-
	LV-BR	-	-	100	-	-	-	30	50	-	-
	HV-BR	-	-	-	100	-	-	-	-	30	50
	6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	TBBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Die verschiedenen Elastomerblends und die reinen Elastomere, die als Referenzen dienen, wurden jeweils in einem Zwei-Stufen-Mischprozess hergestellt. In der ersten Mischungsstufe wurden alle Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems, bestehend aus Schwefel und Beschleuniger, zusammen homogenisiert. Anschließend wurde im zweiten Prozessschritt das Vulkanisationssystem zugegeben. Bei der Validierung wurden die ungefüllten Mischungen zur Vermeidung von Probenkontaminationen entweder vollständig auf der Walze gemischt (NR/BR-Modellgruppe) oder nur der zweite Prozessschritt auf der Walze ausgeführt (NR/SBR-Modellgruppe). Im letzteren Fall erfolgte der erste Schritt im Innenmischer der Firma Harburg-Freudenberger (Hamburg, Deutschland). Die Temperatur betrug 110 °C bei einer Rotorgeschwindigkeit von 50 rpm (Umdrehungen pro Minute). Anschließend wurden alle kontaminierten Stellen, die beim Herausnehmen der Mischung aus der Auffangkammer entstehen, entfernt und der zweite Prozessschritt auf der Walze ausgeführt. Die Walzentemperatur wurde bei 100 °C gehalten. Im Falle der ungefüllten Proben, bei denen die Charakterisierung der Blendmorphologie im Vordergrund steht, wurde zunächst keine einheitliche Mischzeit eingehalten, sondern vielmehr darauf geachtet, dass die Mischungen gut homogenisiert sind.

Der Einfluss des Mischprozesses auf die Blendmorphologie wird zu einem späteren Zeitpunkt charakterisiert (siehe Abschnitt 4.1.1.5). Eine Auswahl der auf diese Weise hergestellten Proben wird dabei Blends gegenübergestellt, die mit einem anderen Mischprozess hergestellt wurden.

4.1.1.2 Einfluss der Polymerfunktionalisierung auf die Blendmorphologie

Zusätzlich wird ein weiterer SBR-Typ eingeführt, der funktionelle Gruppen an einem Ende der Polymerketten aufweist. Die funktionellen Gruppen sollen die Dispersion des Silika-Füllstoffes im SBR fördern. Bei den funktionellen Gruppen handelt es sich um Hydroxyl-

oder Epoxidgruppen, wobei die Epoxidgruppen sich während des Mischprozesses öffnen und Hydroxylgruppen bilden. Dieser funktionalisierte SBR wird im Folgenden aufgrund der Hydroxylgruppen als OH-SBR bezeichnet. Am Beispiel dieses Kautschuks wird der Einfluss der Endgruppenfunktionalisierung (funktionelle Gruppen am Ende einer Polymerkette) auf die Morphologie im NR/OH-SBR-Blend überprüft und mit dem NR/LV-SBR-Blend verglichen. Die beide SBR-Typen zeichnen sich durch eine gleiche Vinylkonzentration aus (siehe Tabelle 4-1).

Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden Blends mit einer Zusammensetzung von 70 phr NR und 30 phr SBR im Innenmischer hergestellt. Dabei wurde die Grundrezeptur aus Tabelle 4-2 beibehalten. Die Herstellung erfolgte in einem Zwei-Stufen-Mischprozess bei einer Drehzahl von 50 rpm. Im ersten Schritt betrug die Temperatur 130 °C und die Mischzeit 3 min. Im zweiten Prozessschritt wurde die Temperatur auf 100 °C reduziert, um ein vorzeitiges Vulkanisieren zu vermeiden, wobei die Mischzeit in diesem Schritt 2.5 min betrug.

Der in Abschnitt 4.1.1.1 eingeführte LV-BR enthält wie der OH-SBR in gleicher Weise Hydroxyl- und Epoxidgruppen, die die Dispersion von Silika im BR fördern sollen. Der Einfluss der Funktionalisierung auf die Dispersion wird in Abschnitt 5.2 näher diskutiert. Die zugehörige Herstellung der Blends wird im Abschnitt 4.1.2 beschrieben.

4.1.1.3 Einfluss der Heiztemperatur

Weiterhin wird der Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie untersucht. Aufgrund praktischer Relevanz werden die beiden Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C betrachtet. Niedrigere Temperaturen sind aus ökonomischer Sicht ungünstig, da sie zu längeren Vulkanisationszeiten führen. Hohe Temperaturen reduzieren die Vulkanisationszeit, können jedoch die physikalischen Eigenschaften des Endprodukts negativ beeinflussen [188]. Die Vulkanisationszeit wurde für alle Mischungen so gewählt, dass ein Umsatz von 95 % (t_{95}) erreicht wird. Die t_{95} -Zeiten sind für die Modellgruppe der NR/SBR-Blends in Tabelle 4-4 und für die Modellgruppe der NR/BR-Blends in Tabelle 4-5 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Übersicht der t_{95} -Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe der NR/SBR-Blends bei zwei verschiedenen Temperaturen.

	NR100	LV-SBR100	HV-SBR100	NR70/LV-SBR30	NR50/LV-SBR50	NR70/HV-SBR30	NR50/HV-SBR50	NR70/OH-SBR30
Temperatur [°C]	Zeit [min]							
140	-	-	-	47.4	56.7	47.5	58.8	-
160	8.9	40.9	41.9	13.8	18.2	12.8	15.9	13.8

Tabelle 4-5: Übersicht der t₉₅-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe der NR/BR-Blends bei zwei verschiedenen Temperaturen.

	NR100	cis-BR100	LV-BR100	HV-BR100	NR70/cis-BR30	NR50/cis-BR50	NR70/LV-BR30	NR50/LV-BR50	NR70/HV-BR30	NR50/HV-BR50
Temperatur [°C]	Zeit [min]									
140	-	-	-	-	47.0	59.0	46.8	56.6	43.5	53.1
160	8.3	25.4	27.0	28.8	11.7	15.7	11.7	15.1	12.7	16.7

4.1.1.4 Einfluss der Heizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen

Neben dem Einfluss der Temperatur wird für die NR/SBR-Modellgruppe bei einem Verschnittverhältnis von 70/30 der Einfluss der Vulkanisationszeit auf die resultierende Morphologie untersucht. Um einen Alterungseffekt auf die Morphologie auszuschließen, wurden die Blendmischungen NR70/LV-SBR30 und NR70/HV-SBR30 mit der Grundrezeptur aus Tabelle 4-2 frisch angefertigt. Diese wurden vollständig im Innenmischer nach dem in Abschnitt 4.1.1.2 beschriebenen Zwei-Stufen-Mischprozess hergestellt. Die für diese Untersuchungen verwendeten Vulkanisationszeiten sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst.

4.1.1.5 Einfluss des Mischens

Des Weiteren wird der Einfluss des Mischprozesses auf die Morphologie charakterisiert. Im Vordergrund steht der Einfluss des eingesetzten Mixers. Beim Mischen kamen drei Prozessabfolgen zum Einsatz. Zum einen wurden die Blends vollständig im Innenmischer hergestellt. Dieser Herstellungsprozess wird im Folgenden als „Mischer“ bezeichnet. Zum anderen wurden die Blends in einer Mischer/Walzen-Kombination hergestellt, bei der der erste Homogenisierungsschritt im Innenmischer erfolgte und das Vulkanisationssystem nachfolgend auf der Walze eingearbeitet wurde. Ferner wurde die Blendmischung vollständig auf der Walze hergestellt. Dieser Herstellungsprozess wird als „Walze“ bezeichnet. In Tabelle 4-6 ist eine Übersicht der Herstellungsprozesse der charakterisierten Proben gegeben.

Tabelle 4-6: Überblick des Herstellungsprozesses der NR/SBR- und NR/BR-Blends zur Charakterisierung des Einflusses des Mixers auf die Blendmorphologie.

	NR70/SBR30- Blends (LV und HV)	NR70/SBR30- Blends (LV und HV)	NR70/BR30- Blends (LV und HV)	NR70/BR30- Blends (LV und HV)
1. Schritt	Mischer	Mischer	Walze	Mischer
2. Schritt	Walze	Mischer	Walze	Mischer
Parameter	Abschnitt 4.1.1.1	Abschnitt 4.1.2	Abschnitt 4.1.1.1	Abschnitt 4.1.2

Der Einfluss des Mischprozesses wird in dieser Arbeit qualitativ bewertet. Einerseits wurden im Falle des Walzen- und des Mischer/Walze-Herstellungsprozesses die Elastomermischungen so lange gemischt, bis diese als homogen befunden wurden. Bei diesen Proben wurde das Erreichen des Gleichgewichtszustandes der Domänengrößen angenommen. Andererseits wurden die NR/SBR- und NR/BR-Blends beim Mischer-Herstellungsprozess mit einer definierten Mischzeit hergestellt.

Die t₉₅-Vulkanisationszeiten bei einer Heiztemperatur von 160 °C sind für die Blends des Mischer/Walzen-Prozesses in Tabelle 4-4 und für die des Walzen-Prozesses in Tabelle 4-5 angegeben. Die Vulkanisationszeiten für die Blends, die nach dem Mischer-Prozess hergestellt wurden, sind für die NR/SBR-Modellgruppe in Tabelle 4-9 und für die NR/BR-Modellgruppe Tabelle 4-10 zusammengefasst.

4.1.2 Füllstoffe in Elastomerblends

Die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten Modellsysteme werden im ungefüllten Zustand bezüglich der Morphologie charakterisiert. Ein Teil dieser Modellsysteme wird verwendet, um jeweils die Füllstoffverteilung von Ruß oder Silika zu untersuchen. Für diese Art von Untersuchungen wurde ein Verschnittverhältnis von 70/30 aus NR und jeweils den Synthesekautschuken SBR oder BR gewählt. Die Füllstoffverteilung wurde dabei bei zwei verschiedenen Füllgraden (10 bzw. 25 phr) jeweils für die zwei verschiedenen Füllstoffarten Ruß und Silika charakterisiert. Die zur Untersuchung der Füllstoffverteilung bestimmten Proben sowie deren im Folgenden verwendeten Bezeichnungen sind für die NR/SBR-Modellgruppe in der Tabelle 4-7 und für die NR/BR-Modellgruppe in Tabelle 4-8 zusammengestellt.

Tabelle 4-7: Mischungszusammensetzung der gefüllten NR70/SBR30-Modellgruppe.

Mischungsstufe	Bestandteile	NR70/LV-SBR30					NR70/HV-SBR30					
		NR70/LV-SBR30	NR70/LV-SBR30_10CB	NR70/LV-SBR30_25CB	NR70/LV-SBR30_10Si	NR70/LV-SBR30_25Si	NR70/HV-SBR30	NR70/HV-SBR30_10CB	NR70/HV-SBR30_25CB	NR70/HV-SBR30_10Si	NR70/HV-SBR30_25Si	NR70/OH-SBR30_25Si
1	NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	LV-SBR	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-	-
	HV-SBR	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30	-
	OH-SBR	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30
	Ruß	-	10	25	-	-	-	10	25	-	-	-
	Silika	-	-	-	10	25	-	-	-	10	25	25
	6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	TESPD ¹	-	-	-	0.7	1.8	-	-	-	0.7	1.8	1.8
2	DPG ²	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	0.2	0.5	0.5
	TBBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Schwefel	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

¹ Bis-(Triethoxysilylpropyl)-disulfid

² Diphenylguanidin

Tabelle 4-8: Mischungszusammensetzung der gefüllten NR70/BR30-Modellgruppe.

Mischungsstufe	Bestandteile	NR70/cis-BR30					NR70/LV-BR30				
		NR70/cis-BR30	NR70/cis-BR30_10CB	NR70/cis-BR30_25CB	NR70/cis-BR30_10Si	NR70/cis-BR30_25Si	NR70/LV-BR30	NR70/LV-BR30_10CB	NR70/LV-BR30_25CB	NR70/LV-BR30_10Si	NR70/LV-BR30_25Si
1	NR	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	cis-BR	30	30	30	30	30	-	-	-	-	-
	LV-BR	-	-	-	-	-	30	30	30	30	30
	Ruß	-	10	25	-	-	-	10	25	-	-
	Silika	-	-	-	10	25	-	-	-	10	25
	6PPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Zinkoxid	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Stearinsäure	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	TESPD	-	-	-	0.7	1.8	-	-	-	0.7	1.8
	2	DPG	-	-	-	0.2	0.5	-	-	-	0.2
TBBS		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Schwefel		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

Die gefüllten und die ungefüllten Elastomerblends (Referenzen) wurden in einem Zwei-Stufen-Mischprozess hergestellt. Im ersten Schritt wurden zuerst alle Bestandteile mit Ausnahme des Vulkanisationssystems miteinander vermischt und im zweiten Schritt das

Schwefel/Beschleuniger-System zugegeben. Die gefüllten Modellgruppen wurden vollständig im Innenmischer der Firma Harburg-Freudenberger (Hamburg, Deutschland) hergestellt, wobei die Mischzeit der ersten Stufe für die Ruß-Mischungen 3 min und für die Silika-Mischungen 6 min betrug. Die Drehzahl lag zwischen 30 und 40 rpm. Die Temperatur wurde für die Ruß-Mischungen bei 130 °C und für Silika-Mischungen bei 150 °C gehalten. Der zweite Prozessschritt wurde für beide Füllstoffarten bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt, wobei die Mischzeit für beide 2.5 min war. Die ungefüllten Blends wurden mit den gleichen Parametern wie die Ruß-Mischungen gemischt. Tabelle 4-9 und Tabelle 4-10 geben die zur jeweiligen Modellgruppe dazugehörigen Vulkanisationszeiten wieder.

Tabelle 4-9: Übersicht der t₉₅-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe NR/SBR im gefüllten Zustand bei einer Heiztemperatur von 160 °C.

	NR70/LV-SBR30	NR70/LV-SBR30_10CB	NR70/LV-SBR30_25CB	NR70/LV-SBR30_10Si	NR70/LV-SBR30_25Si	NR70/HV-SBR30	NR70/HV-SBR30_10CB	NR70/HV-SBR30_25CB	NR70/HV-SBR30_10Si	NR70/HV-SBR30_25Si	NR70/OH-SBR30_25Si
Zeit [min]	13.5	8.7	7.7	13.9	12.7	12.8	8.5	7.7	14.1	12.4	12.1

Tabelle 4-10: Übersicht der t₉₅-Vulkanisationszeiten für die Modellgruppe NR/BR im gefüllten Zustand bei einer Heiztemperatur von 160 °C.

	NR70/cis-BR30	NR70/cis-BR30_10CB	NR70/cis-BR30_25CB	NR70/cis-BR30_10Si	NR70/cis-BR30_25Si	NR70/LV-BR30	NR70/LV-BR30_10CB	NR70/LV-BR30_25CB	NR70/LV-BR30_10Si	NR70/LV-BR30_25Si
Zeit [min]	9.8	7.5	6.4	10.1	10.6	10.5	7.8	6.9	12.1	11.3

4.1.3 Verstärkerharz in Elastomeren

Der Einfluss des Harzes auf die Morphologie und die Verteilung des Rußes sowie auf die mechanischen Eigenschaften wurde in Isopren-Kautschuk (IR) überprüft. Bei IR handelt es sich um einen synthetisch hergestellten Kautschuk, der wie NR aus Isopren-Monomereinheiten besteht. Bei dieser Untersuchung wurde IR statt NR eingesetzt, um den Einfluss der natürlichen Bestandteile wie Proteinen im NR auszuschließen. Es wurden zwei verschiedene Füllstoffkonzentrationen an Ruß (20 und 60 phr) gewählt. Die zwei unterschiedlich gefüllten Systeme wurden bei drei verschiedenen Harzkonzentrationen

untersucht. In Tabelle 4-11 ist ein Überblick der analysierten Proben gegeben. Die zugehörigen Vulkanisationszeiten der Proben sind in Tabelle 4-12 zusammengefasst. Die Ruß/Harz-Modellgruppe wurde im Innenmischer hergestellt. Zunächst wurden alle Bestandteile homogenisiert. Die Mischzeit betrug im ersten Schritt 9 min bei einer Temperatur von 140 °C und einer Drehzahl von ca. 50 rpm. Im weiteren Schritt wurde das Vernetzungssystem bei einer Temperatur von 100 °C zugegeben und für weitere 3 min homogenisiert.

Tabelle 4-11: Mischungszusammensetzung der Ruß/Harz-Modellgruppe in phr.

Mischungsstufe	Bestandteile	20CB_0Harz	20CB_1.4Harz	20CB_9.2Harz	60CB_0Harz	60CB_1.4Harz	60CB_9.2Harz
1	IR	100	100	100	100	100	100
	Ruß	20	20	20	60	60	60
	Zinkoxid	6	6	6	6	6	6
	Stearinsäure	1	1	1	1	1	1
	TDAE ¹	3	3	3	3	3	3
	6PPD	2	2	2	2	2	2
	TMQ ²	1	1	1	1	1	1
	Resorcin	0	0.7	4.6	0	0.7	4.6
2	HMMM ³	0	0.7	4.6	0	0.7	4.6
	DCBS ⁴	1	1	1	1	1	1
	Schwefel	6	6	6	6	6	6

¹ Treated Distillate Aromatic Extract

² 2,2,4-Trimethyl-1,2-dihydroquinolin

³ Hexamethoxymethylmelamin

⁴ *N,N*-Dicyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid

Tabelle 4-12: Übersicht der t₉₅-Vulkanisationszeiten für die Ruß/Harz-Modellgruppe bei einer Heiztemperatur von 160 °C.

	20CB_0Harz	20CB_1.4Harz	20CB_9.2Harz	60CB_0Harz	60CB_1.4Harz	60CB_9.2Harz
Zeit [min]	10.7	12.2	9.9	8.3	10.6	10.3

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Cryo-Ultramikrotomie

Die Cryo-Ultramikrotomie wurde in dieser Arbeit sowohl bei der Probenpräparation für die AFM- als auch für die TEM-Untersuchungen eingesetzt. Hierzu wurde das Cryo-Ultramikrotom EM FC6 von Leica (Wetzlar, Deutschland) verwendet. Zum Schneiden der

Proben wurden Diamantmesser der Firma Diatome (Nidau, Schweiz) eingesetzt. Elastomermaterialien müssen beim Schneiden hart sein. Dies wurde durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff unterhalb deren Glas temperatur erreicht. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden ca. 30 K unterhalb ihrer jeweiligen Glas temperatur geschnitten. Die Schnittgeschwindigkeit betrug dabei 0.2 mm/s. Als Auffanglösung für die Dünnschnitte wurde ein 50/50 Gemisch aus destilliertem Wasser und Dimethylsulfoxid eingesetzt. Aufgrund der Oberflächenspannung des Gemisches bleibt der Schnitt auf der Oberfläche liegen und kann später von der Oberfläche abgetragen werden.

Mit Hilfe des Ultramikrotoms wurden für die TEM-Untersuchungen dünne Proben mit einer Dicke von ca. 60 nm hergestellt.

Für die AFM-Untersuchungen wurden nicht die mittels Cryo-Ultramikrotomie gewonnenen Dünnschnitte verwendet, sondern die verbleibenden Reststücke. Diese hatten eine planare Oberfläche und den Vorteil, dass die Probenstücke eine ausreichende Dicke aufwiesen. Damit werden die Ergebnisse nicht durch das Trägersubstrat beeinflusst. Die Proben wurden zuvor über Nacht in Aceton extrahiert, um Ausblühungen von Schwefel und weiteren Bestandteilen an der Oberfläche zu vermeiden. Hiervon ausgenommen waren die unvernetzten und nur schwach vernetzten Proben, bei denen der Einfluss der Heizzeit auf die Blendmorphologie charakterisiert wurde. Bei diesen Proben würde das Extrahieren zum Aufquellen und damit zur Beeinflussung der Morphologie führen.

4.2.2 Styren-Quellung

Um den Einfluss des Harzes auf Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen zu untersuchen, müssen bei hochgefüllten Mischungen zunächst Quellversuche in Styren durchgeführt werden, damit die Morphologie der Füllstoffe im TEM besser sichtbar wird. Auf diese Weise wird das dichte Netzwerk der Füllstoffe geweitet und die einzelnen Aggregate besser erkennbar.

Die Quellversuche wurden in Anlehnung an die Vorschrift von Sarkawi et al. [189] durchgeführt. Die Elastormischungen wurden für die Quellversuche in Streifen geschnitten und über Nacht in einer Soxhlet-Apparatur in Aceton extrahiert. Das Extrahieren diente dem Entfernen von nicht gebundenen Additiven. Nach der Extraktion wurden die Streifen 2 Stunden im Trockenschrank bei 70 °C getrocknet. Im Anschluss wurden die Proben in eine Styrenlösung zum Quellen gegeben. Die Quelllösung wurde aus 50 g Styren, 2 Gew.% Dibutylsebacat (DBS) und 2 Gew.% Benzoylperoxid angesetzt und für 15 min bei Raumtemperatur dispergiert. Das DBS diente dabei als Weichmacher und Benzoylperoxid als Radikalstarter. Die Elastormischungen wurden bis zum Gleichgewicht gequollen. Nach der Quellung wurde die Probe in ein Eppendorf-Gefäß gegeben, mit der Quelllösung aufgefüllt und für 16 Stunden bei 70 °C sowie weitere 4 Stunden bei

90 °C im Trockenschrank polymerisiert. Bei abgeschlossener Polymerisation ist die Quelllösung vollständig ausgehärtet und der Quellgrad der Elastomermischung eingefroren. Die Proben wurden anschließend aus der Polystyrenmatrix befreit und am Ultramikrotom präpariert (Abschnitt 4.2.1).

5 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse der Charakterisierung von Elastomermaterialien im Hinblick auf die Nanostruktur und die Nanomechanik vorgestellt. Im Vordergrund steht die Analyse der Blendmorphologie, der Füllstoffverteilung und Füllstoffmorphologie sowie der mechanischen Eigenschaften. Den Schwerpunkt bilden hierbei die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen von Elastomerblends unter Verwendung des neuen PF-QNM-Modus. Die Ergebnisse werden anhand verschiedener Beispiele mit Hilfe des TEMs gestützt. Die nanomechanische AFM-Analyse der verschiedenen Modellgruppen wird makroskopischen Methoden gegenübergestellt.

5.1 Morphologie in ungefüllten Elastomerblends

In diesem Abschnitt werden verschiedene chemische und physikalische Einflüsse auf die Blendmorphologie in Elastomermaterialien vorgestellt und diskutiert.

5.1.1 Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart auf die Blendmorphologie

Zunächst erfolgte eine Validierung des AFMs im PF-QNM-Modus. Hierfür wurde die Abhängigkeit der Morphologie in Elastomerblends anhand von Faktoren charakterisiert, die bereits aus der Literatur bekannt sind. Dazu zählen der Einfluss des Verschnittverhältnisses, der Polymerart und der Vinylkonzentration. Die Untersuchung der drei Faktoren ist in Abschnitt 5.1.1.1 dargestellt.

Ferner wurde ein neuer Ansatz gewählt, um den Einfluss der Mikrostruktur der Elastomere auf die Blendmorphologie zu erklären. Hierzu wurden die Oberflächenenergien der Kautschuke ermittelt, um aus diesen das morphologische Verhalten der Blends abzuleiten (Abschnitt 5.1.1.2).

An einigen Beispielen wurden schließlich quantitative nanomechanische Analysen durchgeführt, um die Auswirkung der oben genannten Einflussfaktoren auf die Nanomechanik zu bestimmen (Abschnitt 5.1.1.3).

5.1.1.1 Gegenüberstellung der Morphologien in NR/SBR- und NR/BR-Blends

Für das NR/LV-SBR-Blendsystem ist der Einfluss des Verschnittverhältnisses auf die resultierende Blendmorphologie in Abbildung 5-1 gezeigt. Die dargestellten Bildausschnitte haben eine Größe von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Bei einem Verschnittverhältnis von 70/30 ist eine Domänen/Matrix-Struktur zu erkennen, in der die SBR-Phase Domänen in der NR-Matrix ausbildet. Die SBR-Domänen sind sphärisch oder haben eine verzerrte Form. Die

Größenverteilung ist wie die Struktur der Domänen heterogen, da sowohl kleine als auch große Domänen zu finden sind. Bei einer Zusammensetzung von 50/50 aus NR und SBR ist eine co-kontinuierliche Blendmorphologie zu beobachten. Beide Phasen bilden ein interpenetrierendes Netzwerk aus. Dieses morphologische Verhalten ist konsistent zur Literatur [92]. Da in Abhängigkeit des Verschnittverhältnisses dieselben Morphologien erhalten werden, ist dies die erste Bestätigung, dass das AFM im PF-QNM-Modus sich zur Charakterisierung von Blendmorphologien eignet. Aus den Topographiebildern geht hervor, dass die SBR-Domänen aus der NR-Matrix herausragen. Das topographische Verhalten ist auf unterschiedliche Spannungen im Blend zurückzuführen, die sich während des Misch- und Heizprozesses aufbauen. Das Schneiden der Mischung ermöglicht die Freisetzung der Spannung und führt zur Expansion und Kontraktion der Phasen in der Mischung, die zu der resultierenden Topographie führen [190].

Die AFM-Ergebnisse werden TEM-Untersuchungen (gleicher Maßstab) in Abbildung 5-1 gegenübergestellt. Es ist dasselbe morphologische Verhalten zu erkennen. Die Domänengröße der SBR-Phase in der NR-Matrix ist ähnlich zu den AFM-Ergebnissen. Der topographische Charakter der AFM-Bilder mit der höher gelegenen SBR-Phase zur Matrix spiegelt sich in den TEM-Bildern ebenfalls wieder. In nicht kontrastierten Elastomerblends wird der Massendickenkontrast zwischen zwei verschiedenen Elastomerphasen hauptsächlich durch Variation der lokalen Dicke erreicht und weniger durch die Dichten, da Letztere relativ ähnlich sind [170]. Dickere Bereiche erscheinen in den TEM-Bildern dunkler. Bei den untersuchten Blends ist SBR die dunklere Phase und somit lokal dicker als die NR-Phase. Die Tatsache, dass das gleiche morphologische und topographische Verhalten mit dem AFM und dem TEM nachgewiesen wird, ist ein weiterer Hinweis für die Eignung des AFMs zur Charakterisierung der Morphologie in Elastomerblends.

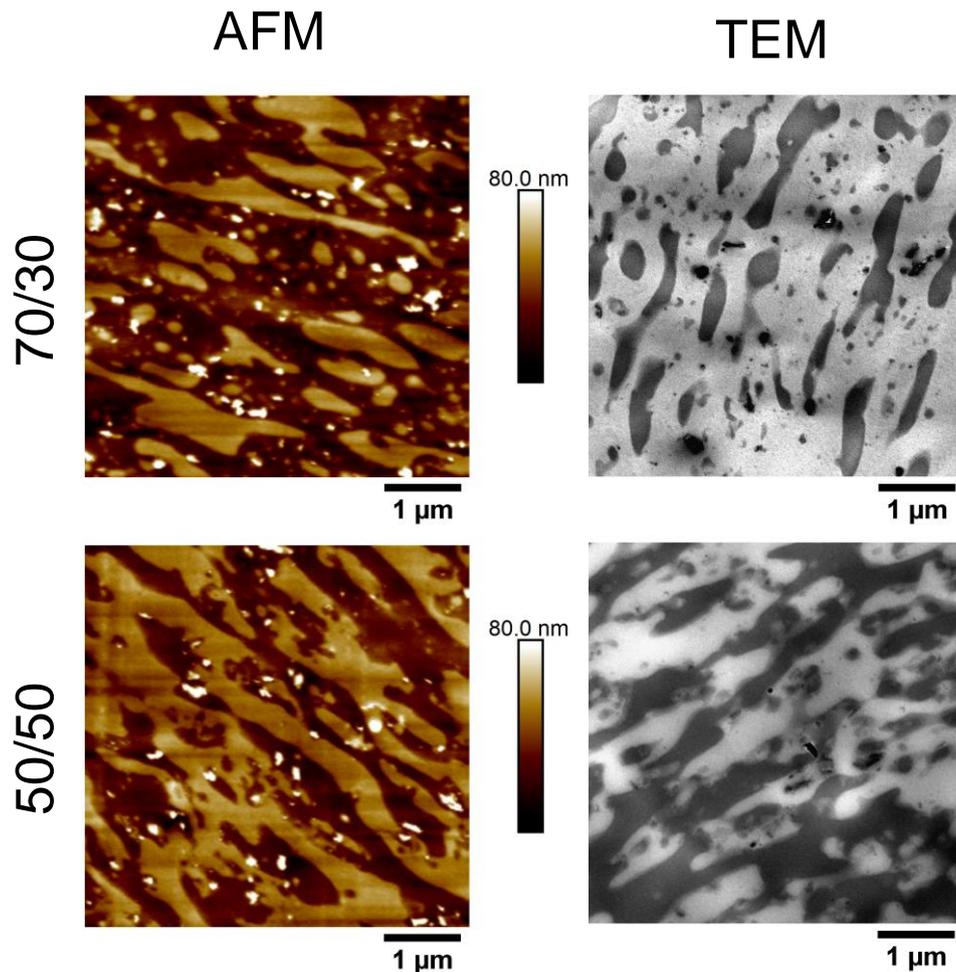


Abbildung 5-1: Blendmorphologie der NR/LV-SBR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/LV-SBR30-Blend (oben), NR50/LV-SBR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).

Das NR/HV-SBR-Blendsystem wurde in gleicher Weise mit AFM- und TEM-Untersuchungen im Hinblick auf die Morphologie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-2 zusammengefasst. Es zeigt sich das gleiche morphologische Verhalten wie bei den NR/LV-SBR-Blends. Bei einer Zusammensetzung von 70/30 stellt sich eine Domänen/Matrix-Struktur ein, wobei HV-SBR die Domänen ausbildet. Die Blendmorphologie geht in eine co-kontinuierliche Struktur über, wenn der SBR-Anteil in der Blendzusammensetzung erhöht wird. Auch in diesem Fall ragen die HV-SBR-Domänen, wie das LV-SBR, aus der NR-Matrix heraus. Eine Übereinstimmung zwischen den AFM- und TEM-Ergebnissen wird gleichfalls für das NR/HV-SBR-System nachgewiesen.

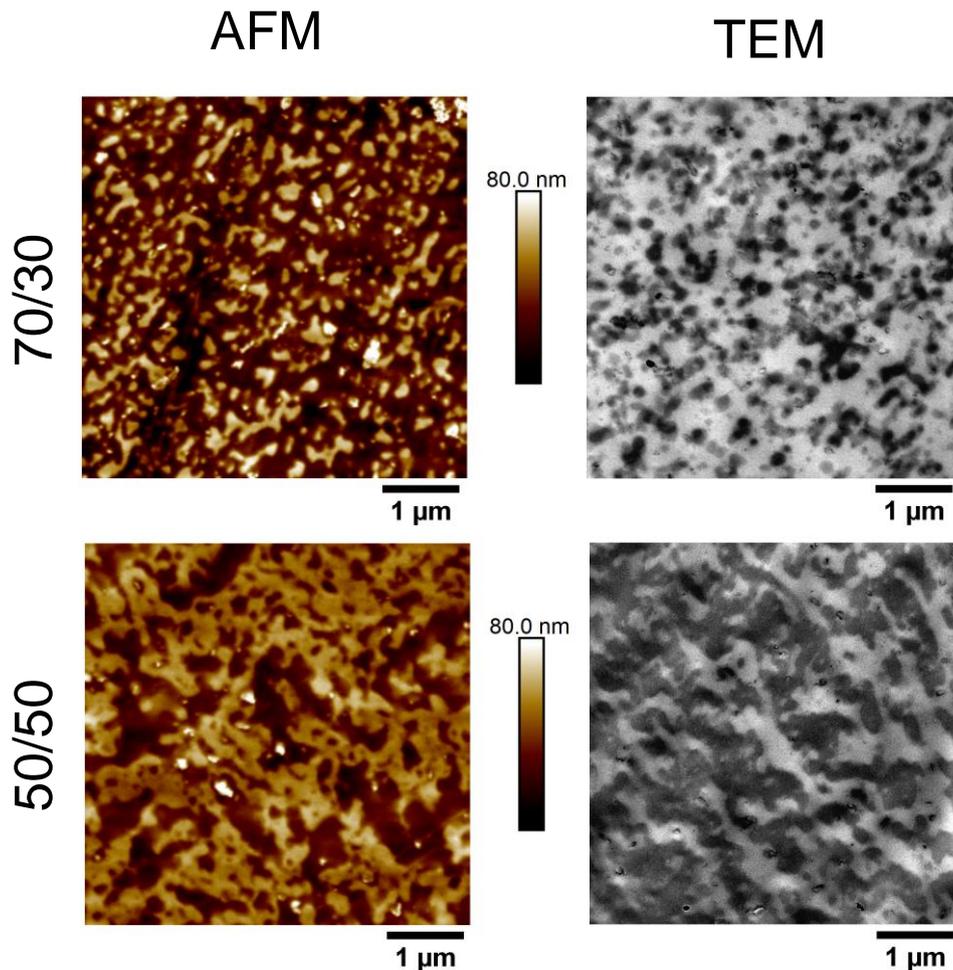


Abbildung 5-2: Blendmorphologie der NR/HV-SBR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/HV-SBR30-Blend (oben), NR50/HV-SBR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).

Ein Vergleich der Abbildung 5-1 mit Abbildung 5-2 ermöglicht es, den Einfluss der chemischen Mikrostruktur der beiden SBR-Phasen auf die resultierende Morphologie im NR/SBR-Blend zu charakterisieren. Beide Blendsysteme weisen bei einem Verschnittverhältnis von 70/30 eine Domänen/Matrix-Struktur auf. Dennoch ist die resultierende Morphologie in den beiden Blends unterschiedlich. Die HV-SBR-Domänen im NR/SBR-Blend sind deutlich kleiner im Vergleich zu den LV-SBR-Domänen. Die Domänen des HV-SBR weisen eine Größe von ca. 1 µm auf, während sich die Größe der LV-SBR-Domänen über mehrere Mikrometer erstrecken kann. Auch bei den 50/50-Blends sind Unterschiede in der Morphologie zu erkennen. Der NR/HV-SBR-Blend besitzt ein feineres, interpenetrierendes Netzwerk im Vergleich zum NR/LV-SBR-Blend.

Die AFM- und TEM-Ergebnisse demonstrieren, dass die Vinylkonzentration im SBR Einfluss auf die resultierende Blendmorphologie hat. Die Unterschiede in der Domänengröße sowie die Ausbildung eines feineren Netzwerkes im NR/HV-SBR-Blend spiegeln eine bessere Mischbarkeit des HV-SBR im NR wieder. Somit zeigt sich, dass über die

chemische Mikrostruktur des SBRs die Mischbarkeit von NR/SBR-Blends beeinflusst werden kann. Die AFM-Ergebnisse bezüglich der besseren Mischbarkeit von NR mit HV-SBR stimmen nicht nur mit den eigenen TEM-Untersuchungen, sondern auch mit der Literatur überein [21, 44].

Zum Abschluss wurde mit Hilfe von DSC-Messungen das Glasübergangsverhalten der NR/LV-SBR- und NR/HV-SBR-Blends charakterisiert. Auf diese Weise sollen die AFM-Ergebnisse, die eine unterschiedliche Mischbarkeit von LV-SBR oder HV-SBR mit NR zeigen, mit einer weiteren Standardmethode überprüft werden. Die DSC wird häufig in der Literatur verwendet, um Mischbarkeit in Blends zu charakterisieren [12, 13, 17, 191], da die Glasübergangstemperatur von Elastomerblends von der Morphologie bestimmt wird [13]. Die Polymerketten durchdringen einander und beeinflussen sich in ihrer Dynamik. Deshalb ist mit steigender Mischbarkeit eine Verschiebung der Glasübergangstemperaturen zueinander und damit weg von der eigentlichen Glasübergangstemperatur des reinen Elastomers zu beobachten. Bei einem vollständig mischbaren Blend ist nur noch ein Glasübergang zu vorhanden.

Aufgrund der oben genannten Gründe werden für den NR/HV-SBR-Blend stärkere Verschiebungen der Glasübergangstemperaturen im Vergleich zum NR/LV-SBR-Blend erwartet. Abbildung 5-3 zeigt die Ergebnisse der DSC-Messungen. Zur besseren Differenzierung des Glasübergangs in den Blends und deren reinen Elastomeren, die als Referenzen dienen, wurde die erste Ableitung des Wärmestroms in Anlehnung an Hourston et al. [13] gebildet.

Die reine NR-Mischung besitzt mit ca. -60 °C den niedrigsten T_g -Wert. Das LV-SBR und HV-SBR haben einen Glasübergang bei höheren Temperaturen und zeigen jeweils einen T_g -Wert von -40 °C und -12 °C . Beim reinen NR und LV-SBR sind zusätzlich Minima zu erkennen, die auf Enthalpielaxation zurückzuführen sind [17, 192, 193], weil es in der isothermen Phase der DSC-Messung zu Umlagerungsprozessen in stabilere Zustände kommen kann [194]. In den Blends korrelieren die Peak-Höhen mit dem verwendeten Verschnittverhältnis. Außerdem treten die jeweiligen Maxima im gleichen Temperaturbereich wie bei deren reinen Komponenten auf. Dies ist ein Hinweis auf nicht-mischbare Elastomerblends. Dennoch deuten die Ergebnisse auf eine bessere Mischbarkeit im NR/HV-SBR-Blend hin. Bei beiden Verschnittverhältnissen verschiebt sich der NR-Peak geringfügig zu höheren Temperaturen. Die NR-Phase wird infolge der Anwesenheit von HV-SBR und die Wechselwirkungen miteinander in der Mobilität der Ketten beeinflusst. Für den NR/LV-SBR-Blend ist so eine Verschiebung nicht zu beobachten. Dies zeigt, dass es zu keiner starken Interaktion zwischen dem NR und dem LV-SBR im Blend kommt, sodass jede Elastomerphase für sich unabhängig voneinander vorliegt. Zusätzlich ist eine Verbreiterung des HV-SBR-Peaks mit relativ flacher Schulter zum NR zu erkennen. Beim

NR70/HV-SBR30-Blend ist insgesamt der HV-SBR-Peak nur noch schwach zu erkennen. Dies sind weitere Hinweise auf eine bessere Mischbarkeit des HV-SBR im NR.

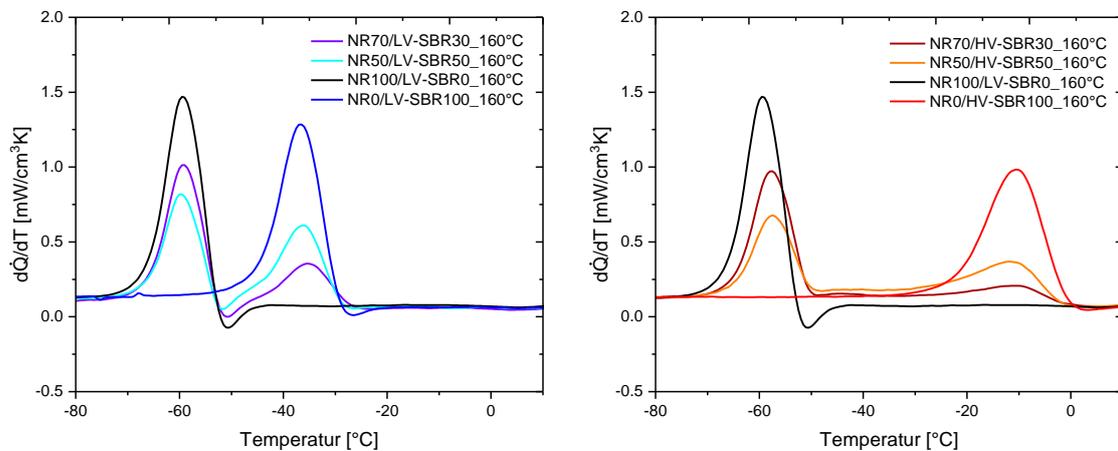


Abbildung 5-3: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/LV-SBR (links) und NR/HV-SBR (rechts).

Mit Hilfe der DSC-Messungen wird eine bessere Mischbarkeit des NR mit HV-SBR als mit LV-SBR nachgewiesen, sodass die AFM- und TEM-Analysen bestätigt werden. Die Bestimmung der Mischbarkeit mit dem AFM oder dem TEM ist direkt durch die Charakterisierung der Morphologie möglich, während bei den DCS-Messungen nur indirekt auf die Mischbarkeit und Morphologie geschlossen werden kann.

Um den Einfluss der Polymerart auf die Morphologie zu untersuchen, wurde Letztere in NR/BR-Blends charakterisiert. Die Untersuchungen wurden hierbei unter denselben Aspekten wie bei den NR/SBR-Blends durchgeführt. D.h. es wurde zum einen der Einfluss des Verschnittverhältnisses im Blend und zum anderen der Einfluss der Vinylkonzentration im BR untersucht. Bei dieser Modellgruppe wurden drei verschiedene BRs verwendet, die sich in der Vinylkonzentration unterscheiden (siehe Tabelle 4-1). Der cis-BR und der LV-BR haben jeweils relativ niedrige Vinylkonzentrationen von 0.4 % und 9.7 %. Im Gegensatz dazu besitzt der HV-BR mit ca. 75 % einen relativ hohen Vinylanteil.

Abbildung 5-4 zeigt die AFM- und TEM-Ergebnisse für das NR/cis-BR-Blendsystem für die Verschnittverhältnisse 70/30 und 50/50. Für die Vergleichbarkeit wurde eine Abbildungsfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ beibehalten. Bei dem 70/30-Blend ist eine Domänen/Matrix-Struktur erkennbar. Der BR, der als Unterschusskomponente vorliegt, bildet die Domänen in der NR-Matrix aus. Die Morphologie wird co-kontinuierlich, wenn das Verschnittverhältnis zu 50/50 verändert wird. Beim 70/30-Blend ist eine heterogene Größenverteilung der Domänen zu beobachten. Es sind viele kleine und sphärische Domänen vorhanden. Zusätzlich finden sich auch große verformte Domänen, die auf eine unzureichende Mischbarkeit hindeuten. Beim 50/50-Blend ist ein ähnliches Verhalten festzustellen. Das

interpenetrierende Netzwerk weist großflächige Bereiche einer Phase auf, die über feine Ketten verbunden sind. Die Beobachtungen wurden mit TEM-Untersuchungen überprüft und bestätigt. Die BR-Phase bildet, wie auch schon die SBR-Phase, lokal dickere Bereiche im Vergleich zum NR aus.

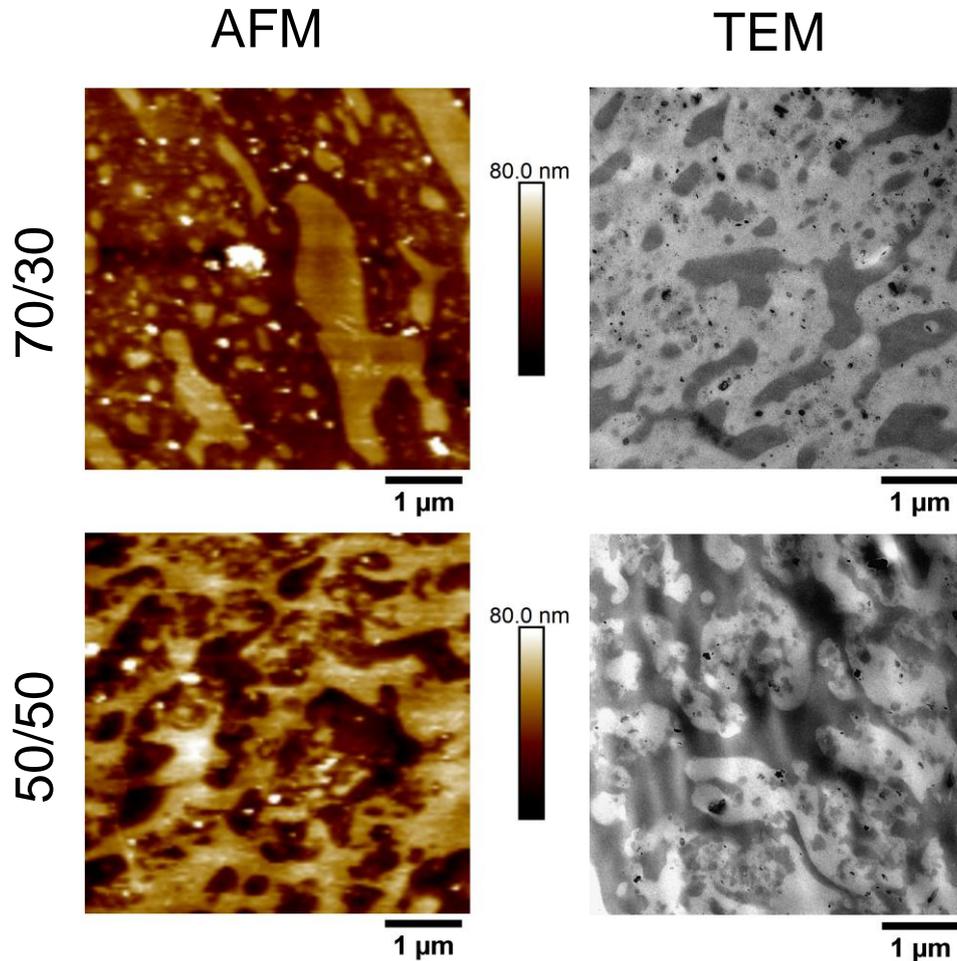


Abbildung 5-4: Blendmorphologie der NR/cis-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/cis-BR30-Blend (oben), NR50/cis-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).

In Abbildung 5-5 sind die AFM- und TEM-Ergebnisse für das NR/LV-BR-System bezüglich der Blendmorphologie zusammengefasst. In diesem Blendsystem treten gleichfalls die zwei verschiedenen Morphologien auf. D.h. eine Domänen/Matrix-Struktur beim 70/30-Blend und eine co-kontinuierliche Morphologie für einen 50/50-Blend. Im Blend bildet LV-BR die Domänen in der NR-Matrix aus. Die LV-BR-Domänen weisen ebenfalls eine heterogene Größenverteilung auf. Es sind viele kleine sphärische Domänen vorhanden. Vereinzelt sind auch große verformte Domänen zu finden. Bei einer co-kontinuierlichen Morphologie stellt sich eine gleichmäßige Größenverteilung der Netzwerkketten ein. Es zeigt sich damit erneut, dass über das Verschnittverhältnis gezielt unterschiedliche Morphologien eingestellt werden können.

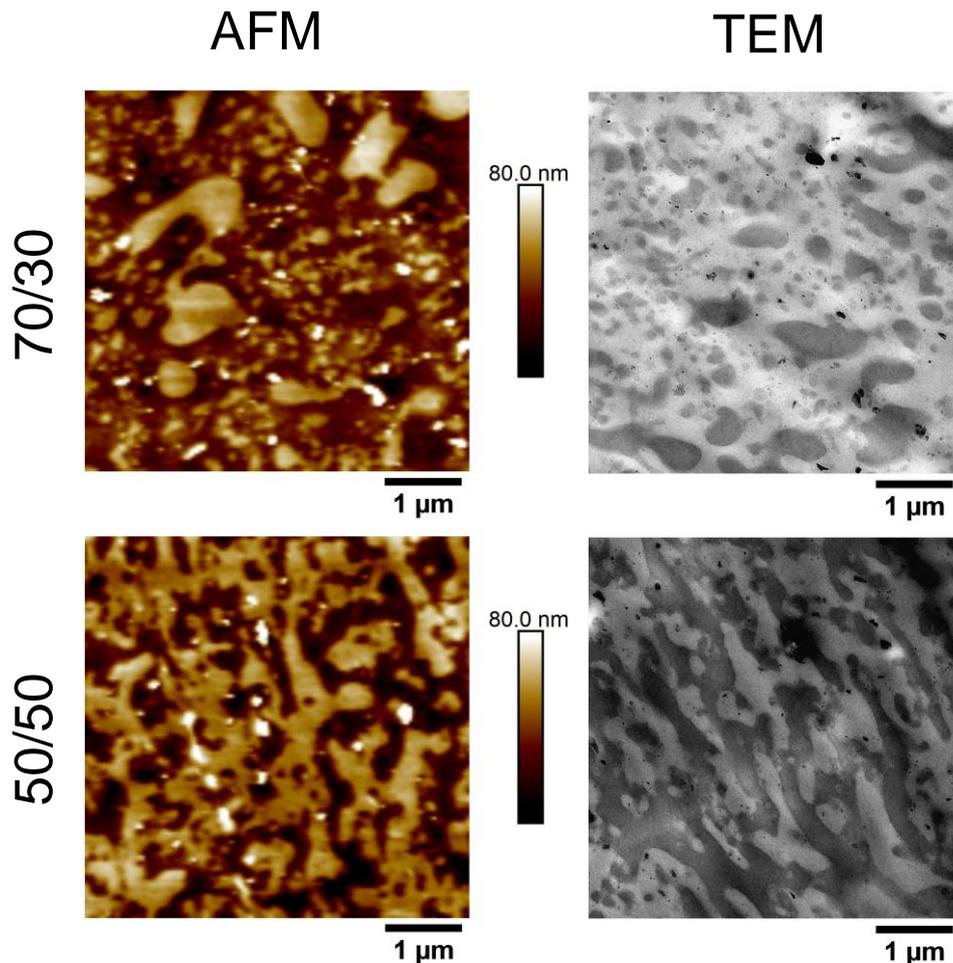


Abbildung 5-5: Blendmorphologie der NR/LV-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/LV-BR30-Blend (oben), NR50/LV-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).

Um den Einfluss der Vinylkonzentration im BR auf die Morphologie beurteilen zu können, ist ein Vergleich der Morphologien untereinander nötig (Abbildung 5-4 und Abbildung 5-5). Die Gegenüberstellung der beiden NR/BR-Modellsysteme zeigt, dass der NR70/LV-BR30-Blend mehr kleinere Domänen aufweist, die zusätzlich dichter verteilt sind. Außerdem entsteht der Eindruck, dass die großen BR-Domänen, die in beiden Systemen vereinzelt vorzufinden sind, beim NR70/LV-BR30-Blend kleiner sind als im NR70/cis-BR30-Blend. Diese Beobachtung deutet eine verbesserte Mischbarkeit von NR und LV-BR an. Die Unterschiede sind schwach ausgeprägt, weil auch die Unterschiede in den Vinylanteilen gering sind. Die unterschiedliche Mischbarkeit von cis-BR und LV-BR mit NR zeigt sich vor allem bei dem Vergleich der 50/50-Blends. NR50/LV-BR50 zeigt ein homogeneres co-kontinuierliches Netzwerk mit einer gleichmäßigeren Größenverteilung der beiden Phasen. Im Kontrast dazu sind beim NR50/cis-BR50-Blend große Bereiche der einen oder anderen Phase zu erkennen, die durch feine, filamentartige Domänen verbunden sind.

In Analogie zu den NR/SBR-Blends werden DSC-Messungen herangezogen, um die Mischbarkeit von NR mit cis-BR oder LV-BR auf indirekte Weise zu beurteilen. Die reinen Komponenten dienen dabei als Referenzen. Die Ergebnisse der DSC-Messung sind in Abbildung 5-6 für die Blends der Modellgruppen NR/cis-BR (links) und NR/LV-BR (rechts) zusammengefasst. Der cis-BR weist einen Peak im Wärmestrom bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf, der seiner Glasübergangstemperatur zugeordnet wird. Zwischen $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kommt es zu weiteren temperaturabhängigen Prozessen. Hierbei handelt es sich um die Kaltkristallisation und das darauffolgende Schmelzen des BRs [17, 181]. Im NR50/cis-BR50-Blend finden diese Prozesse ebenfalls statt, die im NR70/cis-BR30-Blend aufgrund der größeren Menge an NR unterdrückt werden. Im reinen LV-BR und den Blends sind solche Prozesse aufgrund des höheren Vinylanteils nicht mehr zu finden. Außerdem wird die Glasübergangstemperatur infolge des höheren Vinylanteils zu höheren Temperaturen ($-87\text{ }^{\circ}\text{C}$) verschoben. Ein Vergleich der Blends mit den reinen Komponenten lässt eine Verschiebung der LV-BR-Peaks zu höheren Temperaturen bei den NR/LV-BR-Blends erkennen. Solch ein Verhalten ist bei den NR/cis-BR-Blends nicht zu sehen. Die Beobachtungen deuten eine bessere Mischbarkeit von NR mit LV-BR im Vergleich zu NR und cis-BR an. Somit bestätigen die DSC-Messungen die vorangegangenen AFM-Ergebnisse.

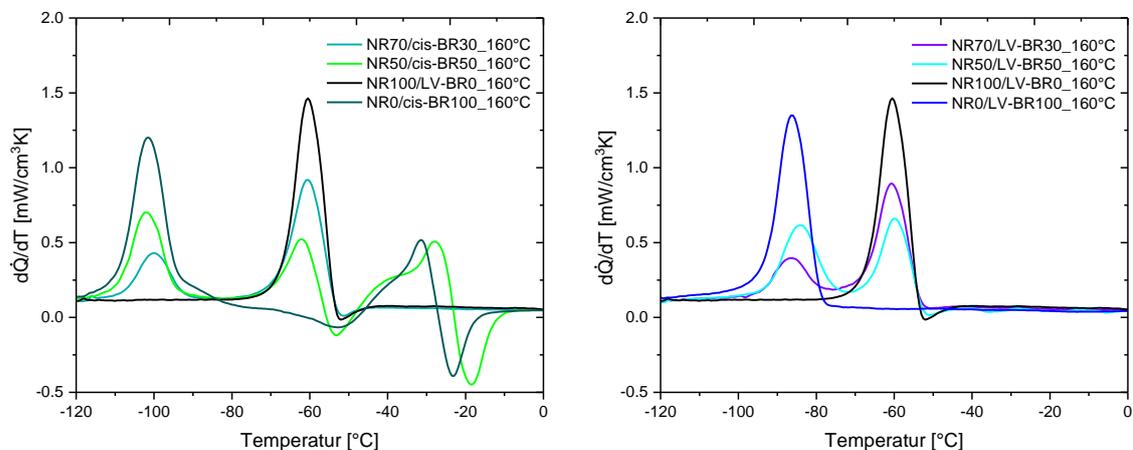


Abbildung 5-6: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/cis-BR (links) und NR/LV-BR (rechts).

Die Ergebnisse der unterschiedlichen Mischbarkeit von NR/BR-Blends in Abhängigkeit der Vinylkonzentration sind konsistent mit den Untersuchungen der NR/SBR-Blends, für die gleichfalls eine bessere Mischbarkeit zwischen NR und SBR mit steigendem Vinylanteil im SBR beobachtet wird. Der Grad der Mischbarkeit ist jedoch weniger stark ausgeprägt. Dies kann mit den insgesamt geringeren Vinylanteilen begründet werden. Bei den beiden SBR-Blends liegen die Vinylkonzentrationen bei 34,2 % für LV-SBR und bei 67,2 % für HV-SBR,

während diejenigen von cis-BR und LV-BR jeweils bei 0.4 % und 9.7 % liegen (Tabelle 4-1). Aufgrund der unterschiedlichen Vinylkonzentrationen zwischen SBR und BR lassen sich keine direkten Aussagen über den Einfluss der Polymerart treffen. Aus diesem Grund wurde ein drittes NR/BR-System bezüglich des Einflusses der Vinylkonzentration im BR auf die Morphologie charakterisiert. Bei diesem Beispiel hat der BR einen Vinylanteil von 75 % (HV-BR). Damit besteht kein signifikanter Unterschied zum HV-SBR, sodass eine verbesserte Mischbarkeit zu erwarten ist. Die Ergebnisse der Untersuchung am 70/30- und 50/50-Blend sind in Abbildung 5-7 gezeigt.

Sowohl beim NR70/HV-BR30-Blend als auch beim NR50/HV-BR50-Blend sind weder Domänen noch eine co-kontinuierliche Morphologie zu erkennen. Diese Beobachtungen deuten auf ein vollständig miteinander mischbares System hin. Die TEM-Untersuchungen der beiden Blends zeigen die gleichen Ergebnisse einer homogenen Matrix. Bei relativ hohen Vinylanteilen ist es damit möglich, eine vollständige Mischbarkeit von zwei Komponenten zu erreichen. Die vollständige Mischbarkeit von NR/BR-Blends bei hohen Anteilen an Vinylgruppen im BR (ab ca. 65 %) wird in der Literatur anhand von indirekten Methoden, wie der DMA und der Bestimmung von Wechselwirkungsparametern, nachgewiesen [20, 195]. Schuster et al. [44] bestätigten diese Beobachtungen mit Hilfe von ermittelten Löslichkeitsparametern, indem gezeigt wurde, dass BR ab einem Vinylanteil von 60 % denselben Löslichkeitsparameter wie NR hat. Diese Beobachtungen lassen vermuten, dass NR/BR-Blends bei ähnlichen Vinylkonzentrationen besser mischbar sind als NR/SBR-Blends.

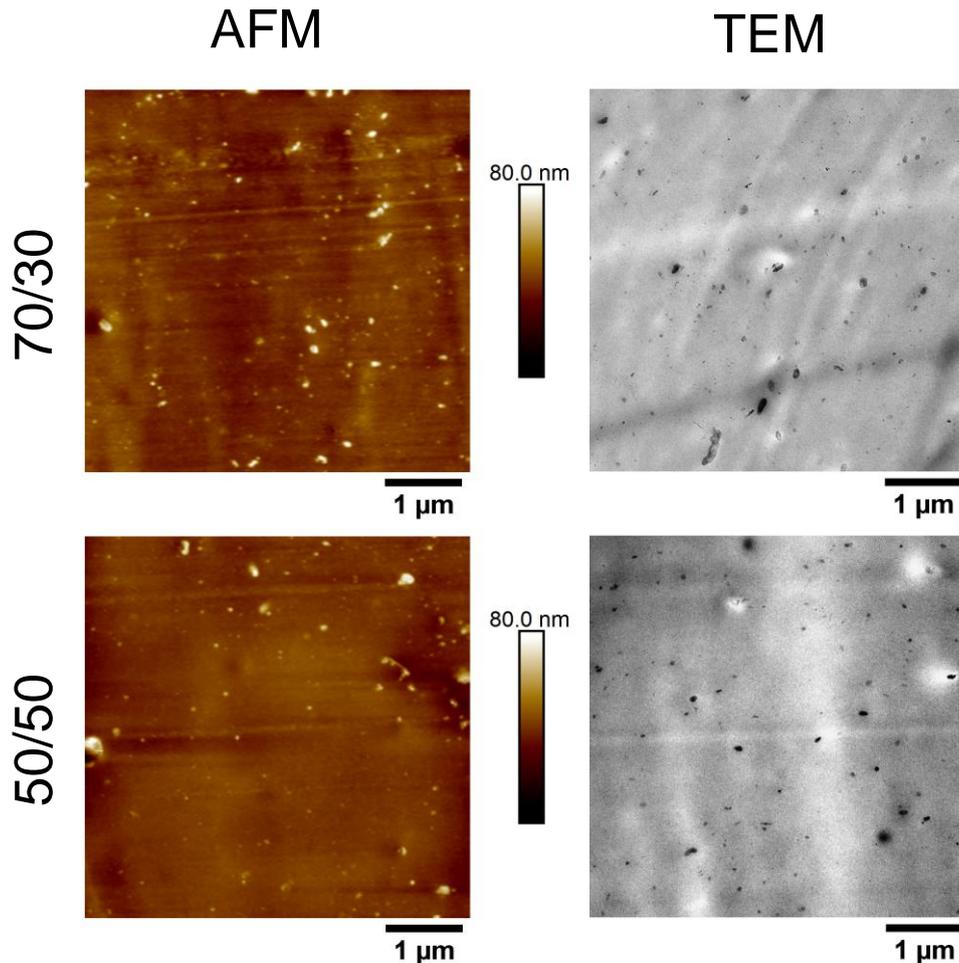


Abbildung 5-7: Blendmorphologie der NR/HV-BR-Blends bei zwei verschiedenen Verschnittverhältnissen. NR70/HV-BR30-Blend (oben), NR50/HV-BR50-Blend (unten), AFM-Topographie (links) und TEM-Bilder (rechts).

In Abbildung 5-8 sind DSC-Kurven für die NR/HV-BR-Blends beim Verschnittverhältnis von 70/30 und 50/50 sowie für die reinen Komponenten gezeigt. Die Glasübergangstemperatur des HV-BR ist aufgrund des hohen Vinylgehalts zu höheren Temperaturen verschoben (-27 °C). Auffällig ist, dass die Blends, anders als in den vorangegangenen Beispielen (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-6), nur ein Maximum aufweisen. Dies zeigt, dass ein vollständig mischbares System vorliegt. Das Maximum des Blends verschiebt sich mit steigendem Anteil an HV-BR mehr zur Glasübergangstemperatur des HV-BR und somit zu höheren Temperaturen. Damit werden die AFM-Ergebnisse ein weiteres Mal mittels DSC-Messungen bestätigt.

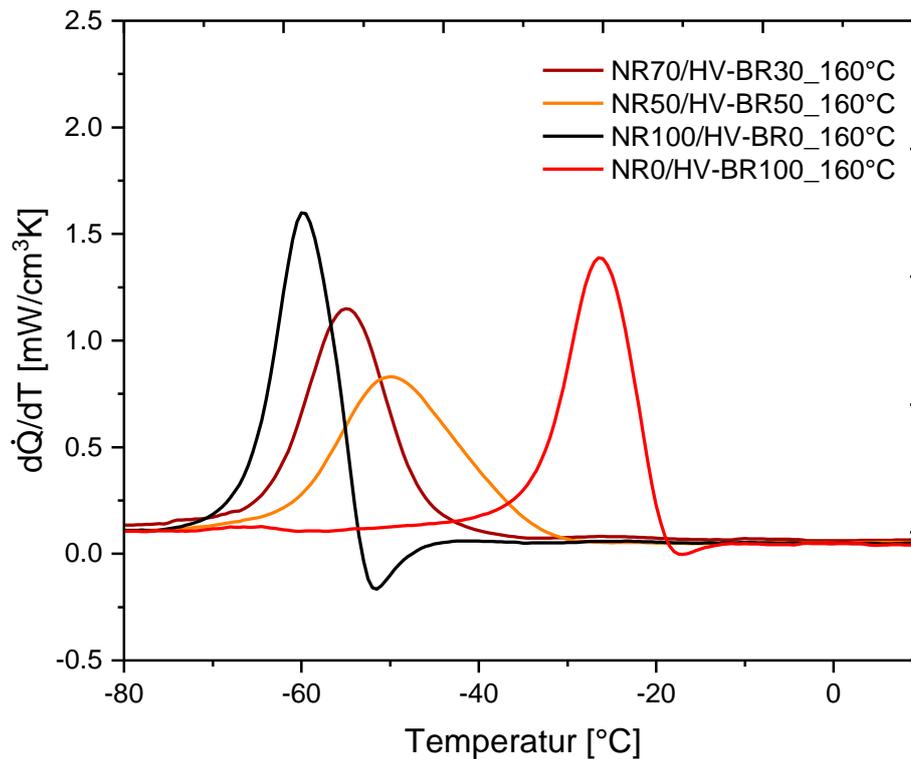


Abbildung 5-8: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für die reinen Elastomere sowie deren Blends NR/HV-BR.

Insgesamt wird mit diesen Untersuchungen gezeigt, dass AFM zwischen verschiedenen Elastomerphasen im Blend differenziert und sich zu Charakterisierung der Morphologie eignet. Die Ergebnisse sind auch konsistent zu den DSC-Messungen und können somit zur Beschreibung der Mischbarkeit von Elastomeren verwendet werden. Dabei ist hervorzuheben, dass mit der DSC die Mischbarkeit nur abgeschätzt werden kann, während das AFM eine direkte Visualisierung der Morphologie als Folge der Mischbarkeit liefert.

Die Ergebnisse beweisen, dass über die Variation der Zusammensetzung im Blend Morphologien mit Domänen/Matrix-Struktur oder co-kontinuierlicher Struktur eingestellt werden können. Außerdem wird bestätigt, dass mit steigender Vinylkonzentration sich die Mischbarkeit verbessern lässt. Bei ähnlichen Vinylkonzentrationen im SBR und BR ist festzustellen, dass der BR eine bessere Mischbarkeit zum NR besitzt. Alle Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der Literatur. Damit ist von einer erfolgreichen Validierung der AFM-Technik für die Charakterisierung der Elastormorphologie auszugehen. Das AFM wird im Folgenden für die Charakterisierung weiterer Fragestellungen verwendet.

5.1.1.2 Diskussion des Einflusses der Vinylgruppe

Die Beobachtung der besseren Mischbarkeit von NR und SBR mit steigendem Vinylanteil im SBR kann über verschiedene Ansätze erklärt werden. Unter anderem wird der Einfluss der Viskosität dafür herangezogen (Abschnitt 2.2.3). Während des Mischens trägt die Viskosität zur Mischbarkeit eines Blends bei und führt zur Einstellung einer bestimmten Gleichgewichtsgröße der Domänen. Die Gleichgewichtsgröße ist erreicht, wenn der Abbauprozess der Domänen im Gleichgewicht mit der Koaleszenz der Domänen steht [45]. Weiteres Mischen führt zu keiner weiteren Veränderung der Morphologie. Je kleiner die Unterschiede in den Viskositäten der verschnittenen Kautschuke sind, desto kleinere Domänen können erhalten werden [46, 50, 98, 99]. Bei ähnlichem rheologischen Verhalten wirkt auf beide Phasen ein vergleichbares Scherfeld, sodass eine bessere Übertragung der Scherkraft zwischen der Matrix und den Domänen stattfindet [45]. Dies resultiert in der Einstellung einer kleineren Gleichgewichtsgröße der Domänen bei sonst gleichbleibenden Prozessbedingungen. Ein Vergleich der Viskositäten aus Tabelle 4-1 zeigt, dass die Differenz der Viskositäten zwischen NR und HV-SBR mit 28.2 Mooney Units deutlich kleiner ist als beim NR/LV-SBR-Blend mit einer Differenz von 40.4 Mooney Units. Der größere Unterschied in den Viskositäten beim NR/LV-SBR-Blend erklärt die größeren Domänen. Thermodynamische Überlegungen und die Berücksichtigung der Löslichkeitsparameter von Elastomeren ist ein weiterer Ansatz, der herangezogen wird, um die bessere Mischbarkeit von NR und HV-SBR zu beschreiben. Lange Molekülketten der Elastomere führen zu einer niedrigen Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten, sodass der Entropiebeitrag zur Mischungsenthalpie gering ist. Deswegen wird die Mischbarkeit eines Blends vorwiegend durch enthalpische Wechselwirkungen (Abschnitt 2.2.1) bestimmt. Der Enthalpiebeitrag kann über die Löslichkeitsparameter der Elastomere abgeschätzt werden (vgl. Gleichungen (13) und (15)). Ähnliche Löslichkeitsparameter deuten auf gleichartige Wechselwirkungen hin. Somit ist bei einer kleineren Differenz zwischen den Löslichkeitsparametern eine bessere Mischbarkeit und damit kleinere Domänen zu erwarten. Mit abnehmendem $\Delta\delta$ sinkt die Enthalpie. Damit nimmt auch die freie Mischungsenthalpie ab (vgl. Gleichungen (9), (13) und (15)). Löslichkeitsparameter für NR und verschiedene Typen von SBR sind in der Arbeit von Rocha et al. [21] zu finden. Bei gleichbleibendem Styrenanteil und mit steigender Vinylkonzentration im SBR nehmen die Löslichkeitsparameter der SBRs ab und nähern sich dem Löslichkeitsparameter von NR an. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen zeigten Rocha et al. [21], dass die Domänengröße mit kleiner werdendem $\Delta\delta$ abnimmt, und bestätigen damit die theoretischen Überlegungen.

Die Polarität der verblendeten Elastomere hat einen wesentlichen Einfluss auf die Morphologie [196]. In dieser Arbeit wurde ein neuer Ansatz gewählt, um die Polarität der Elastomere zu bestimmen und damit die Mischbarkeit von NR mit den zwei verschiedenen

SBRs zu erklären. Die Oberflächenenergien der reinen Rohpolymere wurden ermittelt und daraus Rückschlüsse auf die Mischbarkeit der Blends abgeleitet. In der Literatur [197, 198] wurden bereits Oberflächenenergien von verschiedenen Polymeren und Füllstoffen bestimmt, um die Verteilung von Letzterer im Polymer zu charakterisieren und vorherzusagen. Dieser Ansatz wurde übernommen und angewendet, um die Mischbarkeit von Elastomeren zu beschreiben. Die Ergebnisse der freien Oberflächenenergien sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Oberflächenenergien der Kautschuke NR, HV-SBR und LV-SBR.

Oberflächenenergie [mN/m]	NR	HV-SBR	LV-SBR
Disperser Anteil	23.4	32.4	31.6
Polarer Anteil	8.9	8.2	4.9

Die zwei SBR-Typen haben einen relativ hohen und gleichzeitig ähnlichen dispersen Anteil der Oberflächenenergie. Dies ist auf die in Elastomeren hauptsächlich wirkenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Molekülketten zurückzuführen. Um nach dem dispersen Anteil der Oberflächenenergie zu urteilen, müssten beide SBR-Typen eine ähnliche Mischbarkeit im NR aufweisen. Die AFM- und TEM-Ergebnisse zeigen jedoch eine deutlich höhere Mischbarkeit für HV-SBR. Der polare Anteil der Oberflächenenergie ist somit der bestimmende Faktor der Mischbarkeit. Tatsächlich sind Unterschiede in den polaren Anteilen der Oberflächenenergien der beiden SBR-Typen vorhanden. Der polare Anteil von HV-SBR ist mit 8.2 mN/m deutlich größer als im LV-SBR mit 4.9 mN/m. Eine Erhöhung der Vinylkonzentration im SBR führt zur Erhöhung der Polarität des SBRs. Der polare Anteil des HV-SBR nähert sich dem Wert von NR an (8.9 mN/m). Die Vineleinheit im SBR hat eine ähnliche Polarisierbarkeit wie die Isopreneinheit im NR [94]. Der kleinere Unterschied in den polaren Anteilen von NR und HV-SBR führt zu stärkeren attraktiven Wechselwirkungen und ermöglicht eine bessere Mischbarkeit der beiden Phasen, sodass es zur Ausbildung deutlich kleinerer Domänen im Vergleich zu LV-SBR kommt.

Ein Vergleich der Viskositäten der reinen Rohpolymere wird wie im Falle der NR/SBR-Modellgruppe genutzt, um die bessere Mischbarkeit mit steigendem Vinylanteil in den NR/BR-Blends zu begründen. Mit kleiner werdendem Unterschied der Viskositäten werden kleinere Domänen und damit eine bessere Mischbarkeit erwartet (Abschnitt 2.2.3). Ein relativ großer Unterschied bezüglich der Viskosität zu NR wird sowohl für cis-BR als auch für LV-BR festgestellt. Die Differenz der Viskosität zu NR beträgt bei cis-BR 47.5 Mooney Units und bei LV-BR 39.3 Mooney Units. Die Differenzwerte liegen im ähnlichen Bereich wie die des NR/LV-SBR-Blend (40.4 MU), bei dem ebenfalls nur eine unzureichende Mischbarkeit nachgewiesen wird. LV-SBR und LV-BR besitzen annähernd gleiche Mooney-

Viskositäten. Dies spiegelt sich auch im morphologischen Verhalten wieder. Die 50/50-Blends von NR/LV-SBR (Abbildung 5-1) und NR/LV-BR (Abbildung 5-5) zeigen eine relativ ähnliche Blendmorphologie. Demgegenüber beträgt die Differenz der Viskositäten von NR und HV-BR nur 23.6 Mooney Units und ist damit wesentlich kleiner als die der beiden anderen NR/BR-Blends. Dies bestätigt die beobachtete bessere Mischbarkeit von NR und HV-BR.

Werden die Differenzen der Viskositäten von NR/HV-SBR und NR/HV-BR verglichen, so weist Letzterer einen kleineren Wert auf. Dies ist im Einklang mit den AFM-Ergebnissen. Während NR70/HV-SBR30 noch fein verteilte Domänen von SBR aufweist, wird im NR70/HV-BR30 eine vollständige Mischbarkeit beobachtet. Der Ansatz des Vergleichs von Viskositäten bestätigt damit die beobachtete bessere Mischbarkeit und eignet sich zur Vorhersage der Mischbarkeit von Elastomeren im Blend.

Wie für die NR/SBR-Modellgruppe wurden auch für die verschiedenen BR-Typen die Oberflächenenergien bestimmt, um die Mischbarkeit und das morphologische Verhalten in NR/BR-Blends zu erklären. Die gemessenen Oberflächenenergien der Kautschuke sind in Tabelle 5-2 aufgeführt. Die synthetisch hergestellten Kautschuke besitzen erneut höhere Werte beim dispersen Anteil der Oberflächenenergie als NR, wobei der HV-BR den kleinsten Anteil aufweist. Zusätzlich besitzt der HV-BR den höchsten polaren Anteil an der Oberflächenenergie und nähert sich am stärksten dem polaren Anteil von NR an. Die höhere Polarität des HV-BR im Vergleich zu cis-BR und LV-BR ist der Grund für die bessere Mischbarkeit von NR und HV-BR. Die dispersen und polaren Anteile der Oberflächenenergie von cis-BR und LV-BR sind ähnlich, wobei cis-BR mit der kleineren Vinylkonzentration einen leicht höheren Wert beim polaren Anteil im Vergleich zum LV-BR hat. Dies kann damit zusammenhängen, dass einerseits die Methode bei kleinen Unterschieden in den Vinylanteilen nicht sensitiv genug ist. Andererseits kann in diesem Fall auch die Qualität der Probenoberfläche Einfluss auf die Messung haben, da für den cis-BR keine glatte Probenoberfläche hergestellt werden konnte.

Tabelle 5-2: Oberflächenenergien der Kautschuke NR, cis-BR, HV-BR und LV-BR.

Oberflächenenergie [mN/m]	NR	HV-BR	cis-BR	LV-BR
Disperser Anteil	23.4	31.3	38.9	39.7
Polarer Anteil	8.9	6.7	4.0	3.4

Ein Vergleich der polaren Anteile der Oberflächenenergien von HV-BR und HV-SBR zeigt, dass HV-SBR einen höheren Wert im Gegensatz zu HV-BR hat. Trotz des kleineren Wertes sind HV-BR und NR vollständig mischbar, während HV-SBR keine vollständige Mischbarkeit zum NR aufweist. Weitere Effekte, wie z.B. der Styrenanteil im SBR, spielen

somit eine Rolle und müssen berücksichtigt werden. Es liegt nahe, dass der Styrenanteil im SBR eine sterische Hinderung bei der Mischbarkeit darstellt. In dieser Arbeit wird der Einfluss des Styrengehalts nicht betrachtet. Aus der Veröffentlichung von Schuster et al. [44] geht jedoch hervor, dass mit steigendem Styrengehalt im SBR die Mischbarkeit im NR sinkt. Außerdem sind weitere Faktoren wie der Viskositätsunterschied in den Blends entscheidend. Dieser Unterschied ist beim NR/HV-BR (23.6 MU) kleiner als beim NR/HV-SBR (28.2 MU). Die Beobachtungen zeigen, dass auch die Polymerart entscheidend für die Mischbarkeit und die resultierende Morphologie der Blends ist. Außerdem bestätigen diese Beobachtungen die Vermutung, dass NR und BR besser mischbar sind als NR/SBR-Blends, wenn ähnliche Vinylkonzentrationen vorliegen.

In diesem Abschnitt wird der Einfluss der Vinylgruppe auf die Mischbarkeit mit Hilfe von verschiedenen Ansätzen diskutiert. Neben den Aspekten zur Thermodynamik und der Viskosität wird ein neuer Ansatz gewählt, um den Einfluss der Vinylkonzentration auf die Mischbarkeit aufzuzeigen. Aus den Oberflächenenergien der Kautschuke wird auf die Polarität des Elastomers geschlossen. Die Polarität steigt mit der Vinylkonzentration und nähert sich der von NR an. Dies lenkt die Mischbarkeit.

5.1.1.3 Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit des Verschnittverhältnisses, der Vinylkonzentration und der Polymerart

Neben der Nanostruktur werden in dieser Arbeit die nanomechanischen Eigenschaften von Elastomerblends charakterisiert. Diese werden in einem weiteren Schritt den makroskopischen Analysen gegenübergestellt. Die nanomechanischen Analysen wurden an ausgewählten Beispielen der bereits für die Validierung verwendeten Proben durchgeführt. Trotz bekannter Nanostruktur fehlt die Kenntnis über die Nanomechanik bei diesen Proben. Eine Gegenüberstellung der Topographie mit den Modulbildern für beide Verschnittverhältnisse des NR/LV-SBR-Blendsystems ist in Abbildung 5-9 zu sehen. Zur Charakterisierung wurde eine Scanfläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ gewählt. Die Modulbilder spiegeln die topographische Verteilung der Elastomere wieder und ermöglichen eine Differenzierung der Elastomerphasen. Die NR-Phase weist kleinere Modulwerte, zu erkennen an den dunklen Bereichen, als die LV-SBR-Phase (helle Bereiche) auf. Bei den weißen Partikeln handelt es sich um Verschmutzungen aus dem natürlichen Rohstoff NR. Diese besitzen die höchsten Modulwerte.

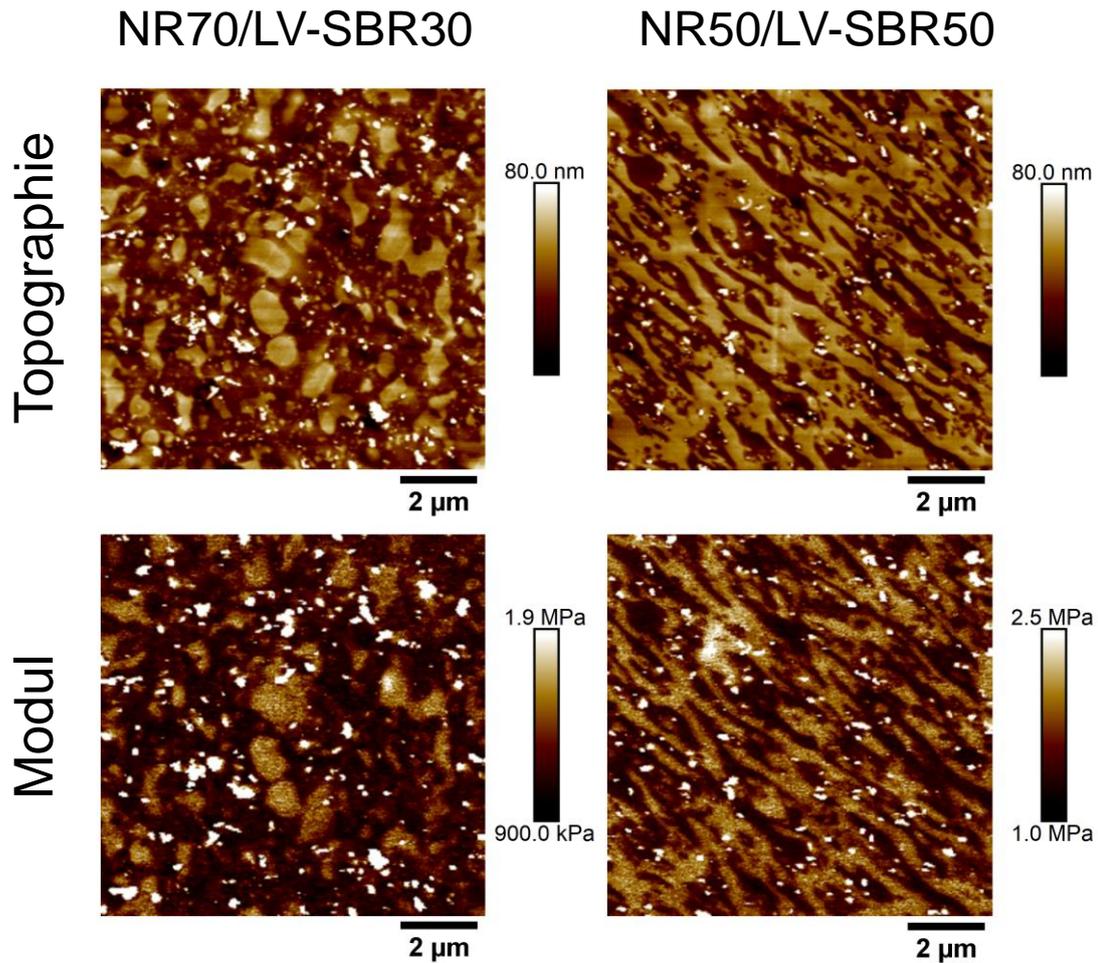


Abbildung 5-9: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für den NR70/LV-SBR30-Blend (links) und NR50/LV-SBR50-Blend (rechts).

Das NR/HV-SBR-Blendsystem wurde in gleicher Weise analysiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-10 dargestellt (Scanfläche $5 \times 5 \mu\text{m}^2$). Auch für dieses Beispiel zeigt sich eine Übereinstimmung zwischen Topographie- und Modulbildern. Aus der Modul-Untersuchung gehen erneut niedrigere Modulwerte für NR im Vergleich zum HV-SBR hervor.

Ein Vergleich der Modulbilder von NR/LV-SBR zu NR/HV-SBR lässt erkennen, dass die Farbskalen unterschiedliche Absolutwerte besitzen. Außerdem geht ein größerer Unterschied in den Moduln zwischen NR und HV-SBR im Blend hervor. Die HV-SBR-Phase besitzt deutlich höhere Modulwerte als NR und LV-SBR.

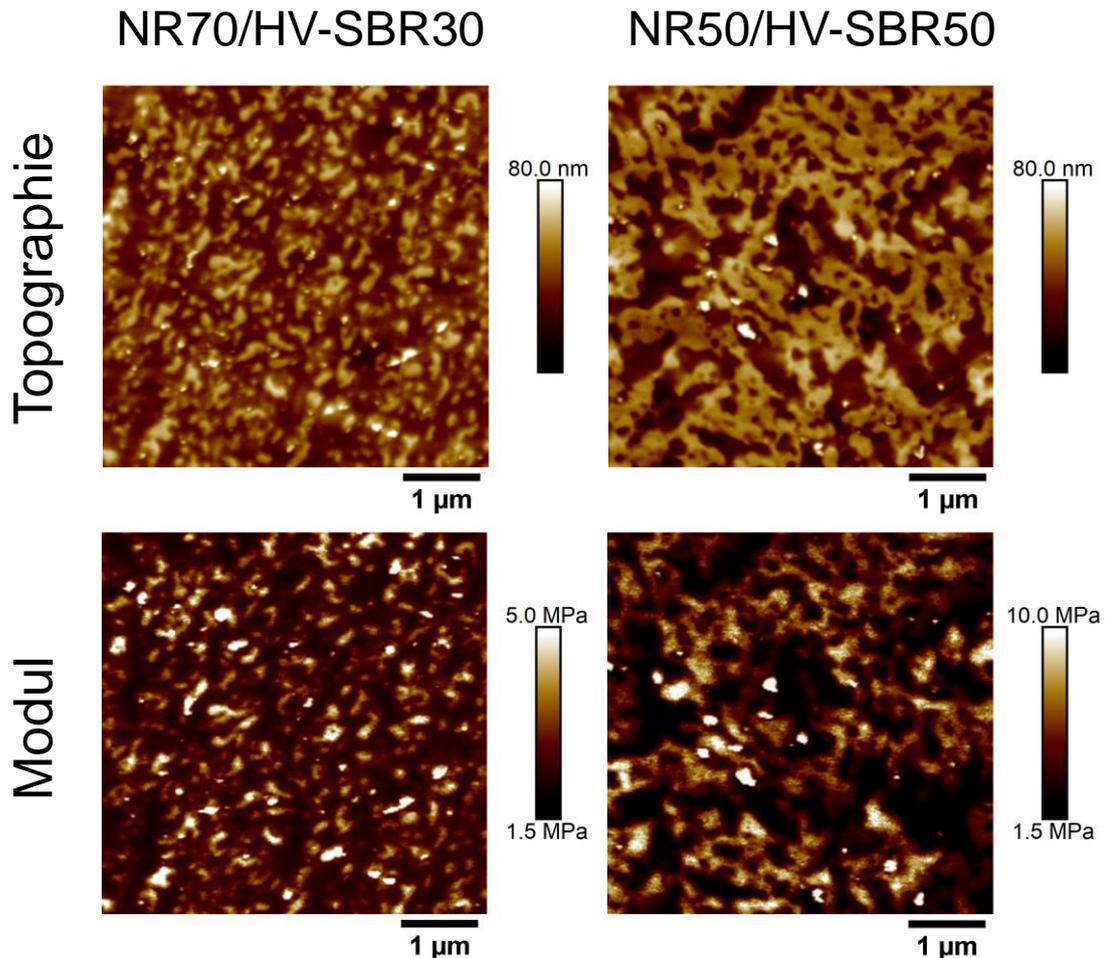


Abbildung 5-10: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für den NR70/HV-SBR30-Blend (links) und NR50/HV-SBR50-Blend (rechts).

Für die nanomechanische Quantifizierung der Blends wurde ein Durchschnittswert für den Modul aus den Bildern errechnet. Für die gemeinsame Gegenüberstellung wurden zusätzlich die Modulwerte der reinen Elastomere, die als Referenzen dienen sollen, ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 aufgeführt. Wie zuvor aus den Modulbildern abgeleitet, besitzt die Probe NR100 mit 1.1 MPa den niedrigsten Modul. LV-SBR100 weist einen Modulwert von 2.9 MPa auf. HV-SBR100 besitzt im Vergleich zu den beiden zuvor genannten Elastomeren den höchsten Modul von 15.8 MPa. Der höhere Vinylanteil im HV-SBR führt zur Zunahme des Moduls. Dies ist auf die höhere Glasübergangstemperatur zurückzuführen (vgl. Tabelle 4-1). Die Vinylgruppen schränken die Beweglichkeit der Elastomerketten ein. Die Blends weisen jeweils Modulwerte auf, die sich zwischen den Werten der jeweiligen reinen Phasen befinden. Wobei die Modulwerte der 50/50-Blends insgesamt größer als die der jeweiligen 70/30-Blends sind, was auf den höheren Anteil des SBRs zurückzuführen ist. Insgesamt sind die Werte der NR/LV-SBR-Blends niedriger als die der NR/HV-SBR-Blends, was konsistent mit den Werten der reinen Elastomere ist.

Werden die Modulwerte der Blends mit denen der reinen Elastomere verglichen, so ist für das NR/LV-SBR-System näherungsweise ein additives Verhalten des gewichteten Mittels zu beobachten. Bei den NR/HV-SBR-Blends ist ein solches Verhalten jedoch nicht zu erkennen. Die Modulwerte werden in diesem Blend primär von der NR-Phase bestimmt. Aus diesen Beobachtungen lassen sich Rückschlüsse bezüglich der Mischbarkeit der Elastomere ziehen. Die Additivität der Modulwerte gibt die Individualität der einzelnen Elastomerphasen im Blend wieder. Dies stimmt mit den Ergebnissen in dem vorangehenden Abschnitt 5.1.1.1 überein, in dem für den NR/LV-SBR-Blend nur eine geringere Mischbarkeit im Vergleich zum NR/HV-SBR-Blend nachgewiesen wird. Im Gegensatz dazu zeigt der besser mischbare NR/HV-SBR-Blend keine solche Additivität, sondern eine Verschiebung der Werte zum NR. Die Elastomere interagieren miteinander und liegen nicht individuell nebeneinander vor. Die Charakterisierung der Nanostruktur in Kombination mit der Nanomechanik ermöglicht es, die Struktur-Eigenschafts-Beziehung in den NR/LV-SBR- und NR/HV-SBR-Blends zu verstehen.

Tabelle 5-3: Modulwerte (in MPa) aus den AFM-Untersuchungen für die reinen Elastomere NR, LV-SBR, HV-SBR sowie deren Blends NR/LV-SBR und NR/HV-SBR.

NR100	NR70/LV-SBR30	NR50/LV-SBR50	LV-SBR100	NR70/HV-SBR30	NR50/HV-SBR50	HV-SBR100
1.1	1.4	1.7	2.9	2.8	4.2	15.8

Die Ergebnisse der nanomechanischen AFM-Analyse sollen mit denen der makromechanischen Messungen verglichen werden. Hierzu wurden zwei verschiedene makroskopische Methoden gewählt. Zum einen wurde der Modul bei einer Frequenz von 1 kHz gemessen und zum anderen durch eine Masterkurvenrekonstruktion ermittelt (ebenfalls bei 1 kHz). Die Ergebnisse der 1-kHz-DMA sind in Tabelle 5-4 aufgeführt. Bei den Modulwerten, die durch die 1-kHz-DMA ermittelt wurden, ist das gleiche Verhalten wie bereits bei der Rasterkraftmikroskopie zu erkennen. Beim Vergleich der reinen Elastomere zeigt sich, dass NR100 den niedrigsten, LV-SBR einen mittleren und HV-SBR den höchsten Modulwert besitzt. Die Modulwerte der Blends befinden sich zwischen den Werten der reinen Komponenten, wobei die 50/50-Blends erneut höhere Module im Vergleich zu den 70/30-Blends aufweisen, was im Einklang mit dem Anteil an SBR steht. Für die NR/LV-SBR-Blends wird auch im makroskopischen Fall eine Additivität der Modulwerte festgestellt. Während beim NR/HV-SBR-Blendsystem eine solche Additivität erneut nicht nachgewiesen werden kann.

Tabelle 5-4: Modulwerte (in MPa) aus den 1-kHz-DMA-Untersuchungen für die reinen Elastomere NR, LV-SBR, HV-SBR sowie deren Blends NR/LV-SBR und NR/HV-SBR.

NR100	NR70/LV-SBR30	NR50/LV-SBR50	LV-SBR100	NR70/HV-SBR30	NR50/HV-SBR50	HV-SBR100
3.3	3.6	3.9	4.7	4.8	6.3	18.3

In Abbildung 5-11 sind die Masterkurven für die reinen Komponenten sowie für deren Blends dargestellt. Sie geben den typischen Verlauf des Moduls in Abhängigkeit der Frequenz eines Elastomers wieder (vgl. Abbildung 2-4). Bei kleinen Frequenzen befindet sich das Elastomer im gummi-elastischen Bereich. Bei hohen Frequenzen können die Elastomerketten der dynamischen Anregung nicht mehr folgen, sodass das Elastomer glasartig wird und der Modul um mehrere Größenordnungen ansteigt. Aus den Masterkurven geht hervor, dass die Elastomere sich bei der AFM-Untersuchungsfrequenz von 1 kHz, mit Ausnahme des HV-SBR100, im gummi-elastischen Zustand befinden (Abbildung 5-11 rechts). HV-SBR100 dagegen befindet sich bei dieser Frequenz bereits im Übergangsbereich zum Glaszustand. Diese Beobachtung erklärt den relativ hohen Modulwert von 15.8 MPa im Vergleich zu LV-SBR und den Blends. Entsprechend den Ergebnissen der AFM- und 1-kHz-DMA-Untersuchungen geht aus den Masterkurven hervor, dass NR100 den niedrigsten und HV-SBR100 den höchsten Modul hat, während LV-SBR100 einen Wert dazwischen besitzt. Die Modulwerte der Blends reihen sich jeweils zwischen die Werte der reinen Elastomere ein.

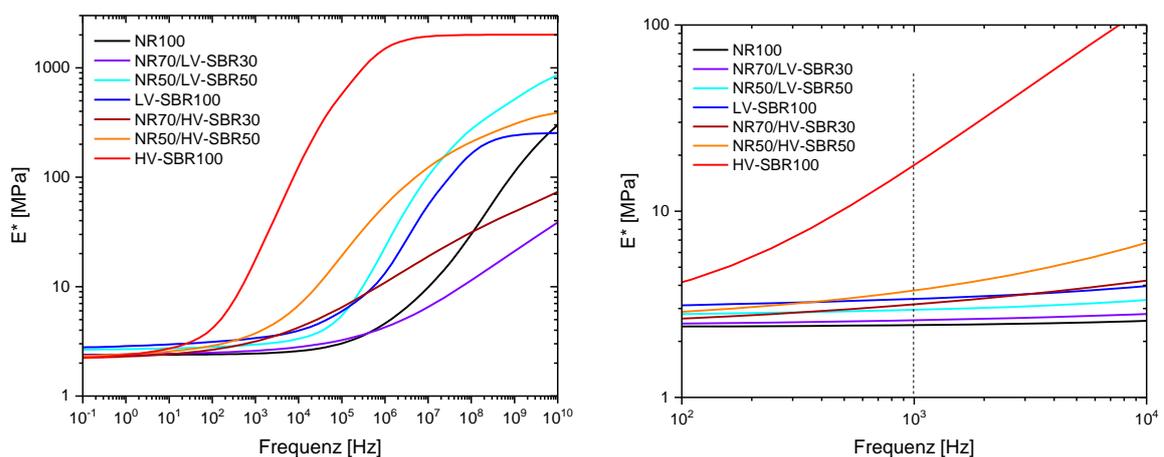


Abbildung 5-11: Masterkurven der NR/SBR-Modellgruppe. Vollständiger Frequenzbereich (links) und Detailansicht um 1 kHz (rechts).

Eine Gegenüberstellung der Modulwerte aus der Rasterkraftmikroskopie, der 1-kHz-DMA und der Masterkurvenrekonstruktion ist in Abbildung 5-12 zu sehen. Die Abbildung zeigt eine Übereinstimmung der nanomechanischen Charakterisierung zu den mechanischen Analysen auf makroskopischer Ebene. Die Ergebnisse aller drei Methoden befinden sich in

derselben Größenordnung, wobei die 1-kHz-DMA die höchsten und das AFM die kleinsten Werte liefert. Die Ergebnisse der Masterkurven liegen zwischen der AFM-Analyse und der 1-kHz-DMA. Darüber hinaus ist die Differenzierung der Modulwerte für die Komponenten und deren Blends in allen drei Methoden konsistent. Diese ist wie folgt:

$$E(\text{NR100}) < E(\text{NR70/LV-SBR30}) < E(\text{NR50/LV-SBR50}) < E(\text{LV-SBR100}) \\ \leq E(\text{NR70/HV-SBR30}) < E(\text{NR50/HV-SBR50}) < E(\text{HV-SBR100})$$

Außerdem zeigen alle drei Methoden ähnliche Modulwerte für das reine Elastomer LV-SBR100 und den NR70/HV-SBR30-Blend, für die keine Differenzierung zu erkennen ist. Schließlich ist auch in allen Methoden eine Additivität in den Modulwerten für das NR/LV-SBR-System feststellbar, während beim NR/HV-SBR-System ein abweichendes Verhalten zu finden ist.

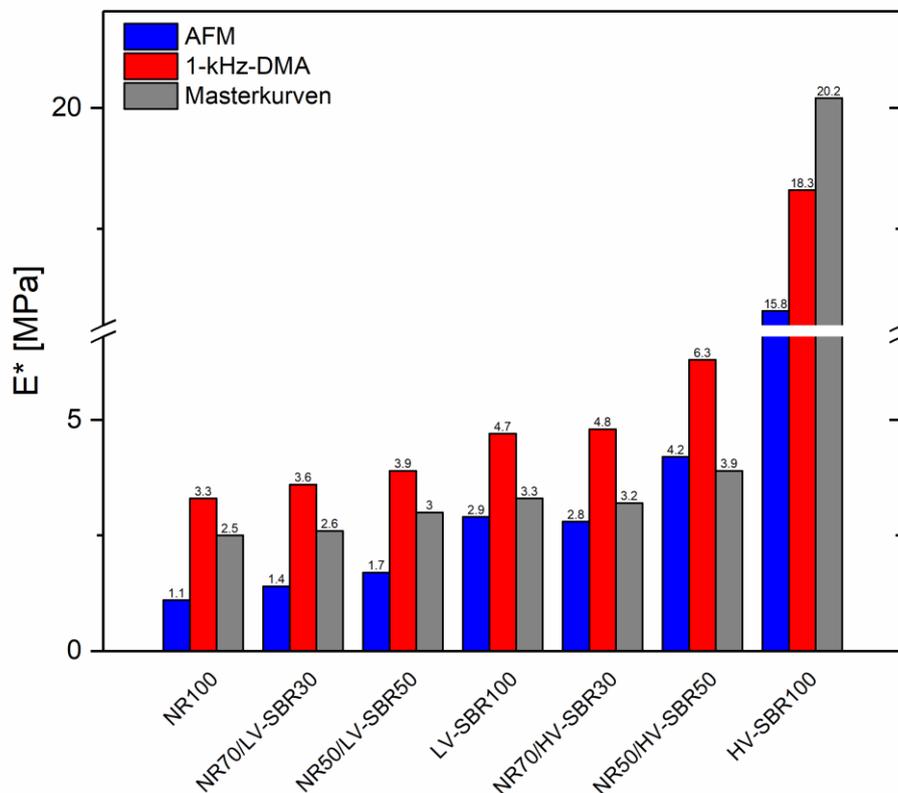


Abbildung 5-12: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus der AFM-Analyse und den zwei makroskopischen Untersuchungen 1-kHz-DMA und Masterkurvenrekonstruktion für die reinen Elastomere NR, LV-SBR und HV-SBR sowie deren Blends.

Darüber hinaus wurde eine nanomechanische Analyse beim NR/HV-BR-Blendsystem zur Überprüfung der Modulverteilung im vollständig mischbaren System durchgeführt. Eine Gegenüberstellung der Topographie mit den Modulbildern für beide Verschnittverhältnisse des NR/HV-BR-Blendsystems sowie für die reinen Elastomere ist in Abbildung 5-13 zu sehen. Bei diesem Beispiel wurde eine Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ untersucht. Die Modulbilder

der Blends sind wie deren Topographiebilder homogen. Es ist keine heterogene Modulverteilung wie im Beispiel der NR/SBR-Modellgruppe zu erkennen. Ein Vergleich der Modulbilder der Blends mit den reinen Komponenten zeigt (selbe Farbskala), dass NR den kleinsten Modul und HV-BR den höchsten Modul besitzt. Die beiden Blends besitzen Modulwerte zwischen denen der reinen Elastomere.

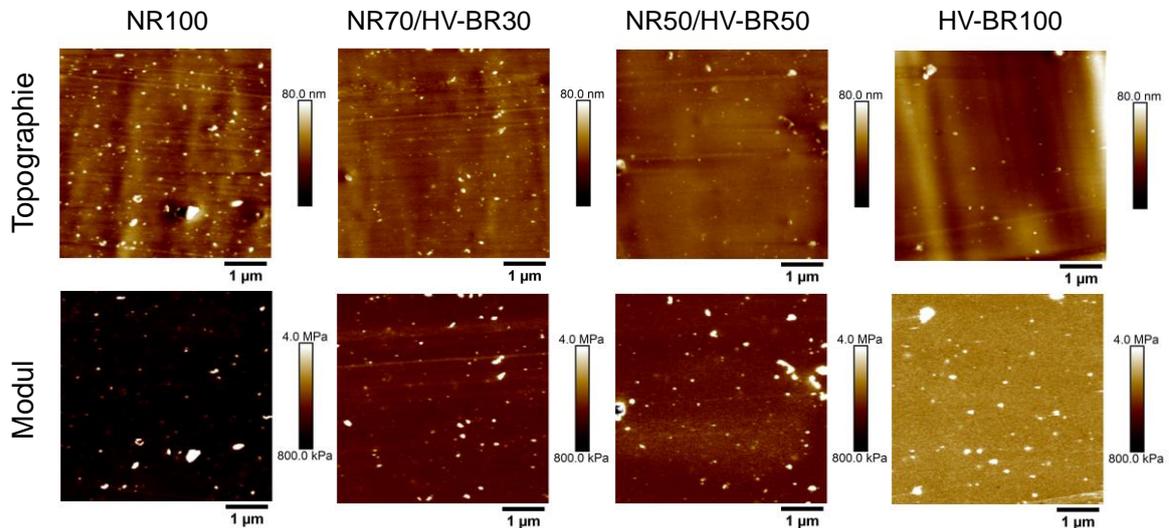


Abbildung 5-13: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten) für die NR/HV-BR-Blends und die reinen Elastomere.

In Abbildung 5-14 sind die Durchschnittswerte der Modulbilder des AFMs und der makroskopischen Ergebnisse aus der 1-kHz-DMA sowie der Masterkurvenrekonstruktion zusammengefasst. Die mechanischen Analysen im nano- und makroskopischen Maßstab liefern Ergebnisse in derselben Größenordnung. Wie bei der NR/SBR-Modellgruppe weisen die 1-kHz-DMA-Ergebnisse leicht höhere Werte auf. Trotzdem zeigen die Analysen dieselbe Reihenfolge in den ermittelten Modulwerten:

$$E(\text{NR100}) < E(\text{NR70/HV-BR30}) < E(\text{NR50/HV-BR50}) < E(\text{HV-BR100})$$

Bei den Blends geht keine Additivität der Modulwerte aus den Werten der reinen Komponenten hervor. Dies deutet auf ein mischbares System hin, das auch bei den NR/HV-SBR-Blends gezeigt wird. Die Hypothese wird mit dem Vorliegen einer homogenen Matrix belegt.

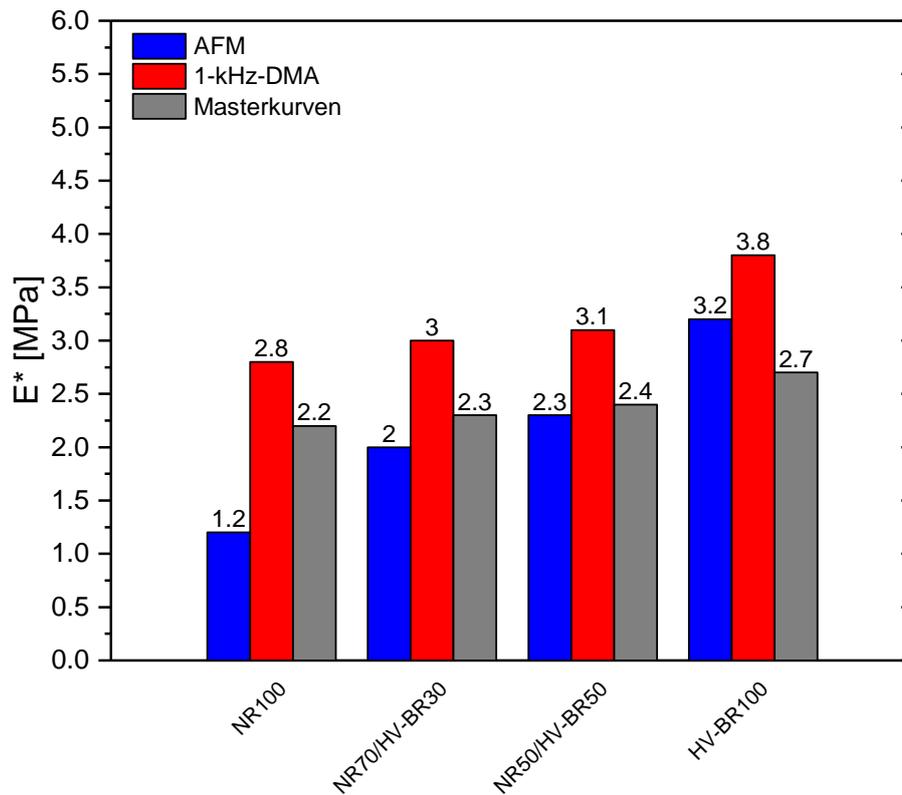


Abbildung 5-14: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus der AFM-Analyse und den zwei makroskopischen Untersuchungen 1-kHz-DMA und Masterkurvenrekonstruktion für die reinen Elastomere NR, HV-BR und deren Blends.

Mit diesem Abschnitt wird gezeigt, dass die Nanomechanik mit dem PF-QNM-Modus charakterisierbar ist. Darüber hinaus stimmen die AFM-Ergebnisse mit den Ergebnissen der makroskopischen Methoden überein. Die AFM-Analyse besitzt den Vorteil, dass zusätzlich zur Topographie eine Modulverteilung erhalten wird. Somit kann direkt ein Zusammenhang zwischen der Nanostruktur und den nanomechanischen Eigenschaften aufgestellt werden. Dies ist bei makroskopischen Analysen nicht möglich.

5.1.2 Einfluss der Polymerfunktionalisierung auf die Blendmorphologie

Kautschuke werden mit verschiedenen funktionellen Gruppen modifiziert, um eine bessere Verteilung der Füllstoffe in Elastomeren zu erzielen. In diesem Abschnitt wird der Einfluss von Polymerfunktionalisierungen auf die Blendmorphologie untersucht. Der Einfluss der Funktionalisierung auf die Füllstoffverteilung in Elastomerblends wird zu einem späteren Zeitpunkt in Abschnitt 5.2.1 diskutiert.

Für die Untersuchung wurden die Morphologie des NR70/LV-SBR30- und des NR70/OH-SBR30-Blends charakterisiert. Beide SBR-Typen besitzen eine ähnliche Vinylkonzentration (Tabelle 4-1). Für die Vergleichbarkeit wurden beide Blends im Innenmischer hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchung bei einer Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ sind in Abbildung 5-15 gegenübergestellt. Für die Gegenüberstellung werden Energiedissipationsbilder verwendet, weil bei diesen Proben Stauchungen und Messerspuren aus der Probenpräparation den Kontrast in den Topographiebildern beeinträchtigen. In beiden Blends ist eine Domänen/Matrix-Struktur, bestehend aus großen SBR-Domänen und einer NR-Matrix, zu erkennen. Unabhängig von der Funktionalisierung weisen die Blends eine ähnliche Domänengröße der SBR-Phasen auf. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Funktionalisierung des SBRs mit Hydroxylgruppen keinen Einfluss auf die Blendmorphologie hat. Somit wird die Morphologie der Elastomerblends hauptsächlich durch die chemische Mikrostruktur der SBR-Kautschuke bestimmt.

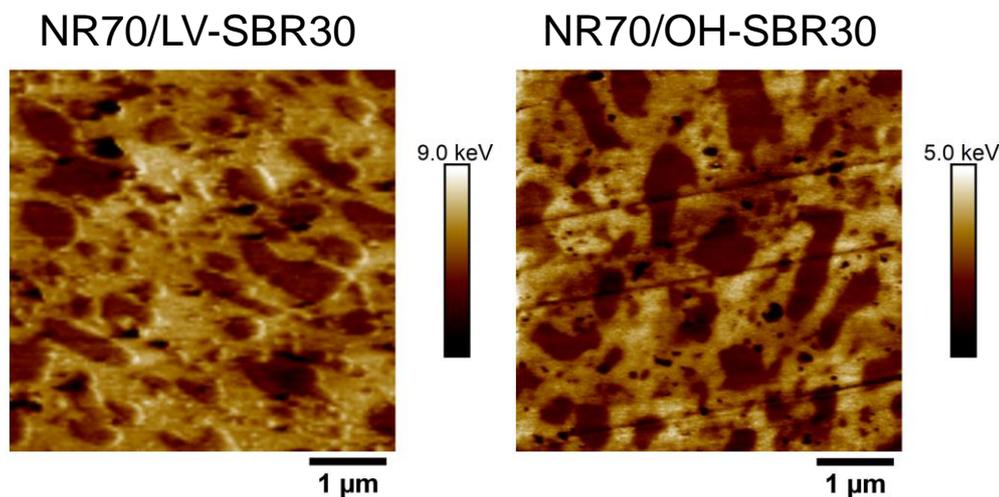


Abbildung 5-15: Gegenüberstellung der Blendmorphologien des NR70/LV-SBR30- und des NR70/OH-SBR30-Blends.

Aufgrund der ähnlich großen Domänen kann abgeleitet werden, dass die Funktionalisierung zu keinen verbesserten Wechselwirkungen führt, wie es bei den Vinylgruppen beobachtet wird. Um dies zu überprüfen, wurde die Oberflächenenergie des OH-SBRs bestimmt und mit der Oberflächenenergie des LV-SBRs verglichen (Tabelle 5-5). Die polaren Anteile der Oberflächenenergie sind für beide SBR-Typen nahezu identisch. Dies lässt sich aufgrund der gleichen Vinylanteile in den SBRs begründen. Die Funktionalisierung mit Hydroxylgruppen führt zu keiner Erhöhung der Polarität. Diese Beobachtung kann damit erklärt werden, dass es sich bei der Funktionalisierung um eine Endgruppenmodifizierung handelt. Die funktionelle OH-Gruppe an einem Ende der Kette ist wenig maßgebend für die Polarität, da es sich bei Kautschuken um Makromoleküle handelt.

Tabelle 5-5: Oberflächenenergien der Rohpolymere LV-SBR und OH-SBR.

Oberflächenenergie [mN/m]	LV-SBR	OH-SBR
Disperser Anteil	31.6	38.3
Polarer Anteil	4.9	4.9

5.1.3 Einfluss der Heiztemperatur

Im vorangegangenen Abschnitt 5.1.1 wird der Einfluss des Verschnittverhältnisses und der Vinylkonzentration im SBR und BR auf die resultierende Morphologie in NR/SBR- und NR/BR-Blends diskutiert. Zusätzlich wird in den allgemeinen Grundlagen (Kapitel 2) beschrieben, dass die Blendmorphologie durch den Mischprozess beeinflussbar ist. Es bedarf noch weiterer Klärung, welchen Einfluss die Heiztemperatur auf die Morphologie hat. Deswegen wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Heiztemperatur bei den oben genannten Blends analysiert. Hierzu wurden die Blends bei zwei verschiedenen Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C vulkanisiert.

Aufgrund des Phasenverhaltens von Elastomerblends ist bei einer Änderung der Heiztemperatur mit einer Veränderung der Blendmorphologie zu rechnen (Abschnitt 2.2.2). Bei Elastomerblends wird ein LCST-Verhalten erwartet, das sich bei Temperaturerhöhung in einer Phasenseparation widerspiegelt. Mit der Temperaturerhöhung kommt es zur Zunahme der Beweglichkeit von Polymerketten und des freien Volumens, wodurch es zur Abnahme der spezifischen Wechselwirkungen kommt [89], sodass eine Phasenseparation möglich wird. Hasewaga et al. [199] haben ein solches LCST-Verhalten bei einem Blend aus Polyisopren und deuteriertem Polybutadien gezeigt. Für NR/SBR- und NR/BR-Blends wird gleichfalls ein LCST-Verhalten beobachtet [47–49]. Aufgrund dieses vorhergesagten LCST-Verhaltens ist mit einer stärkeren Phasenseparation bei einer Heiztemperatur von 160 °C im Vergleich zu 140 °C zu rechnen. Dabei soll sich die Phasenseparation in größeren Domänen bemerkbar machen. Dieser Vorhersage steht jedoch die Vernetzung des Kautschuks in Anwesenheit von Schwefel während des Heizprozesses gegenüber. Es ist somit davon auszugehen, dass die Phasenseparation durch die Vernetzung über Schwefelbrücken beeinflusst wird. Dieser Sachverhalt wird im Folgenden näher untersucht. Die resultierenden Morphologien bei den zwei verschiedenen Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C sind für die NR/LV-SBR-Blends in Abbildung 5-16 und für die NR/HV-SBR-Blends in Abbildung 5-17 gezeigt. Die Scanfläche für die NR/LV-SBR-Blends betrug zur besseren Erfassung der größeren LV-SBR-Domänen 10x10 µm². Für die NR/HV-SBR-Blends wurde aufgrund der kleinen HV-SBR-Domänen entsprechend den vorherigen Untersuchungen die Scanfläche von 5x5 µm² beibehalten.

Ein Vergleich der Morphologien des NR70/LV-SBR30-Blends bei den zwei Temperaturen lässt einen deutlichen Zuwachs der LV-SBR-Domänen bei einer Heiztemperatur von 140 °C erkennen. Außerdem entsteht der Eindruck, dass die Häufigkeit der LV-SBR-Domänen in der Matrix abnimmt. Eine Veränderung in der Morphologie ist auch für den 50/50-Blend des NR/LV-SBR-Systems zu beobachten. Die Flächen der SBR- und NR-Phasen im interpenetrierenden Netzwerk vergrößern sich bei 140 °C. Das co-kontinuierliche Netzwerk wird abgebaut und geht in eine Domänen/Matrix-Struktur wie beim 70/30-Blend über.

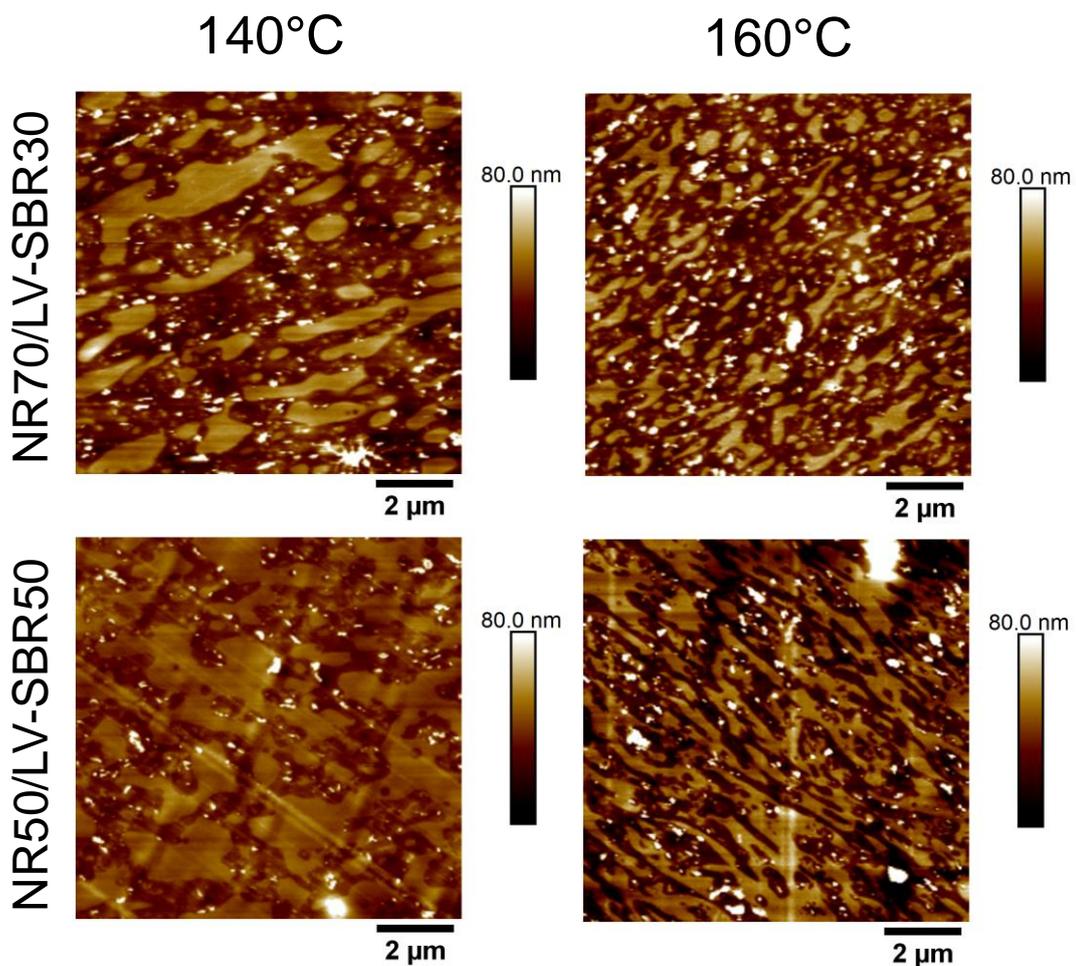


Abbildung 5-16: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie des NR/LV-SBR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).

Die AFM-Ergebnisse zeigen eine Phasenseparation zwischen NR und LV-SBR. Die Phasenseparation tritt jedoch bei der niedrigeren Heiztemperatur auf und steht somit im Widerspruch zum vorhergesagten LCST-Verhalten, das eine Phasenseparation mit steigender Temperatur postuliert. Der scheinbare Widerspruch ist auf den Einfluss der Vernetzung bei den unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen. Dieser Einfluss der Vernetzung wird in Abschnitt 5.1.4 für die NR/SBR-Modellgruppe ausführlich diskutiert,

während in diesem Abschnitt der Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie in Abhängigkeit der Mikrostruktur der Elastomere charakterisiert wird.

Beim NR70/HV-SBR30-Blend ist eine Zunahme der Domänengröße bei einer Heiztemperatur von 140 °C im Vergleich zu 160 °C zu sehen (Abbildung 5-17). Die Zunahme ist jedoch deutlich schwächer als beim NR70/LV-SBR30-Blend ausgeprägt. Dasselbe gilt auch für den 50/50-Blend, bei dem eine geringe Vergrößerung des feinen, interpenetrierenden Netzwerkes bei einer Heiztemperatur von 140 °C zu beobachten ist.

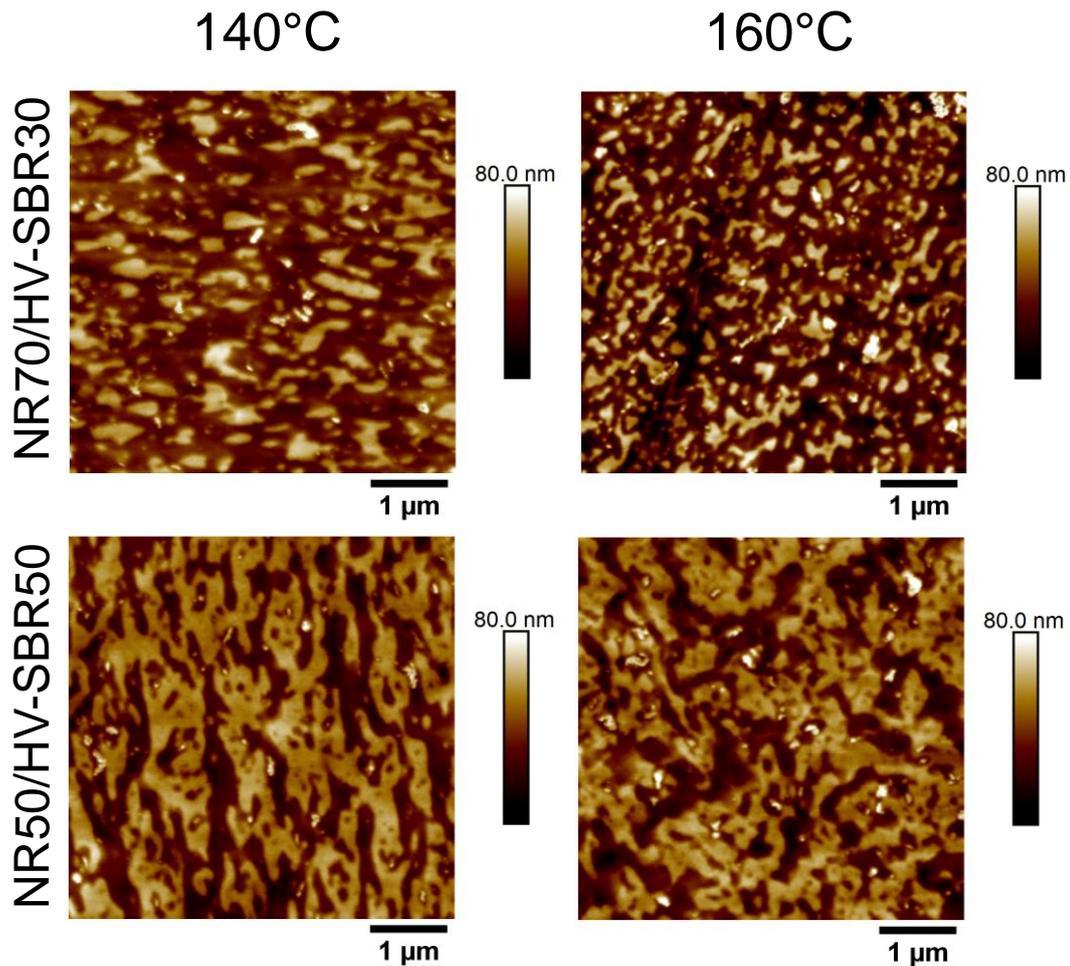


Abbildung 5-17: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/HV-SBR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).

Der unterschiedliche Einfluss der Temperatur auf die Morphologie ist auf die Verträglichkeit der Elastomere zurückzuführen und kann mit den ermittelten Oberflächenenergien der Elastomere erklärt werden. Die ähnlicheren polaren Anteile der Oberflächenenergie von NR und HV-SBR führen zu stärkeren attraktiven Wechselwirkungen, die auch bei Temperaturänderungen scheinbar erhalten bleiben. Beim NR/LV-SBR-Blend sind die attraktiven Wechselwirkungen nur schwach und können bei Temperaturerhöhung mit zunehmender

Kettenbeweglichkeit schneller reduziert werden, sodass Phasenseparation im stärkeren Ausmaß auftritt.

DSC-Messungen wurden durchgeführt, um die Ergebnisse der AFM-Analyse bezüglich des Einflusses der Heiztemperatur mit einer Standardmethode zu vergleichen. Die Ergebnisse der DSC-Messung für die Blends NR/LV-SBR und NR/HV-SBR mit einem Verschnittverhältnis von 70/30 für die beiden Heiztemperaturen von 140 °C sowie 160 °C sind in Abbildung 5-18 im Vergleich zum reinen NR (160 °C) dargestellt. Bei einer Heiztemperatur von 140 °C ist eine Verschiebung der lokalen Position des NR-Peaks der Blends zur Glasübergangstemperatur des reinen NRs zu erkennen. Diese Beobachtung deutet auf eine schlechtere Mischbarkeit der Blends bei einer Heiztemperatur von 140 °C im Vergleich zu 160 °C hin. Die Verschiebung ist beim NR/LV-SBR-Blend stärker ausgeprägt, sodass von einer größeren Entmischung auszugehen ist. Das Ergebnis stimmt mit der AFM-Analyse überein. Hier wird ebenfalls eine stärkere Phasenseparation im NR/LV-SBR-Blend nachgewiesen.

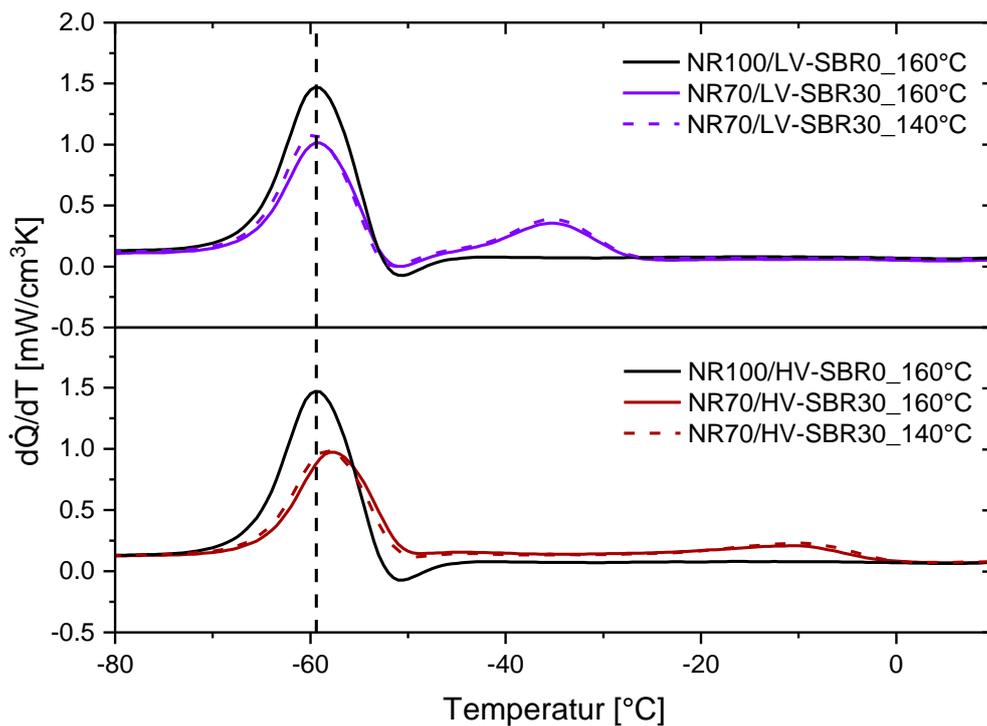


Abbildung 5-18: DSC-Kurven. Auftragung der ersten Ableitung des normierten Wärmestroms gegen die Temperatur für den reinen NR sowie die Blends NR/LV-SBR (oben) und NR/HV-SBR (unten) mit einem 70/30-Verschnittverhältnis bei den Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C.

Insgesamt ist nur eine geringe T_g -Verschiebung zu erkennen, obwohl insbesondere bei dem NR/LV-SBR-Blend eine große Änderung in der Morphologie mit der AFM-Methode zu beobachten ist. Aus dieser Untersuchung werden die Grenzen der DSC-Messung

ersichtlich. Mit der indirekten Methode kann zwar gesagt werden, dass die Mischbarkeit abnimmt, jedoch wird kein Eindruck über das Ausmaß der Veränderung in der Morphologie erhalten. Dies ist nur mit der AFM-Analyse möglich. Hier zeigt sich das Potenzial des AFMs. Aufgrund der oben beschriebenen Beobachtungen, wird im Folgenden auf die DSC-Analyse verzichtet.

In Analogie zu der NR/SBR-Modellgruppe wurde der Effekt der Heiztemperatur auf die Morphologie in NR/BR-Blends bei zwei verschiedenen Temperaturen mittels AFM überprüft. Für die Blendsysteme NR/cis-BR (Abbildung 5-19) und NR/LV-BR (Abbildung 5-20) wurden Scanflächen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ für die Charakterisierung der Morphologie gewählt. Beim NR70/HV-BR30-Blend wurde aufgrund der vollständigen Mischbarkeit eine reduzierte Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ untersucht (Abbildung 5-21).

Für den NR70/cis-BR30-Blend wird wie bereits beim NR70/LV-SBR30-Blend eine Zunahme der Domänengröße bei niedrigerer Heiztemperatur beobachtet. Das Ausmaß der Veränderung der Morphologie bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ist vor allem bei dem 50/50-Blend von NR und cis-BR zu erkennen. Bereiche eines co-kontinuierlichen Netzwerkes sind noch vorhanden. Diese weisen aber große Flächen der einzelnen Phasen auf, was als Phasenseparation gedeutet wird. Die Phasenseparation ist auf die schwachen attraktiven Wechselwirkungen von NR und cis-BR, die aus den unterschiedlichen polaren Anteilen der Oberflächenenergie abgeleitet werden, zurückzuführen. Die Phasenseparation wird zur Minimierung der gemeinsamen Oberfläche bei diesem Blend bevorzugt. Dies steht in Analogie zum Verhalten des NR/LV-SBR-Blends.

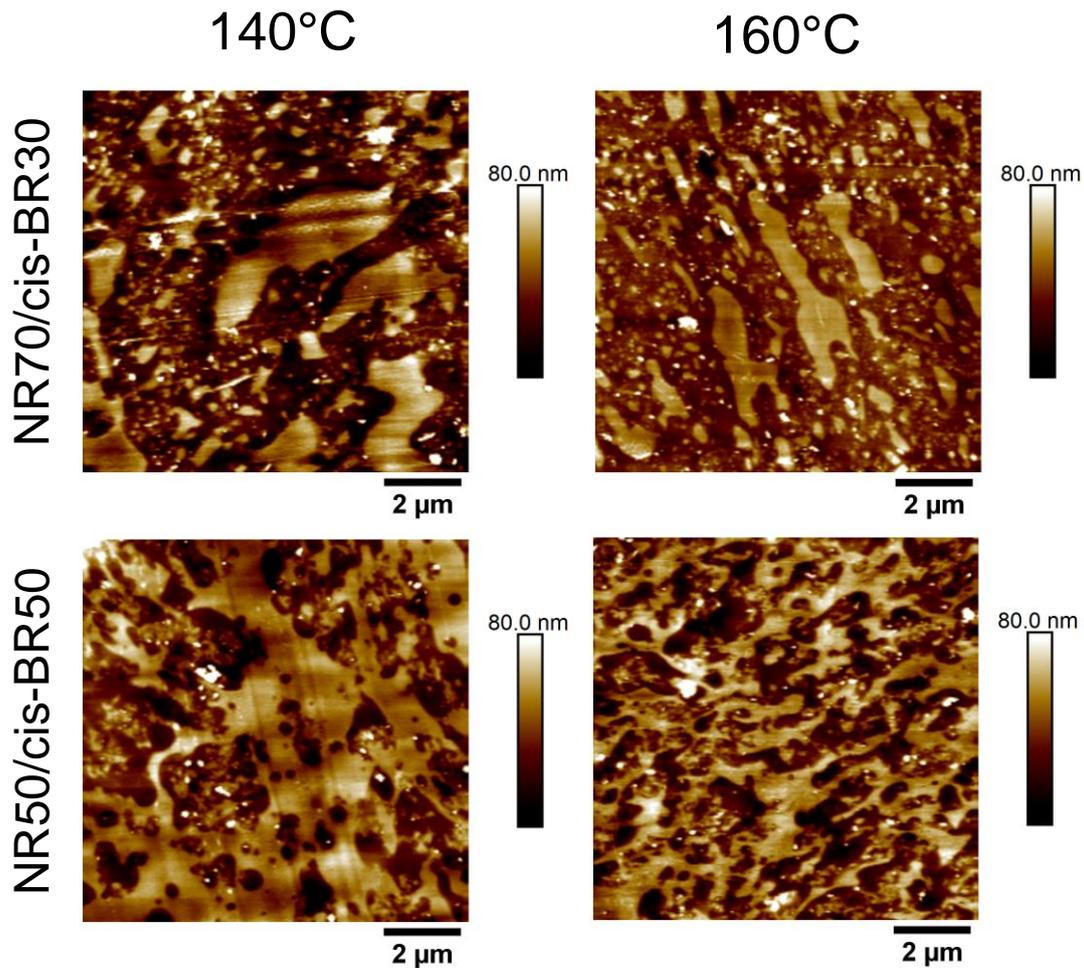


Abbildung 5-19: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/cis-BR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).

Die NR/LV-BR-Modellgruppe zeigt eine geringe Abhängigkeit der Morphologie von der Heiztemperatur (Abbildung 5-20). Die Domänengröße im NR70/LV-BR30-Blend nimmt bei 140 °C leicht zu. Außerdem wird in bestimmten Bereichen der Probe eine Abnahme der Anzahl der relativ kleinen LV-BR-Domänen in der NR-Matrix beobachtet (Domänen treten seltener auf). Beim 50/50-Blend vergrößert sich die co-kontinuierliche Netzwerkstruktur. Die einzelnen Phasen des Netzwerkes werden zu einem gewissen Anteil in sich großflächiger. Die geringere Neigung zur Phasenseparation bei 140 °C ist konsistent mit den Beobachtungen bei den NR/HV-SBR-Systemen. Hier wird auch eine Abnahme in der Tendenz zur Phasenseparation mit steigendem Vinylanteil beobachtet. Gleichzeitig ist diese Beobachtung eine Bestätigung der Vermutung, dass die Werte der Oberflächenenergie von cis-BR fehlerbehaftet sind, weil diese aufgrund der rauen Oberfläche überschätzt werden.

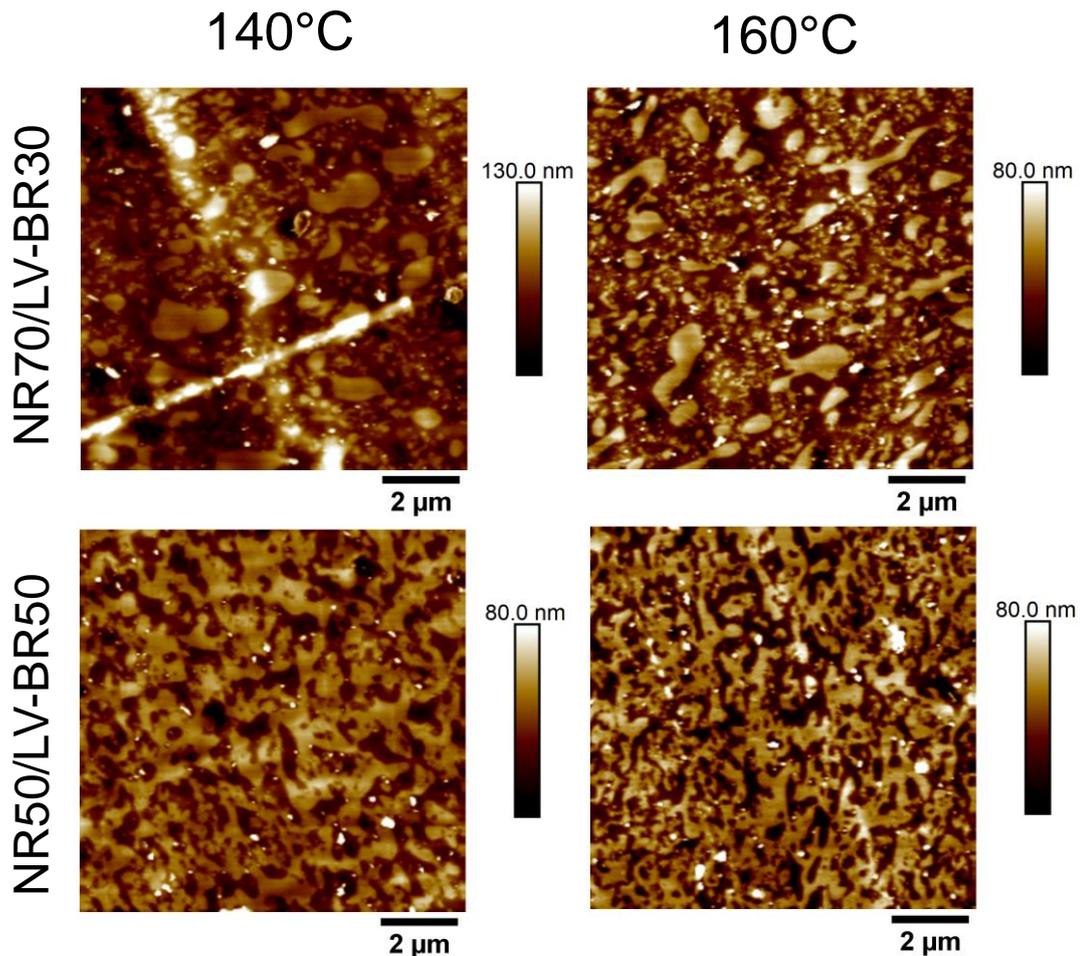


Abbildung 5-20: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie der NR/LV-BR-Blends. 70/30 (oben) und 50/50 (unten).

Das vollständig mischbare NR70/HV-BR30-Blendsystem wurde in gleicher Weise bezüglich des Einflusses der Heiztemperatur auf die Blendmorphologie analysiert. Mit dieser Untersuchung sollte überprüft werden, ob es zur Phasenseparation der beiden Elastomere bei niedrigerer Heiztemperatur wie bei den anderen Beispielen kommt. In Abbildung 5-21 sind die Topographien des NR70/HV-BR30-Blends bei den Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C abgebildet. Bei beiden Heiztemperaturen ist keine morphologische Struktur zu erkennen. Der NR70/HV-BR30-Blend weist weiterhin eine homogene Matrix ohne Phasenseparation auf. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Beobachtungen im NR/HV-SBR-Blend, in dem keine nennenswerte temperaturabhängige Phasenseparation nachgewiesen wird.

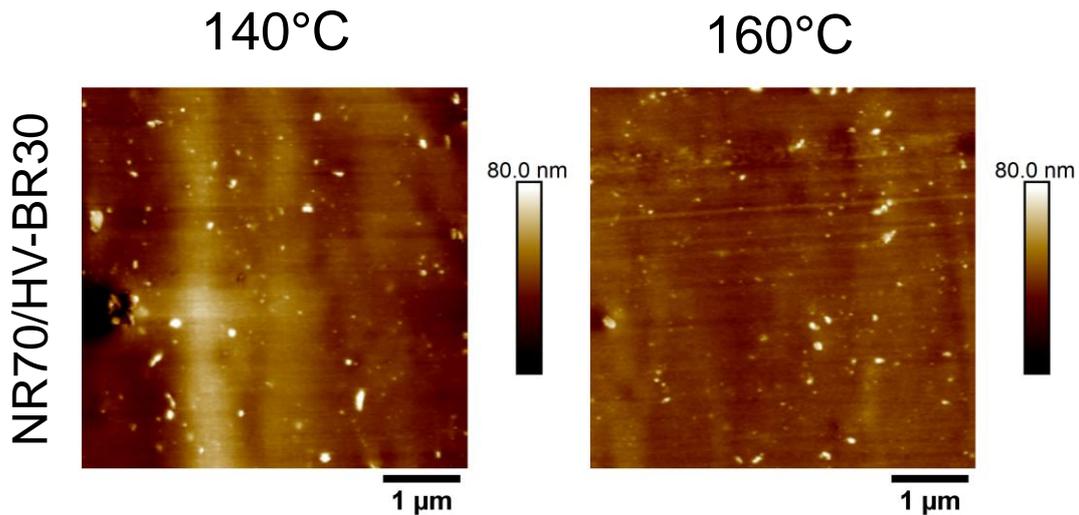


Abbildung 5-21: Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie des NR70/HV-BR30-Blends.

Die Untersuchungen des Einflusses der Heiztemperatur zeigen einen Effekt auf die Blendmorphologie. Bei einer Heiztemperatur von 140 °C ist eine Phasenseparation im Vergleich zu einer Heiztemperatur von 160 °C vorhanden. Die Tendenz zur Phasenseparation nimmt mit steigendem Vinylanteil im SBR oder BR ab. Dieses Verhalten wird auf die höhere Polarität mit steigendem Vinylanteil und daraus resultierenden stärkeren Wechselwirkungen zum NR begründet. Das scheinbar widersprüchliche Verhalten in Bezug auf die LCST wird im nächsten Abschnitt 5.1.4 näher diskutiert.

5.1.4 Einfluss der Heizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen

5.1.4.1 Gegenüberstellung der Morphologien in Abhängigkeit der Heizzeit

Im vorherigen Abschnitt 5.1.3 wurde der Einfluss der Heiztemperatur auf die Morphologie diskutiert. Insgesamt wird eine Phasenseparation bei der niedrigeren Heiztemperatur von 140 °C im Vergleich zu 160 °C festgestellt. Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch zu dem in der Literatur beschriebenen LCST-Verhalten für NR/SBR- und NR-BR-Blends [134–136]. Für diese wird eine Phasenseparation mit steigender Temperatur vorhergesagt [47–49]. Der Widerspruch wird auf die Vernetzungsreaktion während des Heizprozesses zurückgeführt. Es wird die Hypothese aufgestellt, dass die Vernetzung die Phasenseparation der Elastomere hindert, wobei die Hinderung bei 160 °C stärker ausgeprägt ist, als bei 140 °C. Deswegen wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Vulkanisationszeit bei zwei verschiedenen Temperaturen auf die Morphologie in Abhängigkeit von der chemischen Mikrostruktur der Elastomere untersucht. Als Modellgruppe wurden die NR/SBR-Blends gewählt, weil die zwei verschiedenen SBR-Typen

genügend große Unterschiede in der Vinylgruppe aufweisen. Das Verschnittverhältnis der Blends war 70/30.

Vulkanisationskurven werden herangezogen, um den Einfluss der Vernetzungsreaktion auf die Separation zu verstehen. In Abbildung 5-22 sind die Vulkanisationskurven der beiden Blends bei den zwei verschiedenen Temperaturen (140 °C und 160 °C) zu sehen. Die Blends von NR/LV-SBR und NR/HV-SBR zeigen sowohl bei 140 °C als auch bei 160 °C Heiztemperatur jeweils ein ähnliches Vulkanisationsverhalten. Diese Tatsache deutet auf eine ähnliche Vernetzung bei den Blends hin. Bei 140 °C haben beide Blends eine relativ lange Anvulkanisationszeit, die einen plateauartigen Verlauf aufweist. Die Vernetzungsreaktion setzt nach ca. 25 Minuten ein. Im Gegensatz dazu ist die Anvulkanisationszeit bei 160 °C mit einer Dauer von ca. 5 Minuten deutlich verkürzt. Außerdem ist ein Anstieg des Drehmoments während der Anvulkanisation zu erkennen. Dieser deutet auf eine beginnende Vernetzung hin. Die Vulkanisationskurven erklären damit die bei 140 °C größer ausfallende Phasenseparation. Bei 140 °C haben die Elastomere deutlich mehr Zeit zur Phasenseparation aufgrund von Koaleszenz (ca. 25 min), während diese bei 160 °C bereits nach ca. 5 Minuten unterbunden wird.

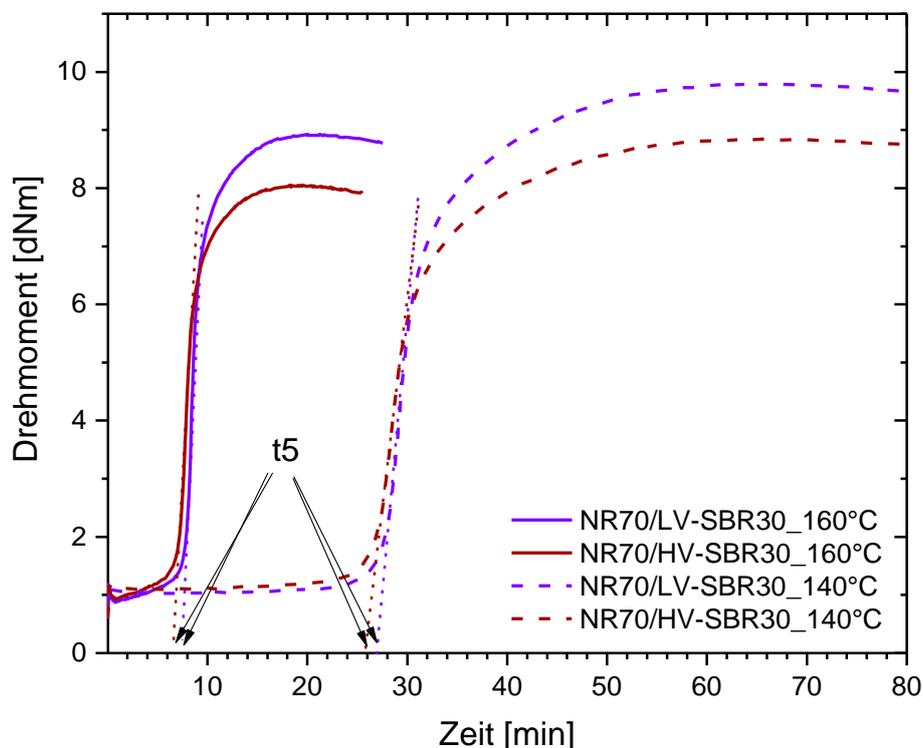


Abbildung 5-22: Vulkanisationskurven von NR70/LV-SBR30 und NR70/HV-SBR30 bei einer Vulkanisationstemperatur von 140 °C und 160 °C. Die Geraden (gepunktet) dienen der Ermittlung des Onsets von t_5 und stellen lineare Fits durch die höchste Steigung dar, die bis zum Schnittpunkt mit der x-Achse extrapoliert werden.

Zusätzlich wurde das Vulkanisationsverhalten der reinen Elastomere bei den zwei verschiedenen Heiztemperaturen bestimmt. Dies dient der Bewertung der Vernetzungsgeschwindigkeit in einer Phase in Abhängigkeit der Vinylkonzentrationen, um daraus einen potenziellen Einfluss auf die Blendmorphologie abzuleiten. In Abbildung 5-23 sind die Vulkanisationskurven der reinen Elastomere dargestellt. Bei beiden Heiztemperaturen besitzt der NR die kürzesten Vernetzungszeiten. Im Vergleich dazu vernetzen der LV-SBR und der HV-SBR bei den selben zwei Temperaturen von 140 °C und 160 °C deutlich langsamer als NR. Trotzdem zeigen beide SBR-Typen bei der jeweils spezifischen Temperatur ein ähnliches Vulkanisationsverhalten. Unabhängig von der Temperatur lässt dieses auf gleiche Vernetzungsmechanismen in beiden Elastomeren schließen. Folglich ist die Vernetzungsreaktion unabhängig von der Vinylkonzentration. Ein Vergleich des Vernetzungsverhaltens der reinen Elastomere mit deren Blends (Abbildung 5-22) zeigt zudem keine großen Unterschiede der Blends untereinander bei den jeweils verschiedenen Heiztemperaturen. Insgesamt wird für beide Blends eine Verkürzung der Vulkanisationszeit aufgrund der Zugabe des NRs beobachtet. Das Verblenden der Synthetikautschuke mit NR hat damit Auswirkungen auf die Vernetzungszeit, jedoch wird der Vernetzungsmechanismus in beiden SBR-Typen durch NR wenig beeinflusst.

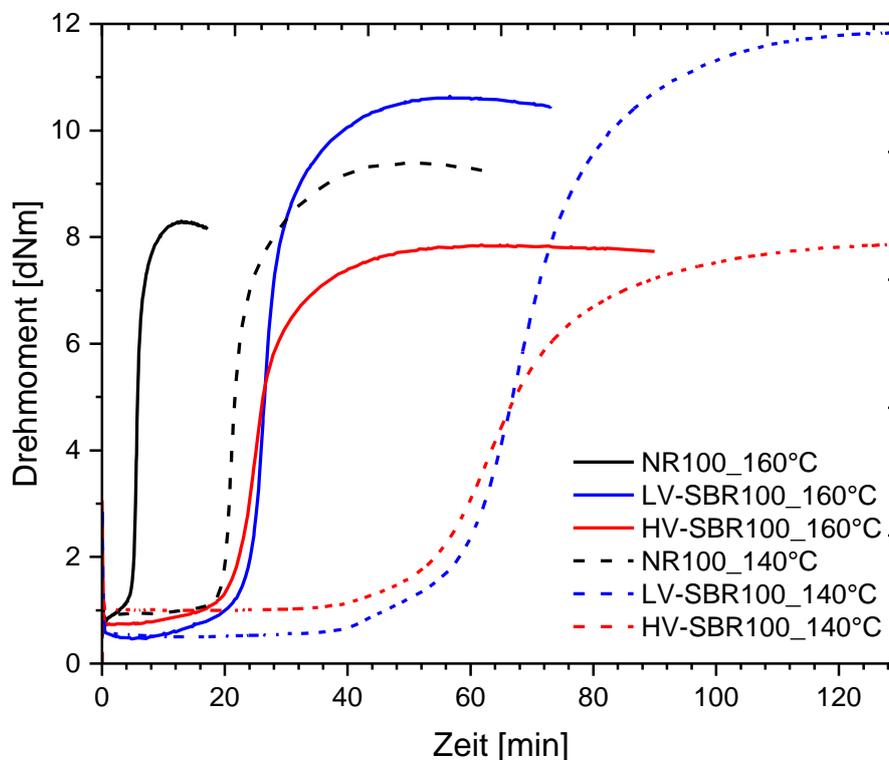


Abbildung 5-23: Vulkanisationskurven der reinen Elastomeren NR, LV-SBR und HV-SBR bei einer Heiztemperatur von 140 °C und 160 °C (durchgezogene Linie).

Aus dem Vulkanisationsverhalten der Blends (Abbildung 5-22) geht hervor, dass vor allem die Anfangsphase entscheidend für die Koaleszenz ist. Deswegen ist es von Interesse die Morphologien der Blends in der Anfangsphase zu charakterisieren. Um die Morphologie der Blends im vergleichbaren Vulkanisationszustand gegenüberzustellen, wurde zur Bestimmung der Heizzeit bei dieser Studie wie folgt verfahren: Der Start der Vernetzung wurde als Zeitpunkt t_5 definiert, wobei zu diesem Zeitpunkt bereits ein Umsatz von 5 % erwartet wird. Zur Ermittlung von t_5 wurde ein linearer Fit durch die höchste Steigung der Kurve gelegt und zur x-Achse extrapoliert. Der Schnittpunkt beider definiert t_5 (siehe Abbildung 5-22). Ausgehend von der Zeit t_5 wurde diese um den Faktor zwei und vier reduziert ($t_{5/2}$ und $t_{5/4}$). Die auf diese Weise ermittelten Heizzeiten sind in Tabelle 5-6 zusammengefasst. Gleichzeitig gibt die Tabelle eine Zusammenfassung über die untersuchten Zustände wieder.

Tabelle 5-6: Überblick der Vulkanisationszeiten (in min) beim NR70/SBR30-Blend bei zwei verschiedenen Temperaturen ($t_5 = 5\%$ Umsatz; $t_{95} = 95\%$ Umsatz).

Proben- bezeichnung	NR70/LV- SBR30 140 °C	NR70/LV- SBR30 160 °C	NR70/HV- SBR30 140 °C	NR70/HV- SBR30 160 °C
t_{95}	47.0	13.8	47.0	12.8
t_5	27.0	7.7	26.0	6.7
$t_{5/2}$	13.5	3.9	13.0	3.4
$t_{5/4}$	6.8	1.9	6.5	-
Nicht-vulkanisiert	0	0	0	0

Im Rahmen dieser Arbeit wurden AFM-Untersuchungen an extrahierten Proben durchgeführt. Durch vorheriges extrahieren der Proben werden Ausblühungen an der Probenoberfläche verhindert, die die AFM-Messungen beeinflussen. Das Extrahieren von schwach vernetzten Proben ist jedoch nicht möglich, weil es zur partiellen Quellung der Proben führt. Die Untersuchung dieser Proben wurde dementsprechend an nicht extrahierten Materialien durchgeführt. Deswegen erfolgte in diesem Fall die Charakterisierung anhand von Adhäsionsbildern. Diese geben die Morphologie in gleicherweise wie die Topographiebilder wieder, sind jedoch weniger anfällig für Ausblühungen, Messerspuren und andere Irregularitäten.

In Abbildung 5-24 sind die Adhäsionsbilder mit einer Scanfläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ für die Analyse des NR70/LV-SBR30-Blends zusammengefasst. Die Abbildung zeigt den Einfluss der Heizzeit und -temperatur auf die Morphologie bei geringen Vulkanisationsgraden im Vergleich zu einer nicht-vulkanisierten und einer vollständig vernetzten Probe ($t \geq t_{95}$).

Die Gegenüberstellung der nicht-vulkanisierten (Gleichgewichtsgröße nach dem Mischen) zu der vollständig vernetzten Probe zeigt eine Größenzunahme der LV-SBR-Domänen. Diese Beobachtung bestätigt das in der Literatur beschriebene LCST-Verhalten in NR/SBR-

Blends [49], das eine Phasenseparation bei Temperaturerhöhung vorhersagt. Doch es gilt weiterhin die Beobachtung, dass die Phasenseparation bei 140 °C stärker ausgeprägt ist im Vergleich zu der Heiztemperatur von 160 °C. Die Betrachtung der resultierenden Morphologie der Vulkanisationsreihe bei 140 °C lässt einen stetigen Zuwachs der LV-SBR-Domänen erkennen. Die stärkste Zunahme in der Domänengröße findet zwischen $t_{5/2}$ (13.5 min) und t_5 (27 min) statt, während nachfolgend mit fortschreitender Zeit (bis t_{95}) keine weitere Veränderung der Domänengröße zu erkennen ist. Dies zeigt, dass keine weitere Koaleszenz der Elastomerphasen stattfinden kann und die Phasenseparation unterbunden ist, sobald die Vernetzung initiiert ist. Bei der Vulkanisationsreihe mit einer Heiztemperatur von 160 °C findet nur eine geringe Zunahme der Domänengröße statt. Dieses deutet darauf hin, dass bei 160 °C bereits bei relativ kurzen Vulkanisationszeiten erste Vernetzungsreaktionen stattfinden, die eine weitere Koaleszenz der Elastomerphasen verhindern. Die Vermutung lässt sich durch einen Vergleich der Anvulkanisationszeit bestätigen (Abbildung 5-22). Bei 160 °C weist die Anvulkanisationszeit bereits eine leichte Steigung auf, die die anfängliche Vernetzung andeutet. Im Gegenteil dazu ist bei 140 °C keine Steigung, sondern ein Plateau während der Anvulkanisationszeit erkennbar, sodass in dieser Zeitperiode Phasenseparation aufgrund von Koaleszenz stattfinden kann. Diese Beobachtungen und die Berücksichtigung des Vernetzungsverlaufs (Abbildung 5-22) bestätigen die Hypothese, dass die Vernetzungsreaktion die Phasenseparation verhindert. Die Hypothese stimmt mit den Untersuchungen von Yamanaka et al. [18] überein, die ein ähnliches Verhalten in kautschuk-modifizierten Epoxidharzen beschrieben. Mit Temperaturerhöhung kommt es zur Phasenseparation, die durch die konkurrierende Vernetzungsreaktion behindert wird.

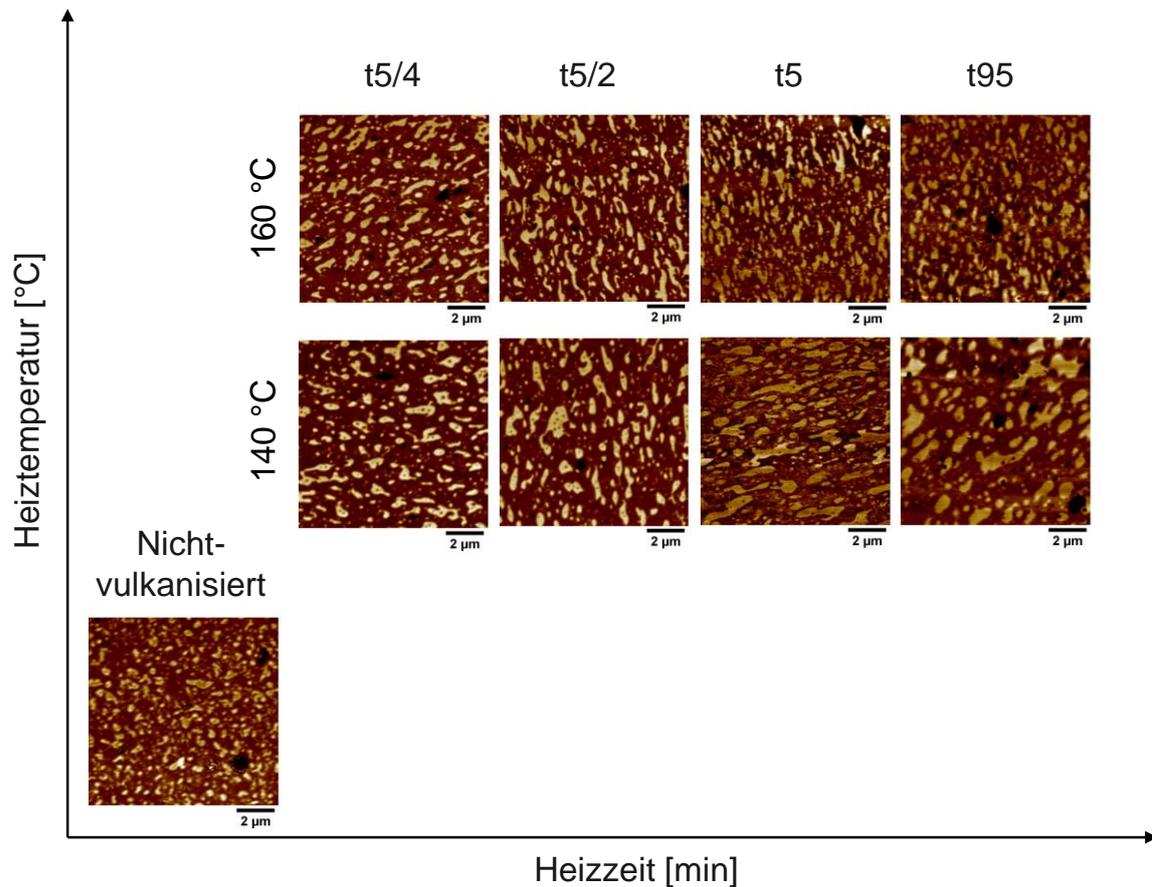


Abbildung 5-24: Gegenüberstellung der AFM-Adhäsionsbilder zur Untersuchung des Einflusses der Vulkanisationszeit und -temperatur auf die Morphologie im NR70/LV-SBR30-Blend.

In Abbildung 5-25 sind die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Heizzeit und -temperatur auf die Morphologie im NR70/HV-SBR30-Blend gezeigt. Die Scanfläche betrug für die deutlich kleineren Domänen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ lassen sich keine auffälligen Veränderungen feststellen. Bei einer Heiztemperatur von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ist ein geringer Zuwachs der Domänengröße beim HV-SBR mit fortschreitender Vulkanisationszeit zu beobachten. Gleichzeitig treten vermehrt NR-Bereiche auf, die frei von SBR sind. Beide Beobachtungen sind Hinweise auf Phasenseparation.

Insgesamt sind im Vergleich zum NR/LV-SBR-Blend nur kleine Veränderungen in der Morphologie erkennbar. Bei einer guten Mischbarkeit der Elastomere ist die Tendenz zur Phasenseparation deutlich schwächer ausgeprägt, obwohl die Elastomere im Blend bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ eine vergleichbar lange Zeit zur Koaleszenz hätten. Die Elastomerphasen streben keine Minimierung der gegenseitigen Kontaktfläche zueinander an. Dies ist auf die ähnlichen polaren Wechselwirkungen der beteiligten Komponenten zurückzuführen.

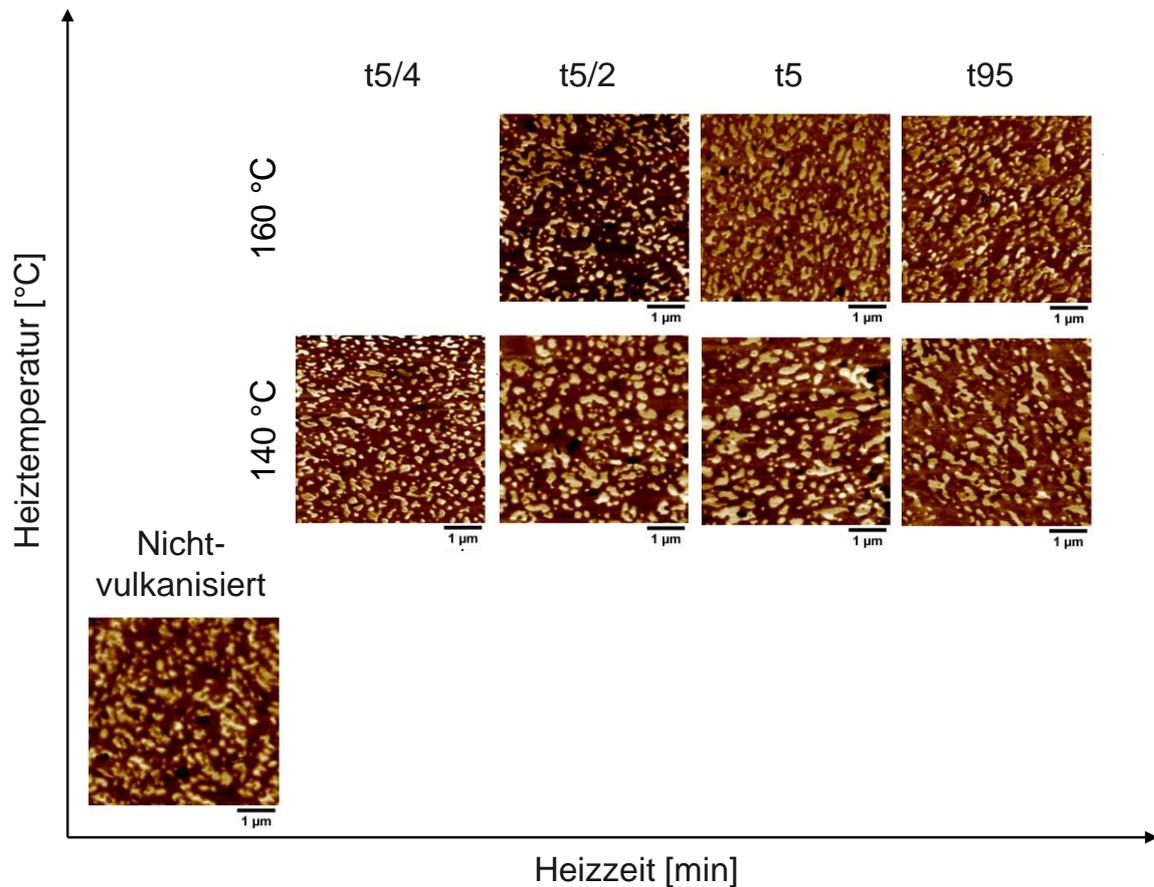


Abbildung 5-25: Gegenüberstellung der AFM-Adhäsionsbilder zur Untersuchung des Einflusses der Vulkanisationszeit und -temperatur auf die Morphologie im NR70/HV-SBR30-Blend.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass die Anvulkanisationszeit bei den verschiedenen Heiztemperaturen die Phasenseparation bestimmt. Mit Beginn der Vernetzungsreaktion wird die Koaleszenz der Phasen gestoppt. Insgesamt wird die Koaleszenz der Domänen bei der höheren Heiztemperatur von 160 °C durch die kürzere Anvulkanisationszeit im Vergleich zu 140 °C eher unterbunden. Dies äußert sich in kleineren Domänengrößen. Die fortschreitende Vernetzung der Phasen im Elastomerblend beeinflusst im Anschluss nicht mehr die Morphologie.

5.1.4.2 Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Heizzeit und -temperatur

Darüber hinaus wird das nanomechanische Verhalten für die NR/SBR-Blends in Abhängigkeit der Heiztemperatur und -zeit ermittelt. Hierzu wurde die Charakterisierung an den Proben aus Abschnitt 5.1.4.1 durchgeführt. D.h. der Modul wurde in Abhängigkeit des Vernetzungsgrades bei zwei verschiedenen Temperaturen von 140 °C und 160 °C untersucht. Die Ergebnisse dieser Charakterisierung sind in Abbildung 5-26 für den

NR70/LV-SBR30-Blend zusammengestellt. Für beide Heiztemperaturen ist ein ähnlicher Trend zu erkennen. Bei sehr geringen Vernetzungsgraden von $t_{5/4}$ und $t_{5/2}$ weisen die Blends einen relativ niedrigen Modul auf. Bei einem Vernetzungsgrad von 5 % kommt es zu einer Erhöhung des Moduls. Dies zeigt, dass schon eine geringe Vernetzung für eine gewisse Festigkeit im Material sorgt. Der Modul steigt weiter an, wenn es zur vollständigen Vernetzung (t_{95}) kommt, wobei der Anstieg nicht mehr so stark ausgeprägt ist. Der geringe Unterschied in den Modulwerten zwischen t_5 und t_{95} kann zum einen präparative Gründe als Ursache haben. So wurde t_5 durch manuelles Extrapolieren definiert. Der Grad der tatsächlichen Vernetzung kann jedoch fortgeschrittener sein. Nach Beginn der Reaktion läuft die Vernetzung relativ schnell ab, sodass kleine Zeitunterschiede große Veränderungen in der Vernetzung bewirken (siehe Steigung in Abbildung 5-22). Außerdem kann das Quenchen der Vernetzungsreaktion mit kaltem Wasser Abweichungen in der Vernetzung mit sich bringen. Weiterhin muss beachtet werden, dass die Proben, um Quellung zu vermeiden, im nicht-extrahierten Zustand analysiert wurden. Somit können potenzielle Ausblühungen an der Oberfläche, die die Cantileverspitze kontaminieren, gleichfalls einen Einfluss auf die Messungen haben.

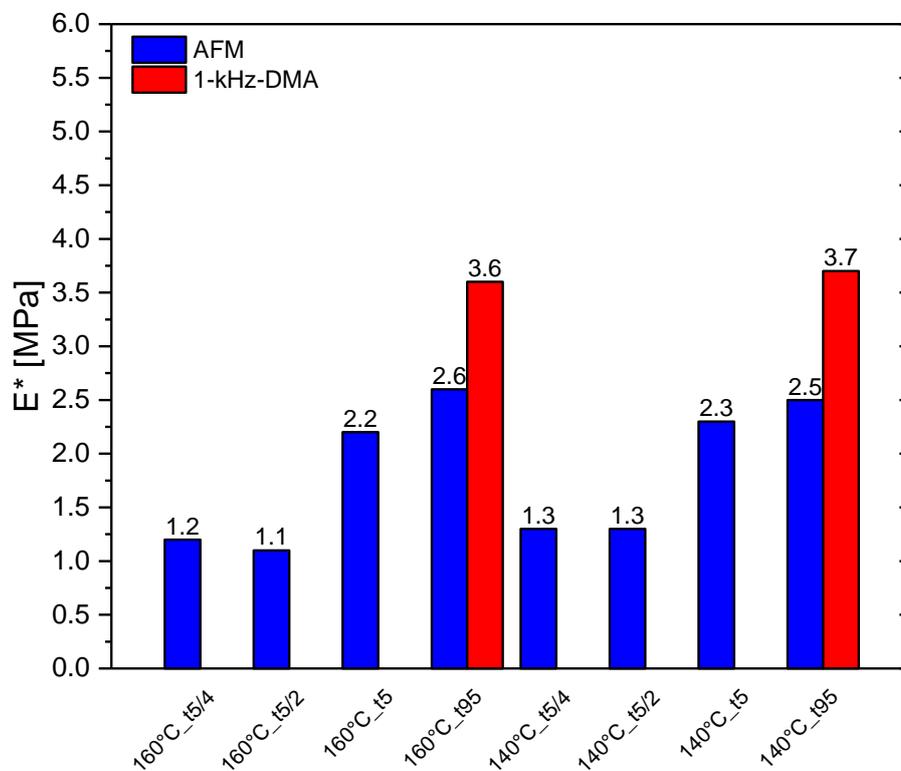


Abbildung 5-26: Gegenüberstellung der AFM-Modulwerte für NR70/LV-SBR30 bei Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit im Vergleich zu den Modulwerten der 1-kHz-DMA (nur t_{95}).

In gleicher Weise wurden die nanomechanischen Eigenschaften des NR70/HV-SBR30-Blends bei den zwei verschiedenen Temperaturen von 140 °C und 160 °C in Abhängigkeit der Zeit charakterisiert (Abbildung 5-27). Bei geringer Vernetzung sind die Modulwerte für beide Temperaturen niedrig, wobei mit größer werdendem Vernetzungsgrad der Modul ansteigt. Die Ergebnisse sind somit vergleichbar mit dem NR70/LV-SBR30-Blend. In diesem Beispiel ist ein größerer Unterschied der Modulwerte zwischen t5 und t95 zu erkennen. Dieses Verhalten entspricht mehr der Annahme, dass mit höherer Vernetzung der Modul ansteigt. Für dieses Beispiel wurden bei den Untersuchungen weniger Kontaminationsprobleme des Cantilevers im Vergleich zum NR70/LV-SBR30-Blend beobachtet.

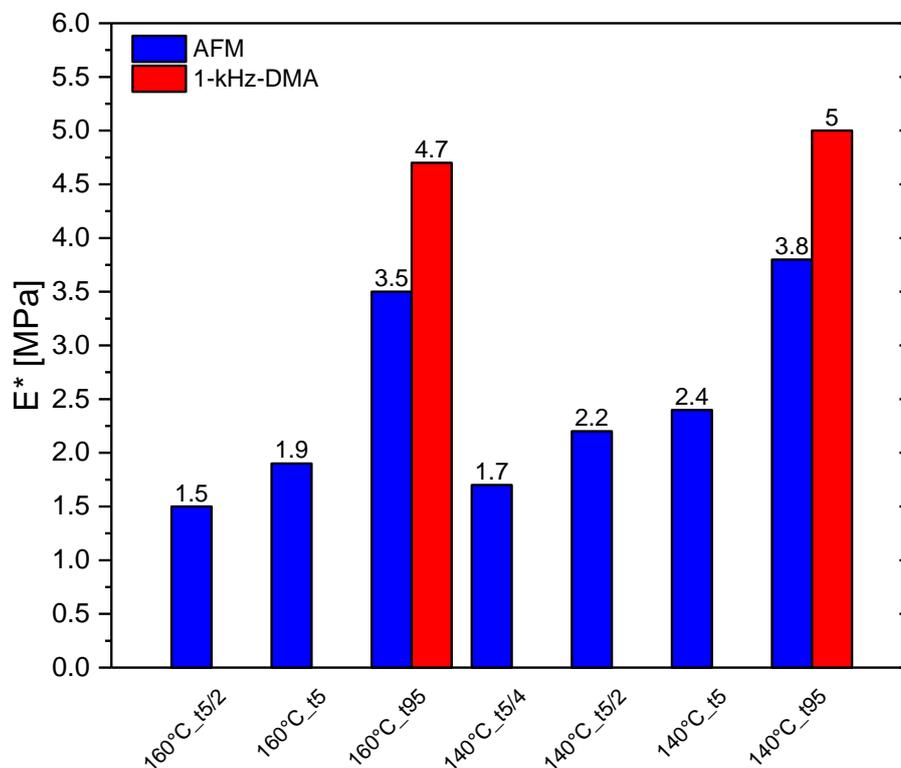


Abbildung 5-27: Gegenüberstellung der AFM-Modulwerte für NR70/HV-SBR30 bei Heiztemperaturen von 140 °C und 160 °C in Abhängigkeit der Vulkanisationszeit im Vergleich zu den Modulwerten der 1-kHz-DMA (nur t95).

Ein Vergleich der AFM- und 1-kHz-DMA-Ergebnisse für die vollständig vernetzten Proben lässt erneut ein komplementäres Verhalten bezüglich der Moduln erkennen. Außerdem kann aus den Untersuchungen geschlossen werden, dass der Modul bei den NR/LV-SBR-Blends nur in einem geringen Maße von der Heiztemperatur abhängt und vielmehr der Vernetzungsgrad entscheidend ist. Im Falle des NR/HV-SBR-Blends ist dagegen ein

leichter Anstieg der Modulwerte von 160 °C zu 140 °C Heiztemperatur zu erkennen. Die Beobachtung deutet auf verbesserte mechanische Eigenschaften bei niedrigeren Heiztemperaturen hin. Fan et al. [188] und Walker et al. [200] weisen ebenfalls verbesserte mechanische Eigenschaften bei niedrigeren Heiztemperaturen nach und führen es auf die Vernetzungsdichte zurück. Diese nimmt mit steigender Temperatur ab. Eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung lässt sich für dieses Beispiel zunächst nicht aus der Charakterisierung der Nanostruktur und Nanomechanik ableiten, da eigentlich verbesserte mechanische Eigenschaften für kleinere Domänengrößen zu erwarten sind [201]. Dennoch ist bekannt, dass die Domänengröße entscheidend für die Eigenschaften von Reifen ist. Das Risswachstum ist in Blends mit größeren Domänen stärker ausgeprägt als in Blends mit kleinen Domänen [49].

5.1.5 Einfluss des Mischens

In diesem Abschnitt wird anhand von den bereits charakterisierten NR/SBR- und NR/BR-Blends (Verschnittverhältnis 70/30) überprüft, ob die Blendmorphologie infolge des Mischprozesses beeinflusst wird. Bei dieser Untersuchung wurden die Blends einerseits in einem Mischprozess mit definierter Zeit im Innenmischer hergestellt. Andererseits wurde ein Prozess gewählt, bei dem die Proben so lange gemischt wurden, bis diese als homogen befunden wurden. So konnte das Erreichen eines Gleichgewichtszustandes der Domänengröße angenommen werden. Bei diesem Ansatz wurden die Mischungen entweder vollständig auf der Walze (NR/BR) oder in einer Kombination aus Innenmischer/Walze (NR/SBR) hergestellt (Tabelle 4-6).

Der Einfluss des Mischprozesses wird für NR/LV-SBR- und NR/HV-SBR-Blends in Abbildung 5-28 gezeigt. Ein Vergleich der resultierenden Blendmorphologien im NR70/LV-SBR30-Blend bei Scanflächen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ für die zwei Herstellarten lässt keine Unterschiede erkennen. Für beide Herstellungsprozesse ist eine Domänen/Matrix-Struktur mit heterogener Domänenverteilung zu erkennen. In beiden sind sowohl kleine sphärische als auch große verzerrte Domänen zu beobachten. Die Größe dieser heterogenen Domänen scheint jeweils ähnlich zu sein.

Für den NR70/HV-SBR30-Blend ist gleichermaßen keine Abhängigkeit der Blendmorphologie vom Herstellungsprozess zu erkennen (Scanflächen $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, Abbildung 5-28 unten). In beiden Fällen ist erneut eine Domänen/Matrix-Struktur zu sehen. Die Domänengrößenverteilung ist weiterhin heterogen. Außerdem sind für beide Herstellungsprozesse viele verformte Domänen zu erkennen. Die Beobachtung, dass die Domänen vom HV-SBR insgesamt deutlich kleiner sind als von LV-SBR, bleibt weiterhin bestehen. Dies zeigt, dass die eingestellte Blendmorphologie von der chemischen Mikrostruktur der Kautschuke und

nicht vom Mischprozess abhängt, wenn eine Probe bis zur Einstellung der Gleichgewichtsgröße der Domänen gemischt wird.

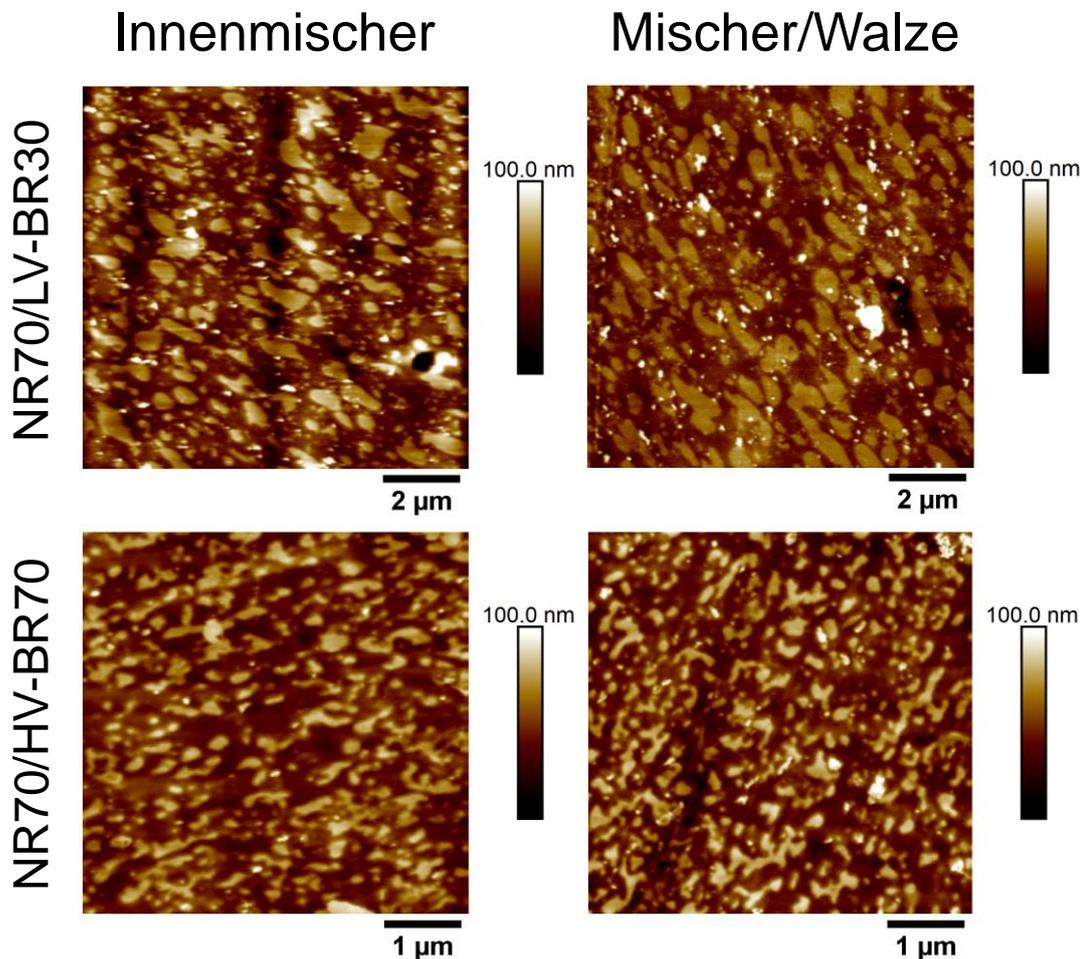


Abbildung 5-28: Gegenüberstellung der Blendmorphologien in Abhängigkeit des Mischprozesses für NR70/LV-SBR30 (oben) und NR70/HV-SBR30 (unten). Herstellungsprozess im Innenmischer (links) und Mischer/Walze-Kombination (rechts).

Bei der NR70/BR30-Modellgruppe erfolgte die Herstellung der Mischungen entweder vollständig auf der Walze oder vollständig im Innenmischer. Bei dieser Modellgruppe wurde bei allen Beispielen zum Zweck einer ausreichenden Übersicht eine Scanfläche von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ untersucht. Wie sich der Herstellungsprozess auf die einstellende Morphologie auswirkt, ist in Abbildung 5-29 zu sehen. Der NR70/cis-BR30-Blend (Abbildung 5-29 oben) weist nach beiden Herstellungsprozessen eine Domänen/Matrix-Struktur mit einer stark heterogenen Domänenverteilung auf. In beiden Fällen sind große cis-BR-Domänen zu finden, die mehrere Mikrometer groß sind. Die großen Domänen können sowohl sphärisch als auch stark verzehrt sein. Außerdem sind kleine Domänen mit Abmessungen im Nanometerbereich in der Matrix verteilt, die vorwiegend sphärisch sind. Im Ganzen

scheinen die cis-BR-Domänen der im Innenmischer hergestellten Blends etwas stärker verzehrt zu sein im Vergleich zum Innenmischer.

Im NR70/LV-BR30-Blend bildet die LV-BR-Phase für beide Mischprozesse Domänen in der NR-Matrix aus. Die LV-BR-Domänen weisen wie die cis-BR-Domänen eine heterogene Größenverteilung auf, wobei die großen Domänen kleiner als im NR/cis-BR-Blend sind. Darüber hinaus werden für beide Herstellarten viele kleine sphärische Domänen beobachtet, die sich homogen in der Matrix verteilen. Dies ist ein Unterschied zum NR/cis-BR-Blend. Hier wird eine geringere Anzahl solcher kleinen sphärischen Domänen gefunden, die zusätzlich ungleichmäßig in der Matrix vorliegen, wobei dies erneut unabhängig vom Mischprozess für beide Beispiele gilt.

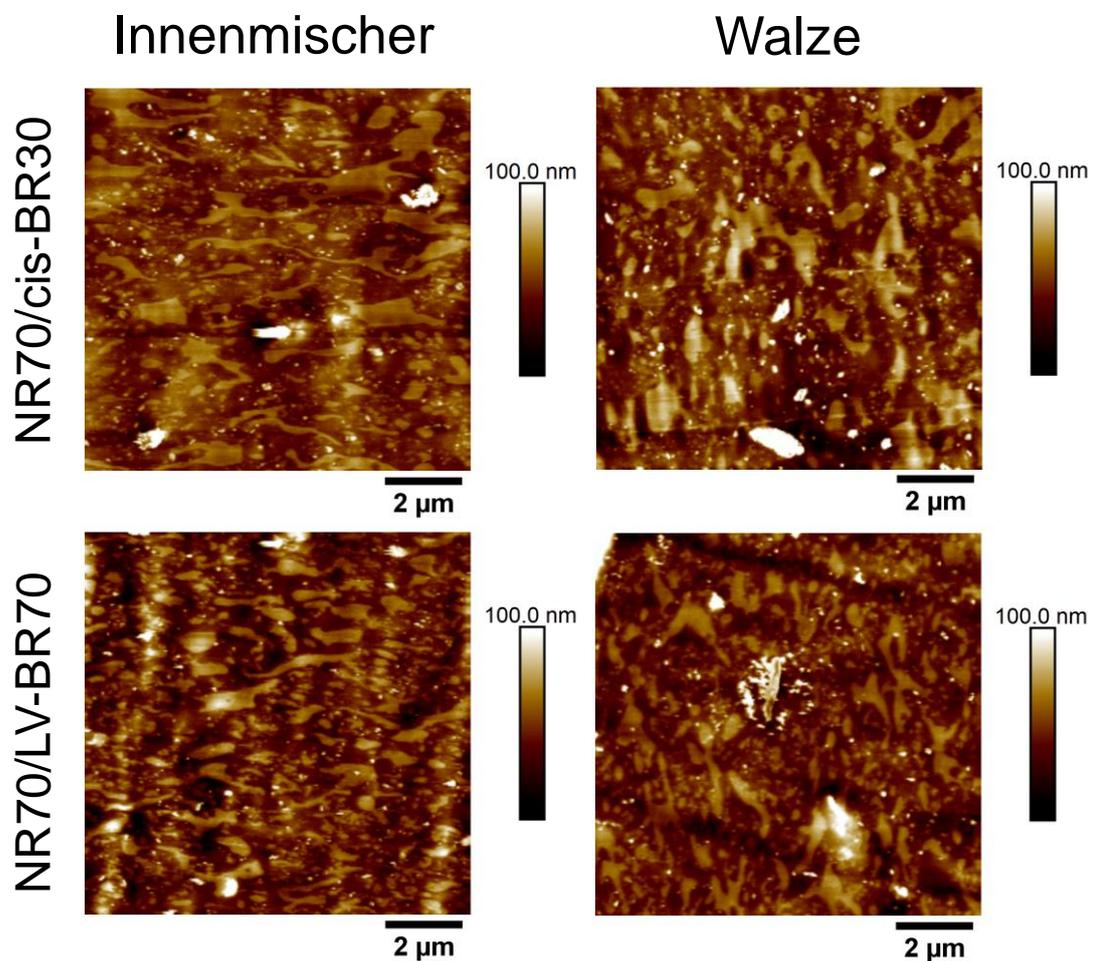


Abbildung 5-29: Gegenüberstellung der Blendmorphologien in Abhängigkeit des Mischprozesses für NR70/cis-BR30 (oben) und NR70/LV-BR30 (unten). Herstellungsprozess im Innenmischer (links) und Walze (rechts).

Aus den Untersuchungen der NR/SBR- und NR/BR-Blends bezüglich des Einflusses des Herstellungsprozesses auf die Morphologie geht hervor, dass die Morphologie in erster Linie unabhängig vom Mischprozess ist. Dabei wird bei dieser Studie eine Mischbarkeit bis

zum Gleichgewicht angenommen, d.h. weiteres Mischen bringt keine Verbesserung der Mischbarkeit hervor [45]. Im Falle eines Gleichgewichtszustandes zeigt sich, dass insbesondere die Mikrostruktur der Elastomere und nicht der Herstellungsprozess die Morphologie der Blends bestimmt.

5.2 Füllstoffe in Elastomerblends

Die nanoskopischen Strukturen und deren mechanischen Eigenschaften werden für ungefüllte Elastomerblends im Abschnitt 5.1 diskutiert. Mit Hilfe der vorangegangenen Untersuchungen und Erkenntnisse werden in diesem Abschnitt gefüllte Systeme bezüglich der Füllstoffdispersion sowie an ausgewählten Beispielen bezüglich der mechanischen Eigenschaften analysiert. Hierzu wurden die bereits charakterisierten NR/SBR- und NR/BR-Blends mit Verschnittverhältnissen von 70/30 eingesetzt. Für alle Blends (NR/LV-SBR, NR/HV-SBR, NR/LV-BR und NR/cis-BR) wurden jeweils Ruß und Silika als Füllstoffe verwendet, wobei Füllgrade von je 10 phr und 25 phr gewählt wurden. In Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8 ist eine Übersicht der betrachteten Proben gegeben. Weiterhin wurde ein funktionalisierter SBR-Typ eingeführt, um den Einfluss der Funktionalisierung auf die Dispersion der Füllstoffe zu charakterisieren.

Bei diesen Untersuchungen steht die AFM-Analyse und deren Anwendbarkeit für die Dispersionsbewertung und Differenzierungen in den einzelnen Elastomerphasen im Vordergrund. Die Füllstoffdispersion wird an Parametern wie Elastomerart (SBR oder BR mit und ohne Funktionalisierung), chemische Mikrostruktur sowie Füllstoffgehalt- und Füllstoffart (Ruß oder Silika) diskutiert. Es soll überprüft werden, ob Änderungen dieser Parameter die Dispersion verändern und in wie weit, dies mit dem AFM charakterisiert werden kann. Prozesstechnische Parameter, die die Dispersion in gleichem Maße beeinflussen können, werden in dieser Arbeit nicht diskutiert. TEM-Analysen werden zur Unterstützung der Dispersionsuntersuchungen mit dem AFM herangezogen.

5.2.1 Füllstoffverteilung in Elastomerblends in Abhängigkeit der Füllstoffart und -konzentration

Aufbauend auf dem vorangegangenen Abschnitt 5.1 wird zuerst die Füllstoffverteilung in den NR/SBR-Blends diskutiert. Im Anschluss daran folgt die Diskussion der verschiedenen NR/BR-Blends. Dabei werden die mit Ruß gefüllten Blends zuerst und die mit Silika gefüllten Blends als zweites untersucht.

Für den NR/LV-SBR-Blend sind in Abbildung 5-30 die Rußverteilung und in Abbildung 5-31 die Silikaverteilung bei zwei verschiedenen Füllstoffgehalten (10 und 25 phr) zu sehen. Die Abbildungen zeigen jeweils einen Bildausschnitt von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$.

Im niedrig gefüllten NR/LV-SBR-Blend aggregiert der Ruß. Dagegen wird beim höher gefüllten Blend eine bessere Dispersion des Rußes aufgrund der höheren Scherkräfte erreicht. Bei beiden Füllstoffgehalten ist der Ruß vorwiegend in der NR-Matrix und nur vereinzelt in den LV-SBR-Domänen zu finden. Im höher gefüllten Zustand lagert sich der Ruß vermehrt an der Grenzfläche der beiden Phasen an, wobei die NR-Phase dennoch stärker gefüllt ist. Die Präferenz des Rußes für die polare NR-Phase ist auf die zum Teil vorhandenen polaren Carbonylgruppen an der Oberfläche des Rußes zurückzuführen, die die Polarität im Ruß erhöhen [117].

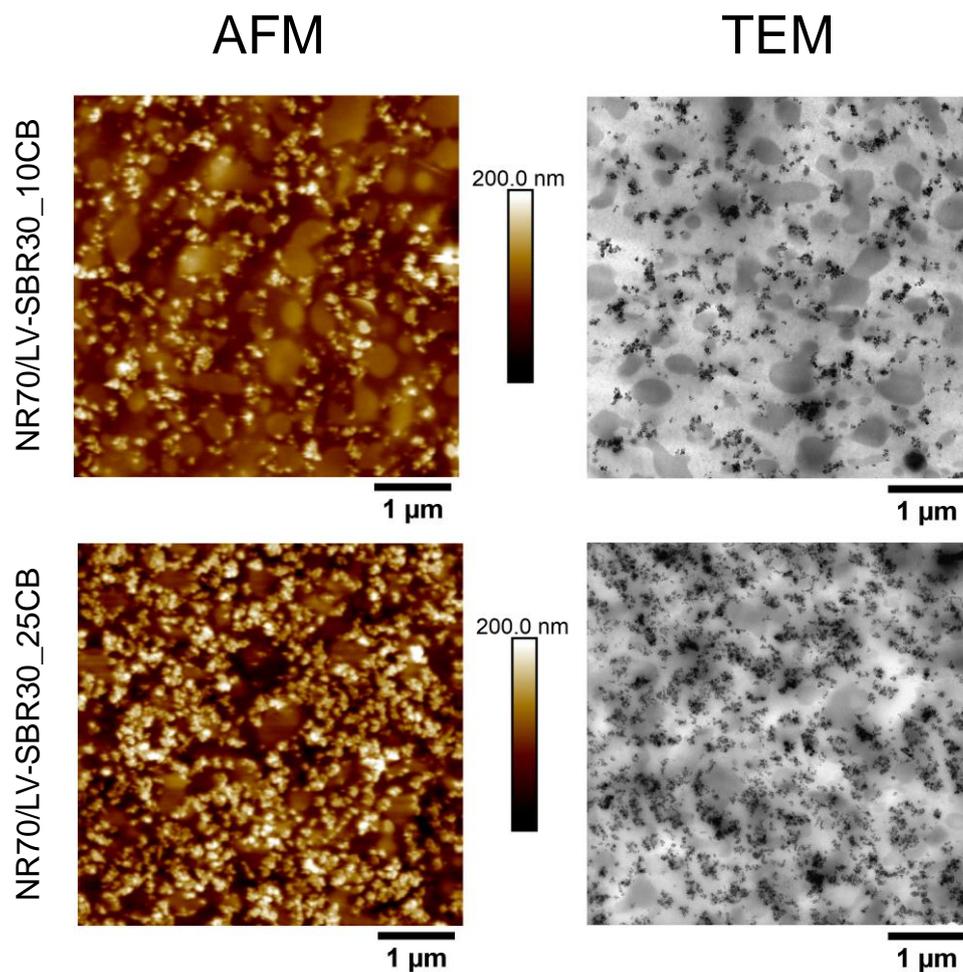


Abbildung 5-30: Rußverteilung im NR70/LV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Im Falle der mit Silika gefüllten Blends (Abbildung 5-31) agglomerieren die Silika-Füllstoffe relativ stark bei beiden Füllstoffgehalten. Dies wird vor allem in den TEM-Bildern sichtbar, in denen vermehrt große Silika-Cluster zu finden sind. Die Neigung zur Agglomeration ist auf die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen der Silika-Partikel zurückzuführen. Dies ist ein Hinweis auf die unzureichende Verträglichkeit des Silikas zur Elastomerphase trotz der Hydrophobierung der Silika-Oberfläche mit Silan.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Silika-Oberfläche unzureichend hydrophobiert ist.

Wie beim Ruß wird eine Präferenz des Silikas für die NR-Matrix festgestellt. Diese Beobachtung lässt sich mit den ermittelten Oberflächenenergien begründen (Tabelle 5-1). Das polare Silika verteilt sich bevorzugt im stärker polaren NR als in den unpolaren LV-SBR-Domänen. Diese Beobachtung ist konsistent mit Stöckelhuber et al. [197], die ebenfalls eine bessere Dispergierbarkeit des Silikas in der NR-Phase aufgrund der Polarität voraussagen.

Ein Vergleich des AFM- und TEM-Bildes im höher gefüllten Zustand (Abbildung 5-31 unten), lässt mehr ungefüllte Bereiche der NR-Matrix im TEM-Bild erkennen. Dies zeigt, dass die TEM-Präparation Einfluss auf das Probenmaterial hat. Bei der Probenpräparation kann es zur partiellen Quellung der Elastomere durch das Wasser/Dimethylsulfoxid-Gemisch kommen. Weiterhin kann die Probe Zugbeanspruchungen erfahren. Hier werden die Vorteile des AFMs ersichtlich, da das Probenstück bei der Probenpräparation nicht mit einem Lösemittel in Kontakt kommt und zudem keine Zugbelastung erfährt. Eine Aggregation der Füllstoffe wird dagegen leichter durch das TEM als durch das AFM erkannt. Die Differenzierung zwischen Silika und Ruß ist mit der Transmissionselektronenmikroskopie eindeutiger. Die Ruß-Partikel sind größer als die Silika-Primärteilchen. Dies ist mit dem AFM nur schwer zu unterscheiden. Bei der Füllstoffdispersion liefern beide Methoden angemessene Ergebnisse. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich schlussfolgern, dass AFM- und TEM-Untersuchungen sich gegenseitig ergänzen und zu genaueren Differenzierungen führen.

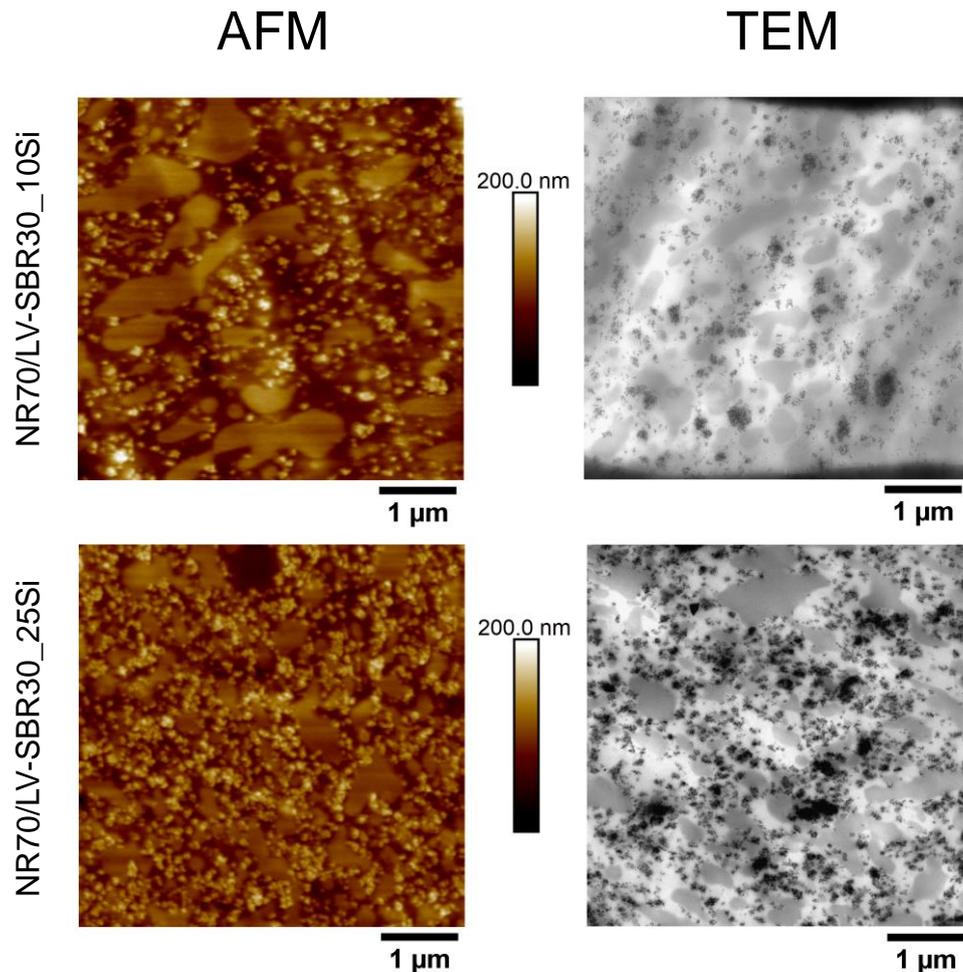


Abbildung 5-31: Silikaverteilung im NR70/LV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Die Ruß- und Silikaverteilung (Abbildung 5-32 und Abbildung 5-33) im NR/HV-SBR-Blend wurde wegen der kleineren HV-SBR-Domänen bei einer reduzierten Fläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ untersucht.

Im NR/HV-SBR-Blend favorisiert der Ruß wieder die NR-Phase. Zudem sind in diesem Blend Ruß-Partikel in den HV-SBR-Domänen vorzufinden. Dies gilt insbesondere für den höher gefüllten NR/HV-SBR_25CB-Blend, in dem sich der Ruß vermehrt an der Grenzfläche ansammelt, weswegen auch im AFM-Bild vermehrt ungefüllte NR-Bereiche auftreten. In diesem Fall werden Letztere nicht infolge der Probenpräparation hervorgerufen.

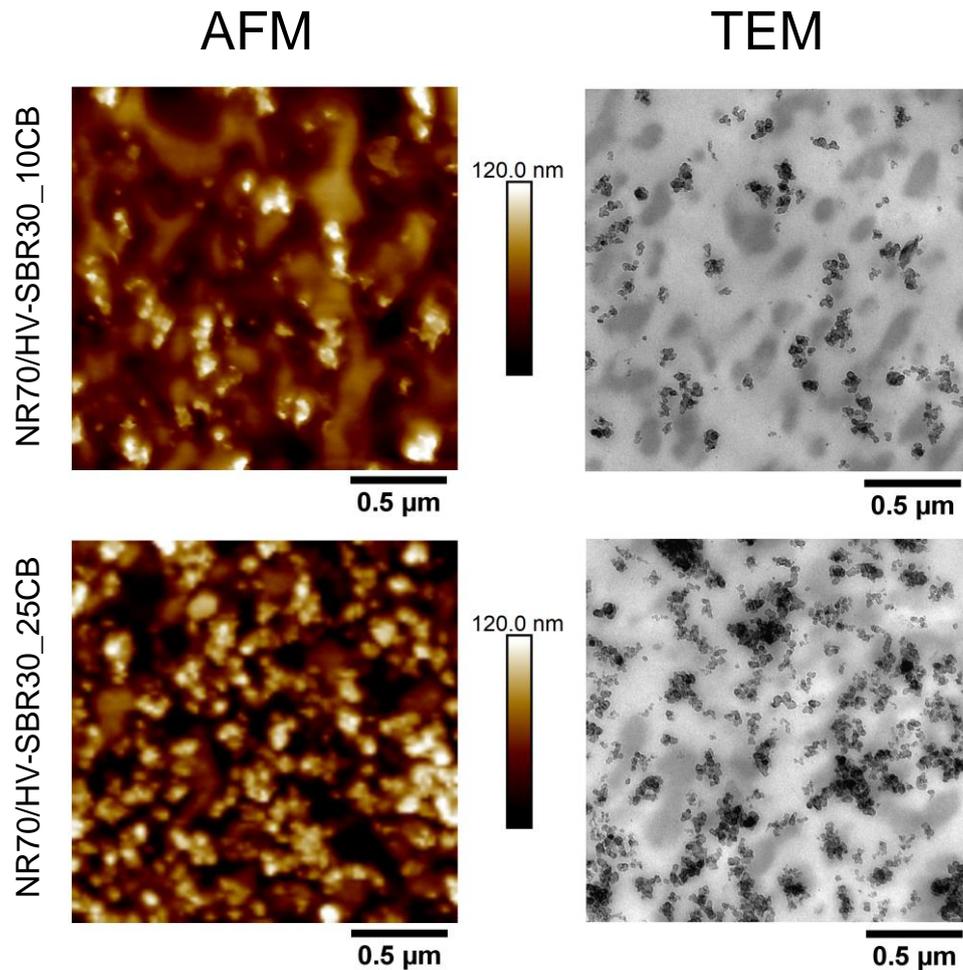


Abbildung 5-32: Rußverteilung im NR70/HV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Bei den Silika gefüllten NR70/HV-SBR30-Blends tritt unabhängig vom Füllgrad eine hohe Agglomeration der Füllstoffe auf. Das polare Silika lässt sich trotz Hydrophobierung mit Silanen unzureichend in den im Verhältnis dazu unpolaren Elastomeren dispergieren. Im höher gefüllten NR70/HV-SBR30_Si25-Blend sind die Silika-Cluster häufig an den Phasengrenzen und zum Teil in den HV-SBR-Domänen zu finden, sodass wieder ungefüllte NR-Bereiche auftreten. Die stärkere Präferenz des Silika für die HV-SBR-Phase im Vergleich zur LV-SBR-Phase ist auf die unterschiedlichen polaren Anteile der Oberflächenenergie zurückzuführen. HV-SBR besitzt einen deutlich höheren polaren Anteil der Oberflächenenergie als LV-SBR. Außerdem ähnelt der polare Anteil der Oberflächenenergie des HV-SBR dem des NRs, sodass keine Präferenz für eine Phase zu erwarten ist. Dies erklärt die vermehrte Ansammlung an den Phasengrenzen und die zunehmende Anzahl an ungefüllten NR-Bereichen im Blend.

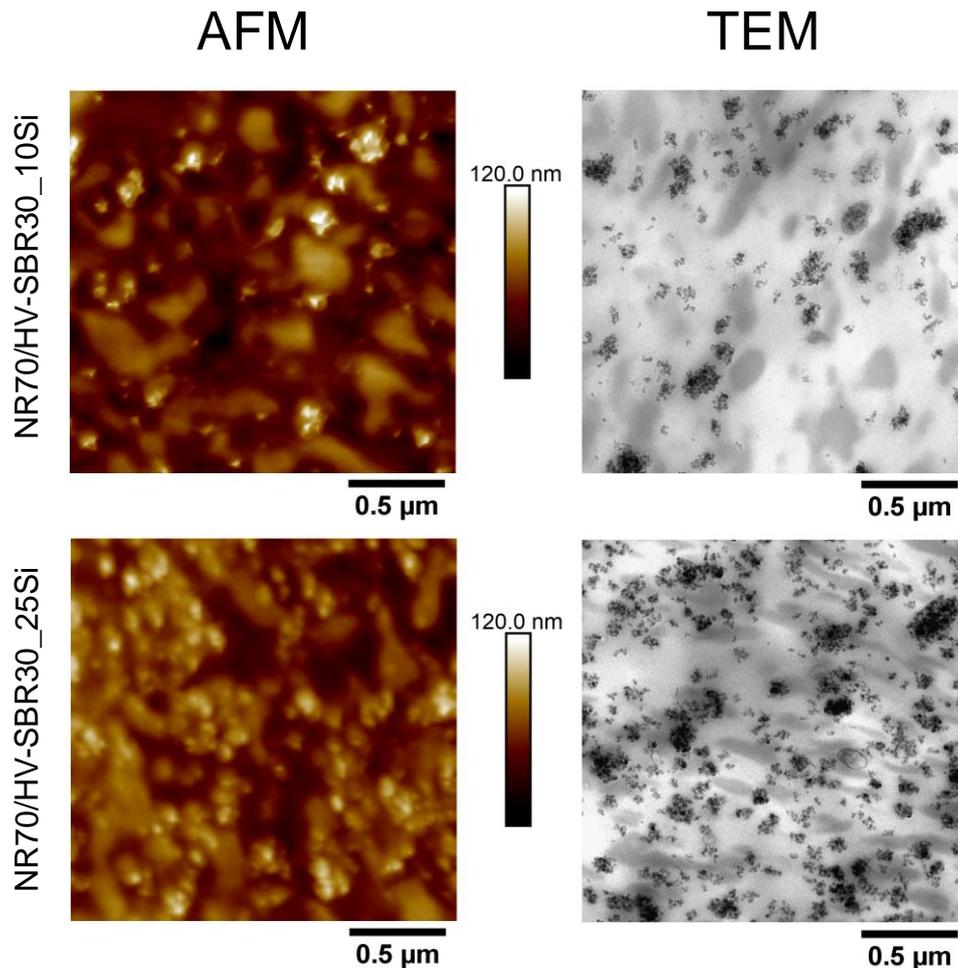


Abbildung 5-33: Silikaverteilung im NR70/HV-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Die Untersuchungen der Ruß- und Silikaverteilung in NR/LV-SBR und NR/HV-SBR zeigen insgesamt eine Präferenz beider Füllstoffarten für die NR-Matrix. Diese ist vor allem bei einem niedrigen Füllstoffgehalt zu beobachten. Die Präferenz für NR ist beim niedrigen Füllstoffgehalt auf den höheren NR-Anteil im Blend zurückzuführen. Zudem liegen die Füllstoffe im niedrig gefüllten Blend stärker agglomeriert vor, weil die Scherkräfte während des Mischprozesses nicht zum Verkleinern der Agglomerate ausreichen. Eine Beurteilung der Füllstoffverteilung ist somit schwierig. Für zuverlässigere Schlussfolgerungen sollten daher die höher gefüllten Blends herangezogen werden, da bei diesen höhere Scherkräfte auf die Agglomerate und Aggregate im Mischprozess gewirkt haben. Im Falle der höher gefüllten Blends wird der Ruß zum kleinen Teil in den SBR-Domänen gefunden. Bei den mit Silika gefüllten Blends wird dies nur für den polaren HV-SBR beobachtet. Im NR/LV-SBR-Blend sind trotz des gleichen Füllgrades keine Silika-Partikel im LV-SBR vorhanden. Die Polarität der Blends lenkt hierbei die Füllstoffverteilung, obwohl insgesamt der Füllgrad niedrig ist und NR im Überschuss vorliegt.

Zusätzlich zu den bereits charakterisierten Blends wurde die Füllstoffverteilung in einem NR/SBR-System untersucht, bei dem ein Ende der Polymerketten des SBRs mit Hydroxylgruppen funktionalisiert ist (OH-SBR). Die Funktionalisierung soll die Dispersion des Silikas im SBR fördern. Dies wird im Folgenden für einen NR70/OH-SBR30-Blend mit 25 phr Silika analysiert. Die AFM- und TEM-Ergebnisse der Silikaverteilung für eine Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ sind in Abbildung 5-34 gezeigt. Die Silika-Füllstoffe befinden sich zu kleinen Anteilen in den SBR-Domänen und zu großen Anteilen an den Grenzflächen der beiden Phasen. Bezüglich der NR-Matrix sind viele ungefüllte Bereiche zu erkennen. NR scheint nicht mehr die bevorzugte Phase wie beim nicht-funktionalisierten NR70/LV-SBR30-Blend zu sein, obwohl die Vinylanteile im SBR vergleichbar sind (siehe Tabelle 4-1). Die Funktionalisierung des SBRs ermöglicht die Präferenz des Silikas für die SBR-Phase. Gleichzeitig bestätigt diese Beobachtung, dass eine Präferenz für die Unterschuss-Komponente (OH-SBR) durchaus bestehen kann.

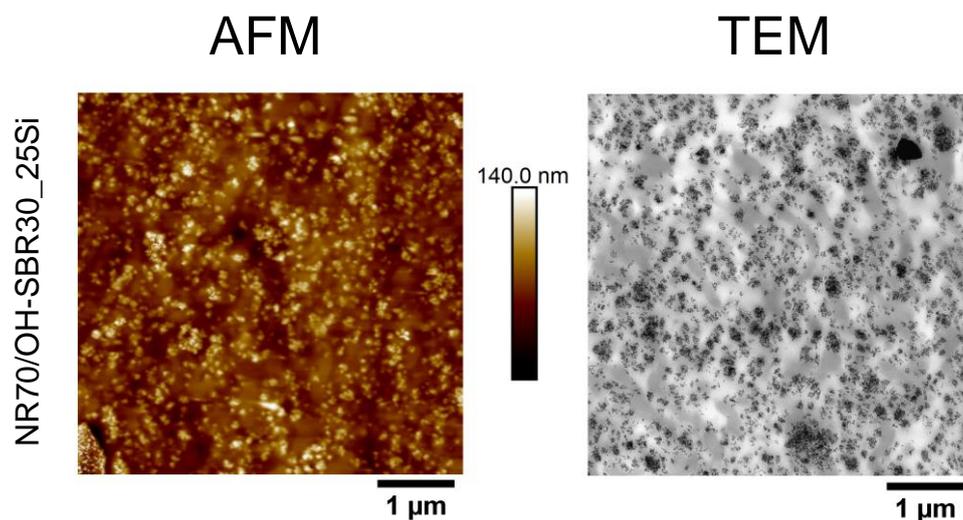


Abbildung 5-34: Silikaverteilung im NR70/OH-SBR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 25 phr. AFM (links) und TEM (rechts).

In Abschnitt 5.1.2 wird gezeigt, dass die Funktionalisierung des Elastomers keinen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie des Blends hat. Dies wird auf die unterschiedlichen Abmessungen zwischen einer Hydroxylgruppe und eines Makromoleküls zurückgeführt. Die Silika-Füllstoffe besitzen dagegen gleichfalls Hydroxylgruppen und können dadurch über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Elastomer wechselwirken.

Die Charakterisierung der Füllstoffverteilung in NR/BR-Blends wurde in Analogie zu den NR/SBR-Blends durchgeführt. Die Füllstoffverteilung von Ruß (Abbildung 5-35) und Silika (Abbildung 5-36) im NR/cis-BR-Blend wurde bei Füllstoffmengen von 10 phr und 25 phr sowie einer Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ untersucht.

Bezüglich der Rußverteilung (Abbildung 5-35) ist zu erkennen, dass der Ruß wieder die NR-Matrix bevorzugt. Zudem ist der Ruß vereinzelt in den cis-BR-Domänen vorzufinden. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Untersuchungen von Walters und Keyte [46], die ebenfalls eine Präferenz des Rußes für die NR-Phase in NR/BR-Blends beobachteten. Beim niedrig gefüllten NR70/cis-BR30_10CB-Blend sind sowohl im AFM-Bild als auch im TEM-Bild große cis-BR-Domänen zu erkennen. Große Domänen werden auch für den Blend im ungefüllten Zustand beobachtet (vgl. Abbildung 5-4). Beim höher gefüllten Blend sind solche großen Domänen nicht mehr zu erkennen. Diese Beobachtung hängt mit den höheren Scherkräften bei höheren Füllgraden zusammen, da die Viskosität der Kautschuke durch die Füllstoffe erhöht wird und zu höheren Scherkräften führt [10].

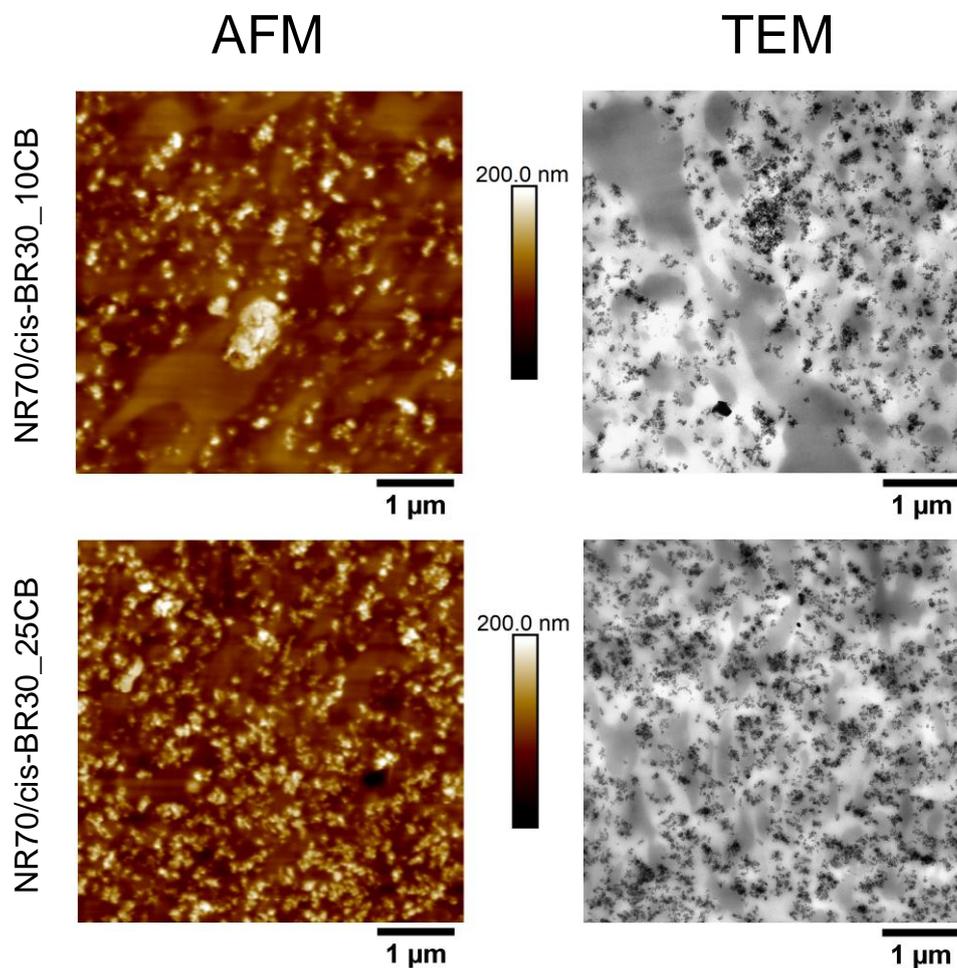


Abbildung 5-35: Rußverteilung im NR70/cis-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Im NR/cis-BR-Blend ist bezüglich der Silikaverteilung (Abbildung 5-36) eine starke Agglomeration im niedrig gefüllten Zustand zu erkennen, sodass Aussagen über die Verteilung von Füllstoffen erschwert werden. Die Agglomeration wird im höher gefüllten Blend durch stärkere Scherkräfte abgebaut, ist jedoch weiter vorhanden. Die Silika-

Füllstoffe zeigen eine eindeutige Präferenz für die NR-Matrix. Keine Silika-Partikel sind in den cis-BR-Domänen zu finden. Im höher gefüllten Blend verteilen sich die Silika-Füllstoffe in der NR-Matrix. Dies lässt auf eine bessere Dispergierbarkeit im NR schließen. Die Anzahl der größeren Domänen nimmt im NR70/cis-BR30_25Si nicht ab. Die Scherkräfte scheinen in diesem Fall nicht auszureichen. Dies kann damit zusammenhängen, dass die BR-Domänen überhaupt nicht gefüllt werden.

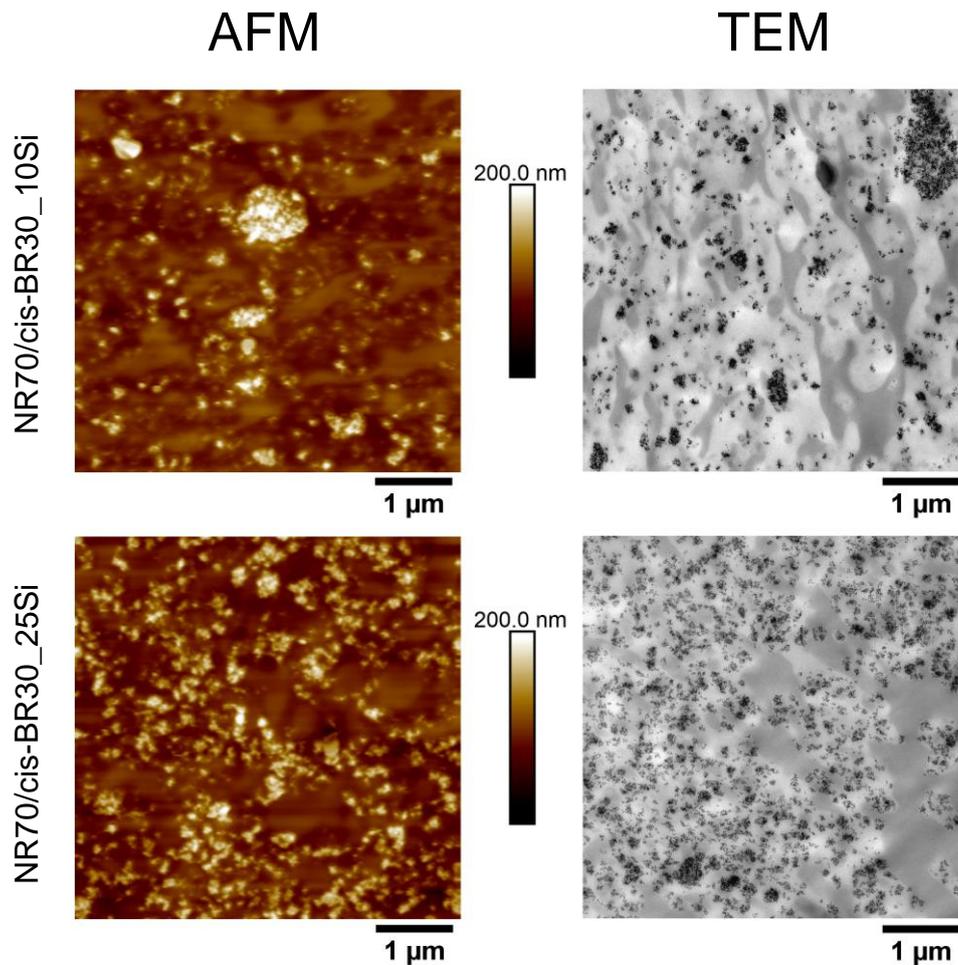


Abbildung 5-36: Silikaverteilung im NR70/cis-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Die Ruß- und Silikaverteilung im 70/30-Blend von NR und LV-BR wurde in gleicher Weise bei Untersuchungsflächen von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ charakterisiert. Die vorangegangenen Untersuchungen der Silikaverteilung in Blends zeigen, dass Silika-Partikel vorwiegend in der NR-Phase zu finden sind. LV-BR besitzt an den Enden der Polymerketten Hydroxylgruppen wie der OH-SBR, die die Dispersion von Silika im LV-BR fördern sollen. Die Charakterisierung der Silikaverteilung in diesem Blend ist deswegen von besonderem Interesse.

Dennoch wurde auch der Einfluss der Funktionalisierung auf die Rußverteilung charakterisiert, um diesen bewerten zu können. In Abbildung 5-37 sind die AFM- und TEM-

Ergebnisse der Rußverteilung im NR/LV-BR-Blend gezeigt. In den Bildern sind komplementäre Eigenschaften in der Verteilung zu erkennen. Im niedrig gefüllten NR70/LV-BR30_10CB-Blend befindet sich der Ruß in der NR-Phase. Im höher gefüllten Blend tritt der Ruß vermehrt in der LV-BR-Phase auf. Außerdem sind die Ruß-Aggregate zunehmend an den Phasengrenzen zu finden. Obwohl die Funktionalisierung auf Silika ausgerichtet ist, scheint diese auch den Ruß in die BR-Phase zu lenken.

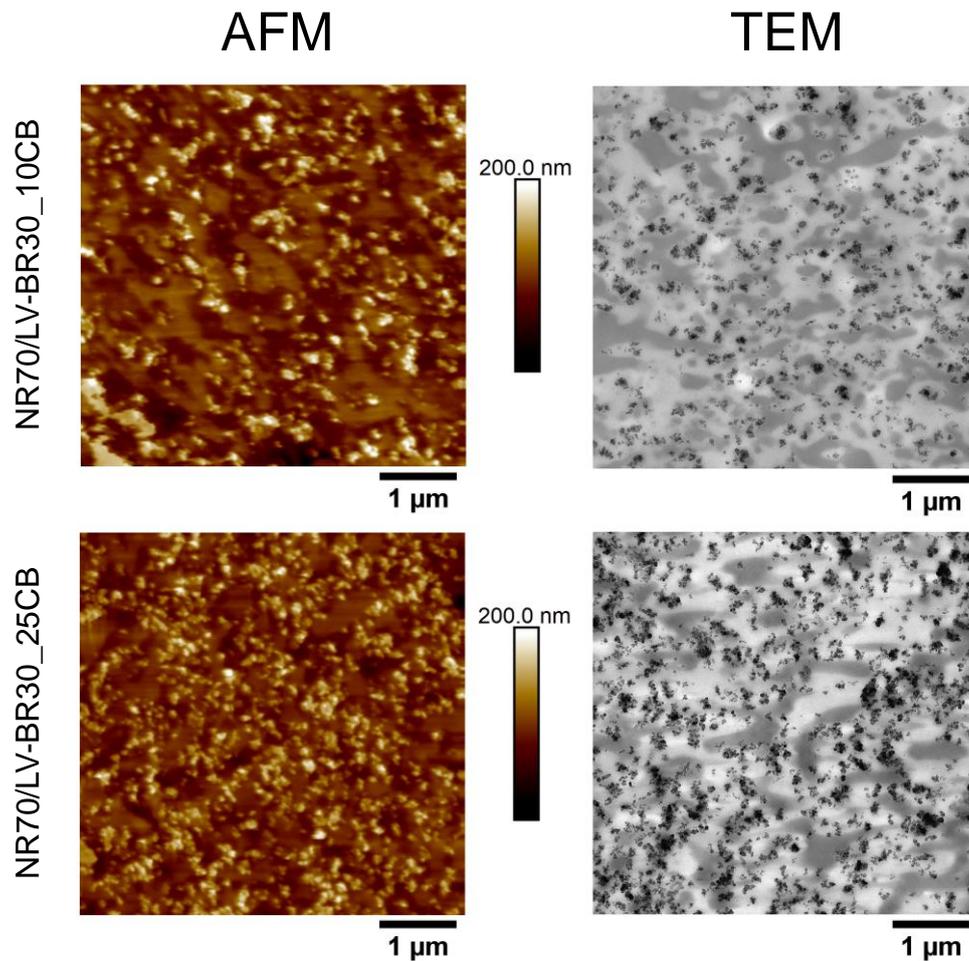


Abbildung 5-37: Rußverteilung im NR70/LV-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

In Abbildung 5-38 ist die Silikaverteilung im NR/LV-BR-Blend gezeigt. Bereits im niedrig gefüllten Blend (10 phr Silika) sind vereinzelte Silika-Partikel in der LV-BR-Phase trotz starker Agglomeration zu erkennen. Dies wird bei allen anderen niedrig gefüllten Beispielen nicht beobachtet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass schon bei relativ niedrigen Füllgraden eine Präferenz für die Unterschusskomponente (LV-BR) aufgebaut werden kann. Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass die Präferenz von Silika für LV-BR sich bei höheren Füllgraden noch weiter erhöht. Im höher gefüllten Blend sind tatsächlich weitere Silika-Partikel in der BR-Phase zu finden. Außerdem halten sich die Silika-Füllstoffe

an der Phasengrenze zwischen NR und LV-BR auf. Die NR-Phase weist viele Bereiche auf, die in einem geringen Maß oder gar nicht gefüllt sind. Damit kann Silika bei niedrigen Vinylanteilen durch Funktionalisierungen der BR-Phase in dieser dispergiert werden.

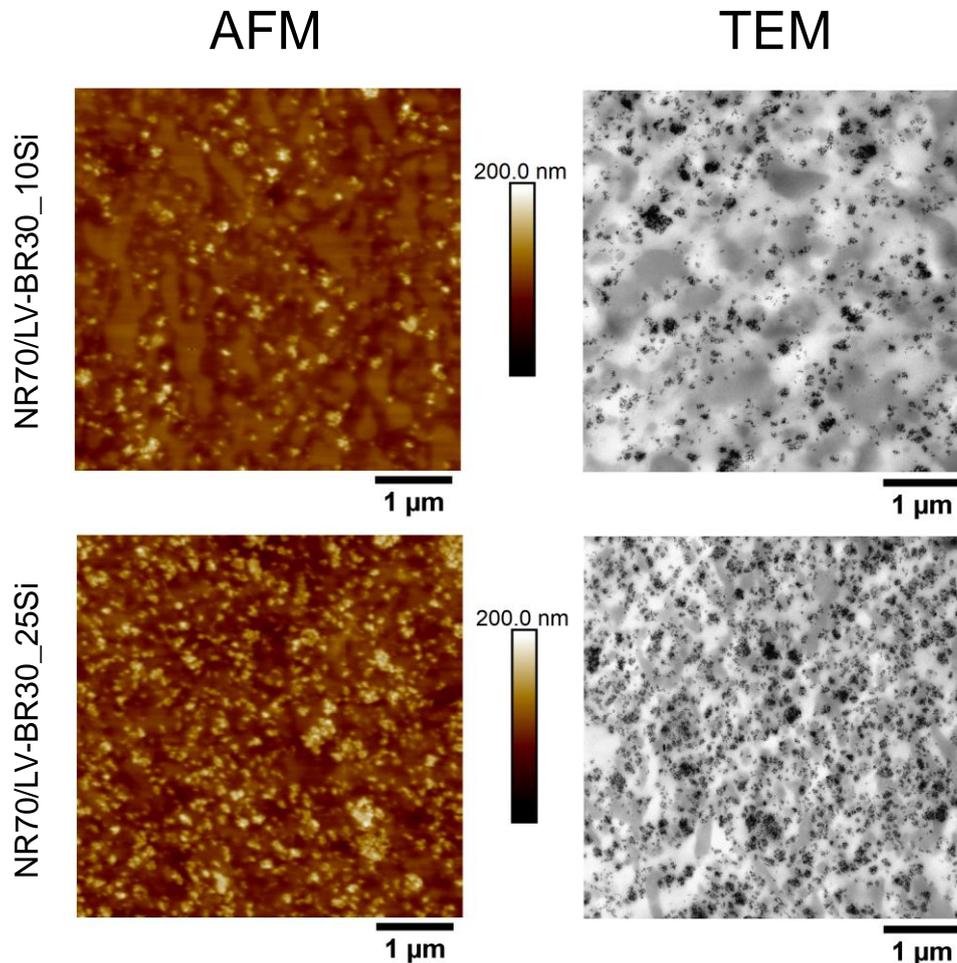


Abbildung 5-38: Silikaverteilung im NR70/LV-BR30-Blend bei einem Füllstoffgehalt von 10 phr (oben) und 25 phr (unten). AFM (links) und TEM (rechts).

Die Charakterisierung der Ruß- und Silikaverteilung in NR/SBR- und NR/BR-Blends mit der Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie zeigt eine Präferenz beider Füllstoffarten für die NR-Phase. Für die mit 25 phr gefüllten Blends wird trotz der NR-Präferenz in einigen Fällen vereinzelt Ruß und Silika in den SBR- oder BR-Domänen beobachtet. Insbesondere mit ansteigendem polaren Anteil der Oberflächenenergie gehen Ruß und Silika in die SBR- oder BR-Phase. Beim OH-SBR und LV-BR wird aufgrund der Endgruppenmodifizierung des Elastomers, die eine verbesserte Silika-Dispersion ermöglichen sollen, eine erhöhte Präferenz des Silikas für OH-SBR oder LV-BR nachgewiesen. Im Falle des LV-BR ist dies bereits bei einem Füllgrad von 10 phr zu erkennen.

Insgesamt werden mit der Verwendung der AFM- und TEM-Technik komplementäre Ergebnisse erhalten. In einigen Fällen stellt sich die Verwendung beider Methoden als

besonders nützlich heraus. Einflüsse der Probenpräparation können so schneller erkannt werden.

Die Ergebnisse der Füllstoffverteilung in den verschiedenen Blends werden im nächsten Schritt mit der Literatur verglichen. Walters und Keyte [46] zeigten eine Präferenz des Rußes für NR in einem mit 20 phr gefüllten NR/BR-Blend und führen dies auf die niedrigere Viskosität des NRs zurück. Die Ergebnisse aus den AFM- und TEM-Untersuchungen bezüglich der Präferenz des Rußes für NR stimmen mit Walters und Keyte [46] überein. Jedoch weist der NR in dieser vorliegenden Arbeit eine höhere Viskosität auf. Hess et al. [10] zeigten dagegen eine Präferenz von Ruß für die BR-Phase in NR/BR-Blends und führen es gleichermaßen auf die niedrige Viskosität des BRs zurück. Callan et al. [9] lokalisierten den Ruß bevorzugt in BR und SBR im Vergleich zu NR, wobei die Synthesekautschuke eine niedrigere Viskosität als NR aufwiesen. Die Ergebnisse aus der Literatur stehen zum Teil im Widerspruch zu den Beobachtungen in dieser Arbeit. Trotz der kleineren Viskositäten von SBR und BR ist Ruß im NR zu finden. Die Viskosität ist somit nicht der entscheidende Faktor für die Füllstoffverteilung. Dies wurde bereits von Jeon et al. [24] diskutiert, obwohl sie ebenfalls eine Präferenz von Ruß für die Synthesekautschuke in NR/BR- und NR/SBR-Blends nachweisen konnten ohne eine Begründung zu liefern. Portal et al. [202] leiteten aus dem Kristallisationsverhalten von BR in den mit Ruß gefüllten NR/BR-Blends eine höhere Affinität des Rußes für NR ab. Dies gilt vor allem, wenn die NR-Konzentration 50 phr im Blend überschreitet. Deren Beobachtungen begründen die zum Teil hohe Präferenz von Ruß für NR in dieser Arbeit, da der Anteil des NR im Blend bei 70 phr liegt.

Bezüglich der Silikaverteilung sind die Ergebnisse einheitlich zur Literatur. Sowohl für NR/SBR- als auch für NR/BR-Blends wird Silika aufgrund der Polarität überwiegend im NR lokalisiert [10, 24].

Die unterschiedlichen Beobachtungen hinsichtlich der Rußverteilung können verschiedene Gründe haben. Neben der Viskosität und der Polarität der Elastomere ist auch die Mischzeit entscheidend. Le et al. [203, 204] zeigten, dass Ruß und Silika schneller vom NR benetzt werden und deswegen die Präferenz für NR besteht. Diese wird mit zunehmender Mischzeit abgebaut. In dieser Arbeit sind die Mischzeiten kürzer als bei Le et al. [203, 204], sodass dies ein weiterer Faktor für die hohe Affinität zum NR ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das AFM im PF-QNM-Modus zur Charakterisierung der Dispersion von Ruß und Silika in Elastomerblends anwendbar ist und die Ergebnisse mit TEM-Analysen übereinstimmend sind. Die Methoden sind nicht nur konsistent, sondern ergänzen sich zum Teil. Mit den ermittelten Polaritäten der Elastomere wird die Präferenz der Füllstoffe in den Elastomeren erklärt. Dennoch sind zukünftig

ergänzende Studien nötig, um den Einfluss weiterer Faktoren, wie des Mischprozesses oder der Zusammensetzung, zu charakterisieren.

5.2.2 Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Füllstoffart und -konzentration

Die nanomechanische Analyse wird auch bei gefüllten Elastomerblends angewendet und mit makroskopischen Untersuchungen überprüft. Die Charakterisierung wurde am Beispiel des gefüllten NR/LV-SBR-Blendsystems für die beiden zuvor gewählten Füllstoffgehalte (10 phr und 25 phr) und Füllstoffarten (Ruß und Silika) durchgeführt. Die Gegenüberstellung der Topographiebilder und der nanomechanischen AFM-Analyse ist in Abbildung 5-39 zusammengestellt. Ein Vergleich der Topographie- und Modulbilder lässt eine Übereinstimmung in Morphologie-, Füllstoff- und Modulverteilung erkennen. Wie schon bei den ungefüllten Blends gezeigt wird, besitzt die NR-Matrix einen niedrigeren Modul als die LV-SBR-Domänen. Die Füllstoffe weisen im Vergleich zu den Elastomeren einen deutlich höheren Modul auf. In dem Topographiebild des NR70/LV-SBR_10Si-Blends sind Stauchungen (Hügel und Täler) an der Probenoberfläche vorhanden, die in den Modulbildern nicht zu erkennen sind. Dies zeigt, dass die nanomechanische Analyse von einer unzureichenden Probenoberfläche nicht beeinflusst wird.

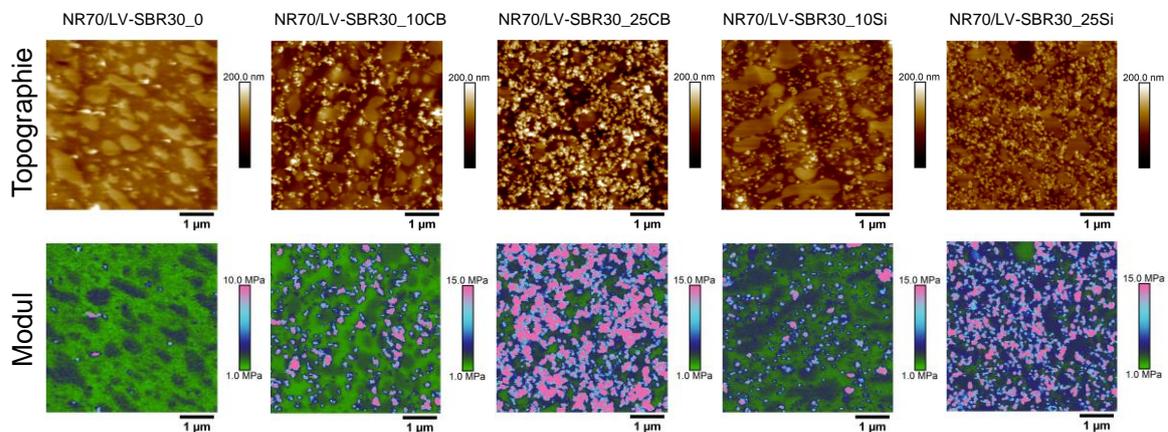


Abbildung 5-39: Nanomechanische Analyse des gefüllten NR70/LV-SBR30-Blends. Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der Modulbilder (unten).

Die Mittelwerte der Modulbilder und der makroskopischen Analysen sind in Abbildung 5-40 dargestellt. Der ungefüllte Blend besitzt bei allen Methoden den kleinsten Modul. Mit steigendem Füllstoffgehalt nimmt der Modul der gefüllten Proben zu. Die Modulwerte aller drei Methoden liefern wie bereits für die ungefüllten Blends eine Übereinstimmung bezüglich der Größenordnung. Außerdem ist die Reihenfolge in den Modulwerten kongruent:

$$E(\text{ungefüllt}) < E(10 \text{ phr-gefüllt}) < E(25 \text{ phr-gefüllt})$$

Der NR70/LV-SBR_25CB-Blend besitzt gemäß AFM-Analyse einen relativ hohen Modul. Dieses Verhalten, in den sonst relativ konsistenten Ergebnissen, kann nicht eindeutig erklärt werden. Eine Hypothese ist, dass der Cantilever zu weich für den harten Ruß ist. Andererseits kann es sich auch um eine ungünstige Position auf der Probe handeln, die im untersuchten Bereich mehr Ruß enthält und dadurch den Wert erhöht. Bei den makroskopischen Messungen dagegen bezieht sich der Mittelwert auf ein deutlich größeres Volumen.

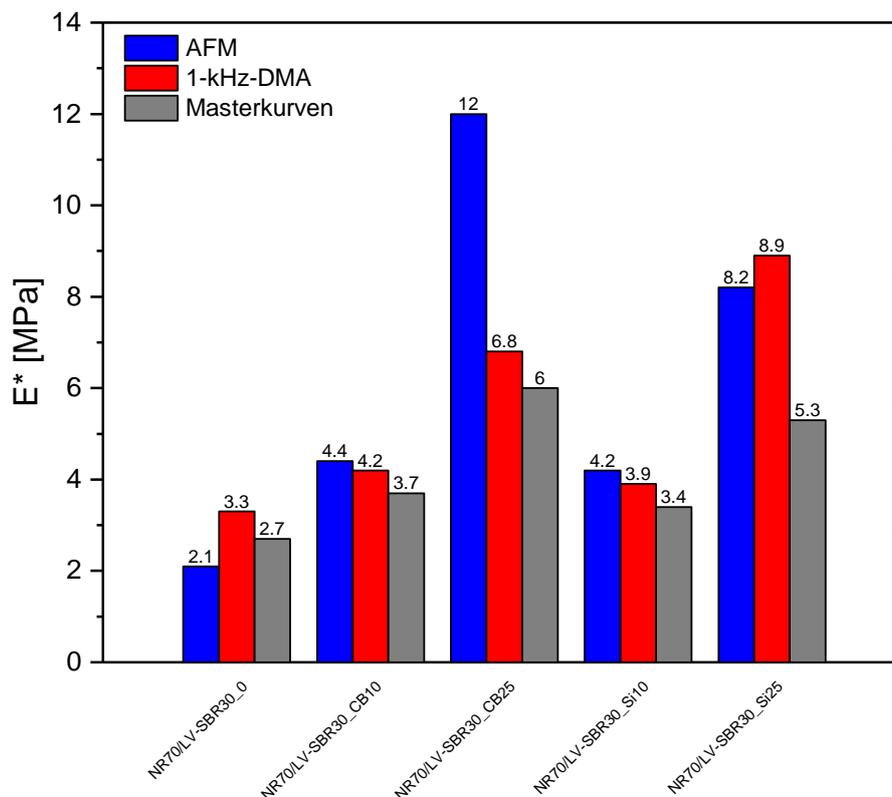


Abbildung 5-40: Gegenüberstellung der Modulwerte bei 1 kHz aus den AFM- und 1-kHz-DMA-Untersuchungen und der Masterkurvenrekonstruktion für den NR70/LV-SBR30-Blend im ungefüllten und gefüllten Zustand für Ruß und Silika bei Füllgraden von 10 und 25 phr.

5.3 Verstärkerharz in Elastomeren

5.3.1 Füllstoffverteilung in Abhängigkeit der Füllstoff- und Harz-konzentration

Im letzten Abschnitt soll das AFM zur Charakterisierung komplexer Mischungssysteme, die durch einen hohen Füllstoffgehalt und mehr Bestandteile gekennzeichnet sind, eingesetzt werden. In dieser Arbeit wird hierzu der Einfluss des Harzes auf die Rußverteilung und die

Morphologie des Rußes sowie auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Der Einfluss des Harzes wurde bei zwei verschiedenen Füllstoffgehalten (20 phr und 60 phr CB) und drei verschiedenen Harzkonzentrationen (0 phr, 1.4 phr und 9.2 phr) untersucht (siehe Tabelle 4-11). Für eine Übersichtsaufnahme wurde eine Scanfläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ und für eine Detailansicht eine Scanfläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ gewählt. In Abbildung 5-41 sind die Topographien und die dazugehörigen Adhäsionsbilder bei einem Füllgrad von 60 phr CB für die drei verschiedenen Harzkonzentrationen gezeigt.

Harzdomänen, wie sie bei Nieberle et al. [57] oder Cui et al. [134] beschrieben werden, sind in den analysierten Systemen nicht zu erkennen. Dies lässt sich damit begründen, dass in dieser Arbeit eine geringere Konzentration an Harz im System eingesetzt wird, sodass eine gewisse Mischbarkeit im IR erreicht wird. Bei einer Verträglichkeit von Harz und Elastomer bildet sich ein feines Harznetzwerk, das sich zwischen den Polymerketten verteilt [130]. Bei den Mischungen handelt es sich um hochgefüllte Systeme. Aufgrund dessen ist für alle drei Mischungen eine Perkolation des Füllstoffes in den Topographiebildern zu erkennen. Außerdem ist bei allen Proben eine ähnliche Dispersion zu beobachten. Insgesamt ist durch den hohen Füllgrad nur eine unzureichende Differenzierung des Harzeinflusses auf die Rußverteilung aus den Topographiebildern möglich. Ein Vergleich der Adhäsionsbilder lässt dagegen Unterschiede in der Dispersion des Rußes in den Proben erkennen, die auf das Harz zurückgeführt werden. Die Probe ohne Harz weist großflächige ungefüllte Bereiche auf. Bei der Mischung mit 1.4 phr Harz sind solche ungefüllten Bereiche ebenfalls zu finden. Die ungefüllten Bereiche werden jedoch kleiner und deren Häufigkeit nimmt ab. In der Probe mit hoher Harzkonzentration (9.2 phr) sind solche ungefüllten Bereiche nur noch vereinzelt sichtbar. Außerdem ist deren Größe deutlich kleiner im Vergleich zu den anderen zwei Harzkonzentrationen. Aufgrund des Harzes wird die Dispersion des Rußes in der Elastomermatrix verbessert. Dies ist auf die bessere Verarbeitbarkeit während des Mischens zurückzuführen [56]. Gleichzeitig entsteht der Eindruck, dass die Rußpartikel mit steigender Harzkonzentration dichter zusammenkommen und ein kompakteres Füllstoffnetzwerk ausbilden. Daraus lässt sich ableiten, dass das Harz Einfluss auf die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen hat. Demzufolge ändert sich mit steigender Harzkonzentration die resultierende Füllstoffstruktur in der Mischung. Nieberle et al. [57] zeigten mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass die Harzoberfläche mit Ruß bedeckt wird. Auch Cui et al. [134] wiesen eine Präferenz des Rußes für die Harzphase nach. Der Ruß bevorzugt das interpenetrierende Harznetzwerk, weswegen es zur Ausbildung eines kompakteren Füllstoffnetzwerkes kommt.

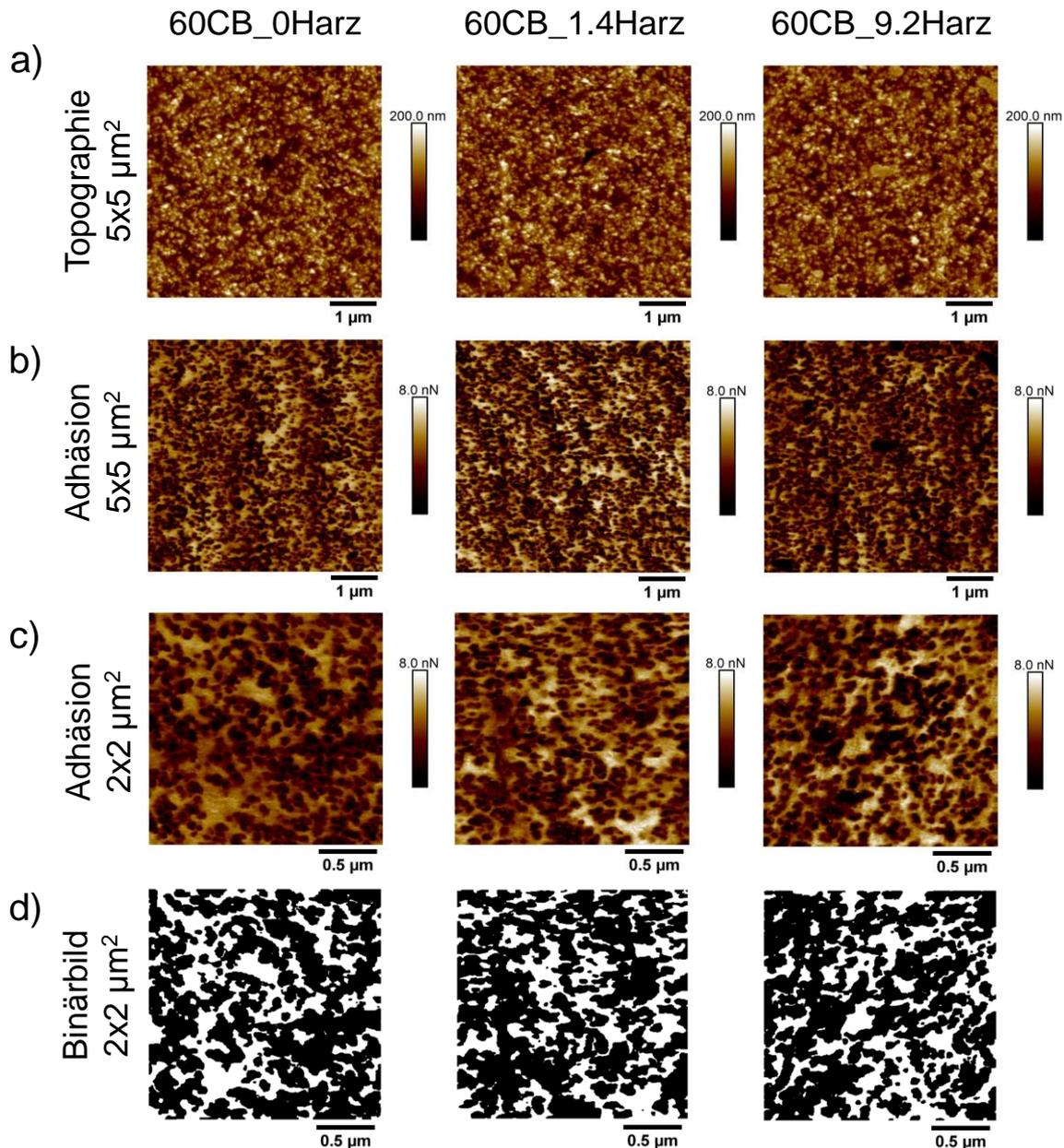


Abbildung 5-41: Gegenüberstellung a) der Topographie- und b) der dazugehörigen Adhäsionsbilder in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr) bei einem Füllstoffgehalt von 60 phr und einer Scanfläche von 5x5 µm². c) Detailansicht der Adhäsionsbilder bei einer Scanfläche von 2x2 µm². d) Binärbild der Adhäsionsbilder aus c).

Adhäsionsbilder mit einer Scanfläche von 2x2 µm wurden mit dem Bildverarbeitungsprogramm ImageJ [205] ausgewertet, um den Einfluss des Harzes auf das Füllstoffnetzwerk zu quantifizieren (Abbildung 5-41). Hierzu wurden die Bilder zunächst in ein 8-Bit Graustufenbild umgewandelt und anschließend mit einem Schwellenwert von 33 % binarisiert. Isolierte Pixel wurden durch morphologisches Öffnen der binären Bilder entfernt. Die Ergebnisse der Bildauswertung sind in Tabelle 5-7 zusammengefasst. Dieselbe Gesamtfläche der Objekte innerhalb des Bildes bestätigt das gleiche Füllniveau in den Proben. Die Abnahme in der durchschnittlichen Größe der Objekte zeigt dagegen den Harzeinfluss auf

die Füllstoffverteilung und -morphologie. Diese Beobachtung bestätigt die Hypothese, dass Harz als Vermittler zwischen Füllstoffen und Polymer wirkt.

Tabelle 5-7: Bildauswertung der Gesamtfläche und Durchschnittsgröße in Abhängigkeit der Harzkonzentration.

Harz [phr]	Gesamtfläche [μm^2]	Durchschnittsgröße [μm^2]
60CB_0Harz	2.57	0.12
60CB_1.4Harz	2.57	0.10
60CB_9.2Harz	2.57	0.08

In Analogie zur Verfahrensweise bei den mit 60 phr gefüllten Proben wurden Untersuchungen an den mit 20 phr gefüllten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5-42 zu sehen. Bedingt durch den niedrigen Füllgrad kommt es zu keiner Füllstoffperkolation. Bezüglich der Dispersion lassen sich keine eindeutigen Aussagen treffen. Es zeichnet sich aber eine gleichmäßige Verteilung des Füllstoffes bei allen Mischungen ab. Eine Bewertung des Harzeinflusses lässt sich für die niedrigen Füllgrade nicht vornehmen. Lediglich beim hohen Harzanteil ist wie im Falle der hochgefüllten Mischungen ein Zusammenkommen der Füllstoffe zu beobachten. Allerdings ist dieser Effekt minimal. Diese Beobachtungen zeigen, dass eine bestimmte Menge an Ruß erforderlich ist, um Effekte des Harzes auf den Ruß zu erzielen. Die Erkenntnis steht im Einklang mit den Ergebnissen von Nieberle et al. [57], die eine optimale Menge an Ruß für verstärkende Effekte feststellten.

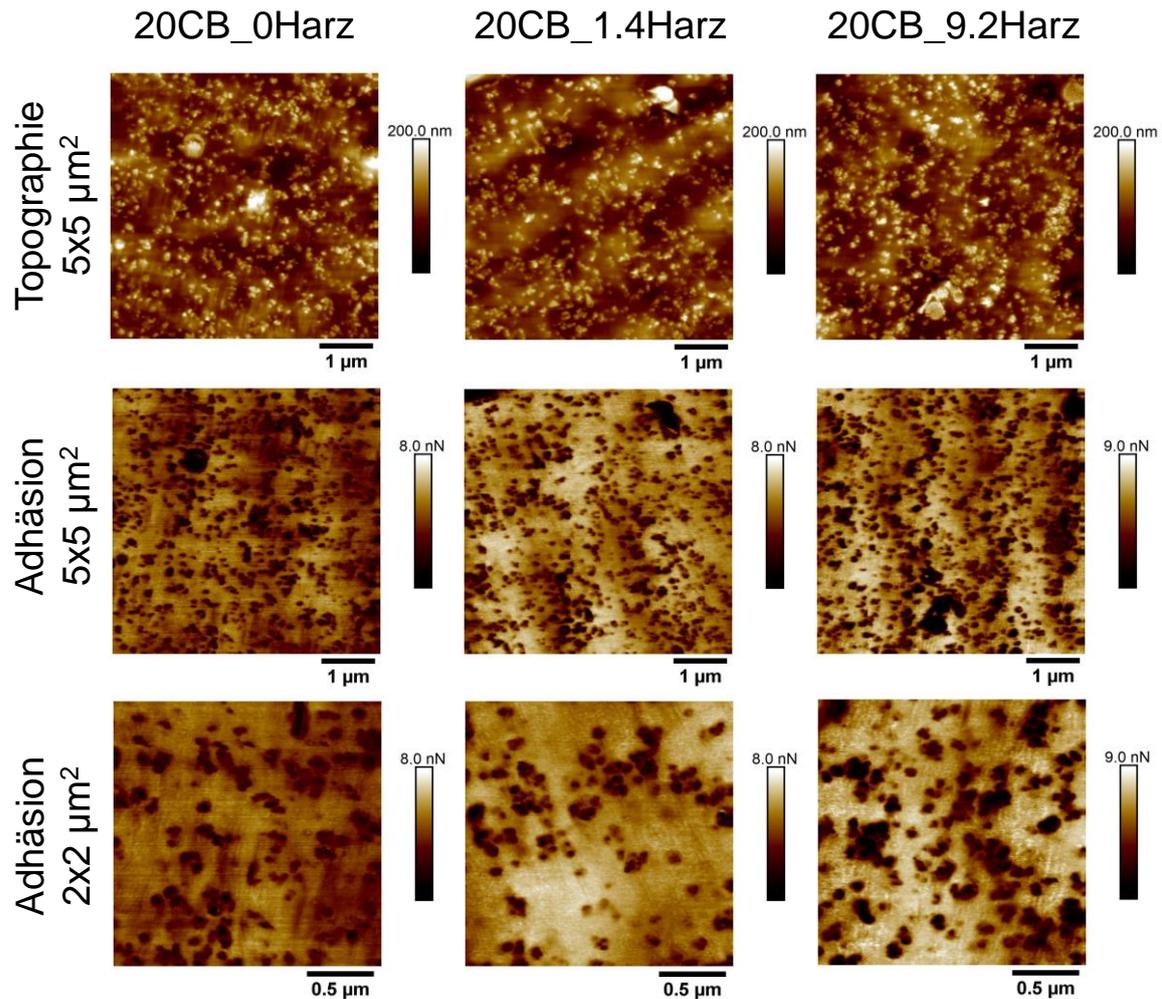


Abbildung 5-42: Gegenüberstellung der Topographie- (oben) und der dazugehörigen Adhäsionsbilder (Mitte) in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr) bei einem Füllstoffgehalt von 20 phr. Scanfläche von 5x5 μm². Detailansicht der Adhäsionsbilder (unten) bei einer Scanfläche von 2x2 μm².

Die Anwendung der Transmissionselektronenmikroskopie in Ergänzung zum AFM hat sich in dieser Arbeit wiederholt als nützlich erwiesen und wird deswegen zur Charakterisierung des Harzeinflusses herangezogen. Aufgrund der Beobachtung, dass das Harz insbesondere auf die hochgefüllten Proben einen Einfluss ausübt, wurde die TEM-Analyse nur an diesen Mischungen durchgeführt. Die TEM-Ergebnisse sind in Abbildung 5-43 für alle drei Harzkonzentrationen dargestellt. Für die TEM-Bilder wurde eine Abbildungsfläche von 2x2 μm² gewählt, um eine Vergleichbarkeit zu den AFM-Bildern herzustellen.

Anhand der TEM-Bilder können die gleichen Beobachtungen wie bei den AFM-Bildern (Abbildung 5-41) gemacht werden. Die Probe ohne Harz weist großflächige und vollständig ungefüllte Bereiche auf. Die Anzahl und Größe dieser Bereiche fällt bei der Mischung mit kleiner Harzkonzentration (1.4 phr) geringer aus. In der Probe mit höchster Harzkonzentration (9.2 phr) sind solche Bereiche kaum noch vorhanden. Somit wird mit dem TEM in gleichem Maße eine einheitlichere Füllstoffverteilung mit steigender

Harzkonzentration gezeigt. Wie schon aus den AFM-Untersuchungen geht aus der TEM-Analyse hervor, dass das Harz einen Einfluss auf das resultierende Füllstoffnetzwerk hat.

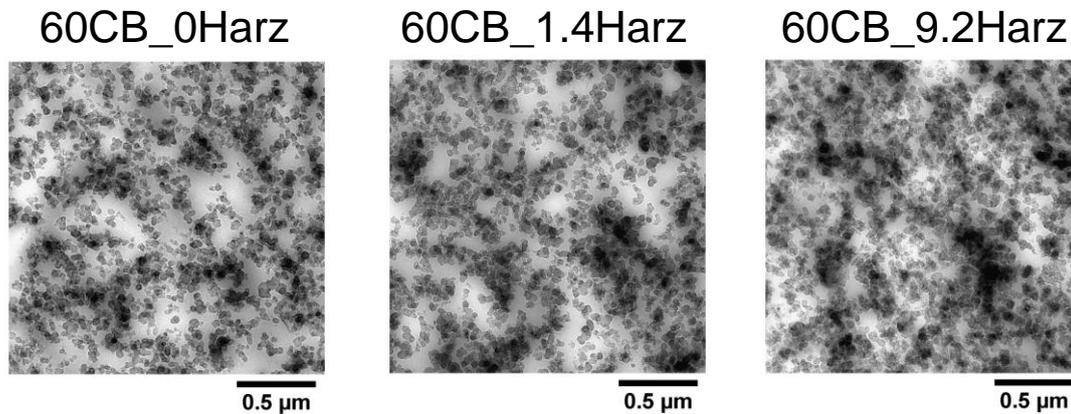


Abbildung 5-43: Gegenüberstellung der TEM-Bilder für die mit 60 phr rußgefüllten Elastormischungen bei drei verschiedenen Harzkonzentrationen. Kein Harz (links), 1.4 phr Harz (Mitte) und 9.2 phr Harz (rechts).

Aus den AFM- und TEM-Ergebnissen wird deutlich, dass das Harz nicht nur die Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen erhöht und dadurch eine bessere Verteilung in der Matrix ermöglicht, sondern auch zu stärkeren Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen führt. Dies hat zur Folge, dass die Füllstoffe in der Mischung näher zusammenkommen und dadurch ein dichteres Netzwerk ausbilden. Es ist zu erwarten, dass dieses dichtere Netzwerk zu einer höheren Verstärkung führen wird und sich damit der synergetische Effekt zwischen Ruß und Harz erklären lässt.

Um die Stärke der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zu bestimmen, wird eine weitere TEM-Analyse herangezogen. Bei diesem Experiment wurden die Mischungen in Styren gequollen, um das dichte Füllstoffnetzwerk zu weiten bzw. zu zerstören. Anschließend wurden die Elastormischungen in derselben Lösung polymerisiert. Aufgrund der Polymerisation wird der Quellgrad eingefroren. Die Charakterisierung der Füllstoffmorphologie nach dem Quellen ermöglicht Rückschlüsse auf die Stärke der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Die Ergebnisse dieser TEM-Analyse sind in Abbildung 5-44 zusammengefasst. Die Mischungen ohne Harz und mit geringem Harzanteil (60CB_0Harz und 60CB_1.4Harz) weisen ähnliche Füllstoffmorphologien auf. Die Mischung mit 9.2 phr Harz zeigt dagegen eine andere Füllstoffmorphologie. Nach dem Quellen weist Letztere weiterhin große und dichte Ruß-Aggregate auf. Das Füllstoffnetzwerk konnte nicht weiter aufgebrochen werden. Im Gegensatz dazu zeigen die erstgenannten Mischungen relativ kleine Aggregate, die lediglich aus einigen Ruß-Primärteilchen bestehen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen nur schwacher Natur sind, weswegen das Füllstoffnetzwerk nach dem Quellen völlig zerstört

ist. Im Falle der Mischung mit einer hohen Harzkonzentration sind die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen relativ stark, da das Füllstoffnetzwerk noch zu großen Teilen erhalten ist.

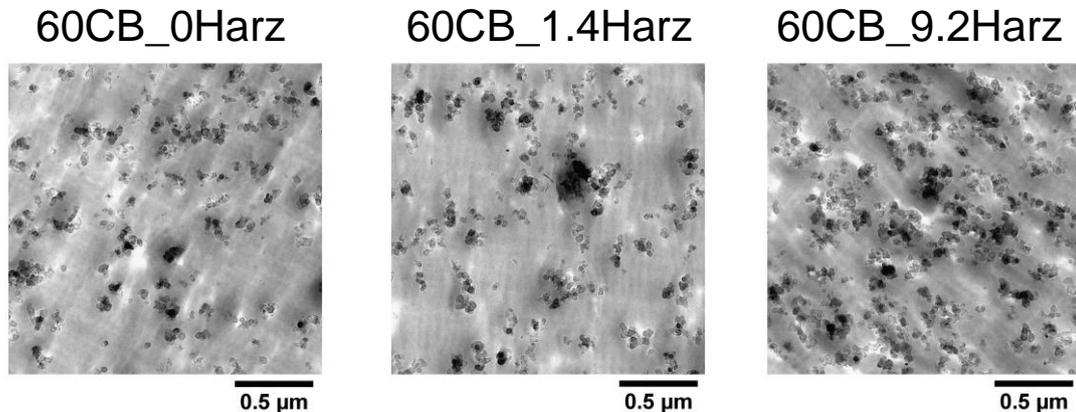


Abbildung 5-44: Gegenüberstellung der TEM-Bilder für die mit 60 phr rußgefüllten Elastormischungen bei drei verschiedenen Harzkonzentrationen im gequollenen Zustand. Kein Harz (links), 1.4 phr Harz (Mitte) und 9.2 phr Harz (rechts).

Die AFM- und TEM-Analyse zeigen einen Einfluss des Harzes auf die Füllstoffdispersion und die Füllstoffmorphologie. Der Effekt kommt stärker zum Vorschein, wenn eine höhere Harzkonzentration und eine bestimmte Rußkonzentration vorhanden sind. Die verbesserte Dispersion ist auf stärkere Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen zurückzuführen. Stärkere Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen werden durch das kompaktere Netzwerk und die Quellversuche nachgewiesen. Die Visualisierung des strukturellen Verhaltens des Rußes im Material trägt dazu bei, den Synergismus zu erklären.

Um einen direkten Bezug zwischen den Eigenschaften und der Struktur herzustellen, wird im folgenden Abschnitt die Nanomechanik dieser Proben untersucht.

5.3.2 Gegenüberstellung der Nano- und Makromechanik in Abhängigkeit der Füllstoff- und Harzkonzentration

Der Einfluss des Harzes auf den Modul und die Adhäsion wird mit dem AFM quantitativ charakterisiert. Die Ergebnisse der nanomechanischen Analyse sind in Abbildung 5-45 und Abbildung 5-46 dargestellt. Für die Analyse werden die Scans mit einer Fläche von $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ herangezogen. Die hochgefüllte Modellgruppe zeigt eine Zunahme des Moduls mit steigender Harzkonzentration. Infolge der Zugabe des Harzes wird somit eine zusätzliche Verstärkung erreicht, weil ein zusätzliches interpenetrierendes Netzwerk aufgebaut wird [56]. Die Modulwerte sind mit 14-17 MPa insgesamt relativ hoch. Dies ist auf den hohen Füllgrad von 60 phr zurückzuführen. Der Modul fällt bei einem Füllgrad von 20 phr auf Werte von ca. 3 MPa ab. Bei der niedrig gefüllten Modellgruppe ist gleichfalls ein Anstieg

des Moduls mit ansteigender Harzkonzentration zu beobachten. Der Effekt ist jedoch im Vergleich zum hochgefüllten System deutlich weniger ausgeprägt, obwohl die gleiche Harzmenge verwendet wird. Dies zeigt, dass die Bildung eines weiteren interpenetrierenden Harznetzwerkes nicht allein für die zusätzliche Verstärkung verantwortlich ist. Vielmehr wird für die Verstärkung zusätzlich das perkolierte Füllstoffnetzwerk benötigt. Dies bestätigt, dass eine bestimmte Füllstoffkonzentration für den in der Literatur beschriebenen synergetischen Effekt zwischen Ruß und Harz nötig ist [135]. Der Effekt tritt erst mit der Perkolation des Füllstoffes auf und ist umso stärker ausgeprägt, je dichter das Füllstoffnetzwerk infolge der Harzzugabe ist [206].

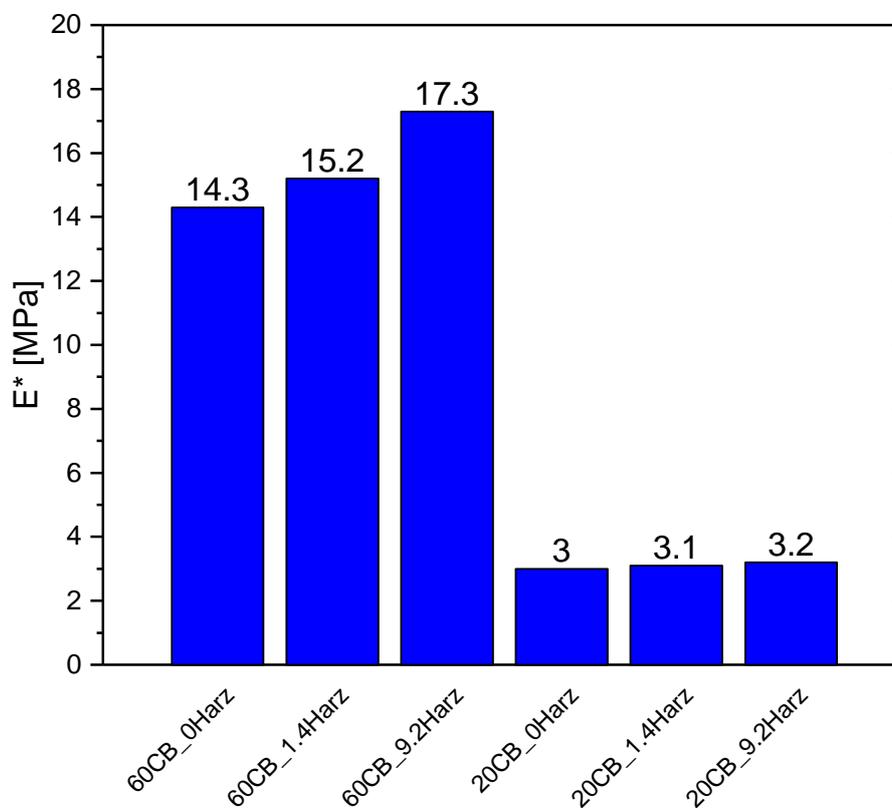


Abbildung 5-45: Gegenüberstellung der Modulwerte (im MPa) aus der nanomechanischen AFM-Analyse für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastomermischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr).

Die Adhäsion der Cantileverspitze zur Mischungen steigt mit ansteigendem Harzanteil in der Mischung (Abbildung 5-46). Dies ist auf die stärkeren Wechselwirkungen zwischen dem polaren Harz und der Siliziumspitze zurückzuführen. Die Adhäsionswerte der niedrig gefüllten Modellgruppe sind dabei höher als die der hochgefüllten Modellgruppe. Dies ist mit dem geringeren Anteil des steifen Rußes zu begründen.

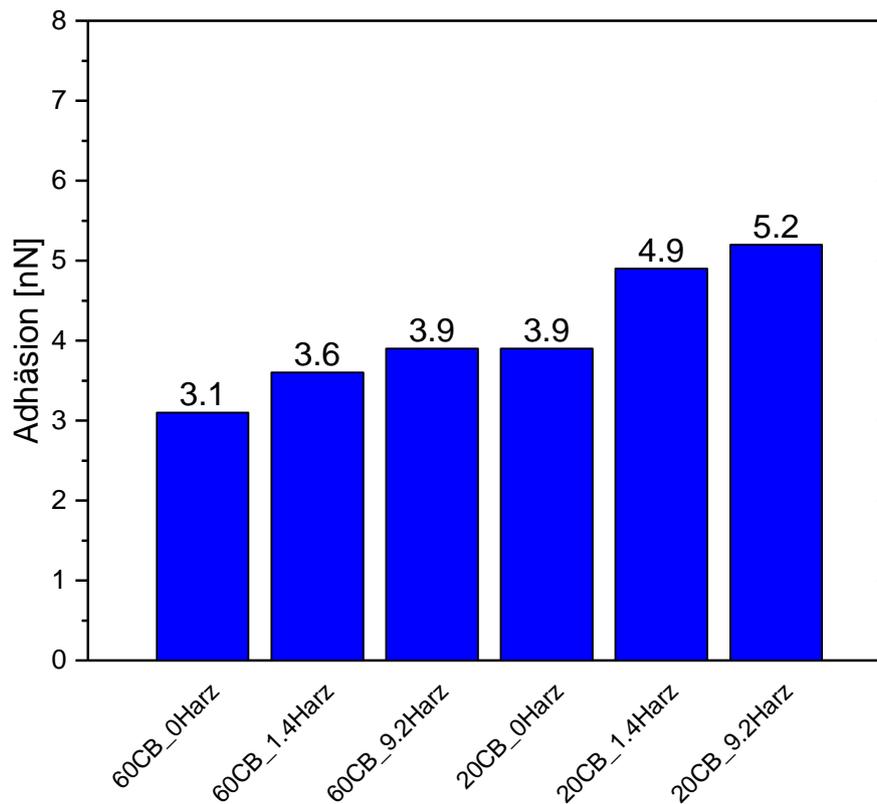


Abbildung 5-46: Gegenüberstellung der Adhäsionswerte (in nN) aus der nano-mechanischen AFM-Analyse für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastormischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr).

Die nanomechanische AFM-Analyse wird hier makroskopischen Tests gegenübergestellt. Die Ergebnisse für ein konditioniertes und ein nicht-konditioniertes System sind in Abbildung 5-47 im Vergleich dargestellt. Eine Konditionierung ist in hochgefüllten Systemen erforderlich, um das Füllstoffnetzwerk zu zerstören. Die makroskopischen Ergebnisse zeigen den gleichen Trend, der in der nanomechanischen Analyse beobachtet wird. Die hochgefüllten Mischungen besitzen alle einen relativ hohen Modul. Dieser fällt stark ab, wenn die Mischungen mit 20 phr gefüllt werden. Außerdem ist für alle Mischungen ein Anstieg im Modul mit steigender Harzkonzentration zu beobachten. Der Effekt ist in den hochgefüllten Proben deutlich stärker ausgeprägt als in den niedrig gefüllten Mischungen. Den höchsten Anstieg im Modul hat die Mischung mit der höchsten Harzkonzentration (9.2 phr). Diese Beobachtungen zeigen, wie bereits aus den AFM- und TEM-Ergebnissen abgeleitet wurde, dass für den synergetischen Verstärkungseffekt von Harz und Ruß sowohl eine bestimmte Menge an Harz als auch an Ruß, die im Perkolationsbereich liegt, erforderlich ist. Ein Vergleich der makro- und nanoskopischen Absolutwerte lässt zwar die gleichen Tendenzen erkennen, insgesamt sind jedoch stärkere Abweichungen voneinander vorhanden.

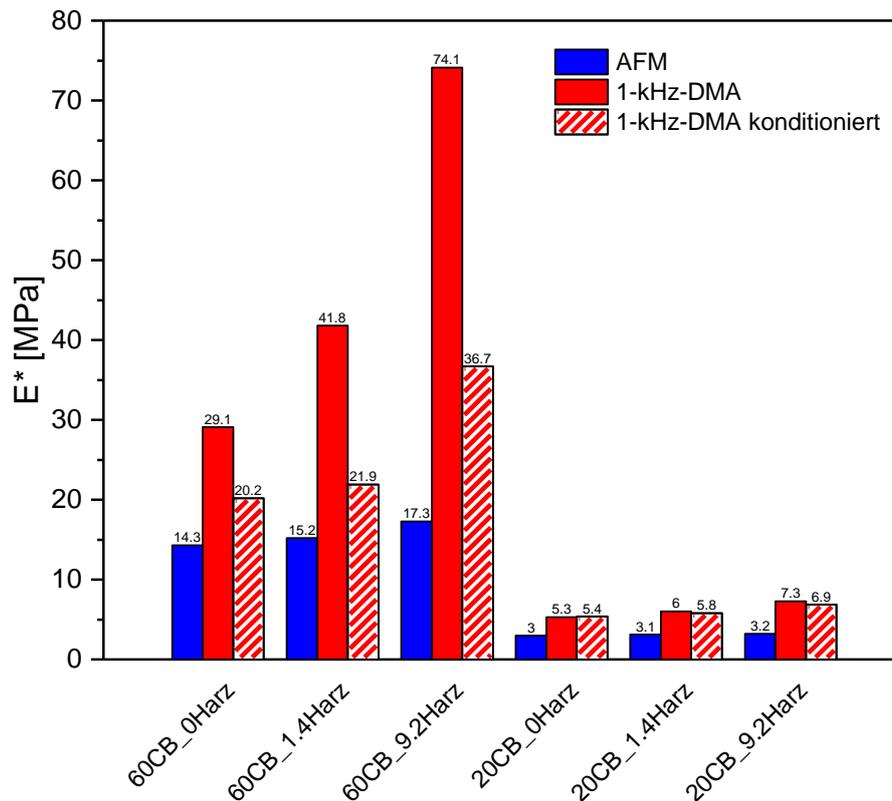


Abbildung 5-47: Gegenüberstellung der makroskopischen mechanischen Analyse mit der 1-kHz-DMA für die mit 20 phr und 60 phr gefüllten Elastormischungen in Abhängigkeit der Harzkonzentration (in phr).

Die höheren Abweichungen sind auf das Füllstoffnetzwerk zurückzuführen. Dies zeigt im Vergleich zu allen anderen Beiträgen des Payne-Effekts eine Dehnungsabhängigkeit (Abbildung 2-9). Im Gegensatz zu dem makroskopischen Test wird im Falle der AFM-Analyse das Füllstoffnetzwerk während der Untersuchung bereits gebrochen. Aufgrund der Größenordnung im Bereich von Nanometern werden mit der Spitze lokal große Spannungen auf die Probe ausgeübt. Dies führt zu großen Deformationen in der Probe, sodass das Füllstoffnetzwerk zerstört wird. Bei der 1-kHz-DMA können solche großen Spannungen, bedingt durch die Probengeometrie und die Grenzen des Messgerätes, nicht erreicht werden. Das Füllstoffnetzwerk bleibt aufgrund einer kleineren aufgetragenen Spannung und damit kleineren Dehnungen erhalten. Dies ist der Grund, warum es zu höheren Modulwerten kommt und erklärt die höheren Abweichungen zu den AFM-Ergebnissen. Werden die Proben konditioniert, indem sie zunächst Spannungs-Dehnungsversuchen unterzogen werden, und wird der dynamische Modul erneut bestimmt, so ist ein Abfall in den Modulwerten durch das Aufbrechen des Füllstoffnetzwerkes zu erwarten. Die Ergebnisse der 1-kHz-DMA nach der Konditionierung sind in Abbildung 5-47 zu sehen. Ein Abfall der Modulwerte nach der Konditionierung wird beobachtet, sodass von einem

zerstörten Füllstoffnetzwerk auszugehen ist. Die Modulwerte der hochgefüllten Proben befinden sich nach der Konditionierung im gleichen Größenordnungsbereich wie die AFM-Ergebnisse. Die Werte sind jedoch wie in den vorherigen Untersuchungen erhöht. Für die niedrig gefüllten Blends ist keine Abnahme in den Modulwerten zu beobachten, da es hier nicht zur Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes kommt.

Die nanomechanische Charakterisierung zeigt bei hochgefüllten Systemen eine stärkere Zunahme des Moduls mit steigender Harzkonzentration. Die Ergebnisse der Analyse in Bezug auf die Nanostruktur und Nanomechanik im PF-QNM-Modus wird genutzt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehung und damit den synergetischen Effekt von Harz und Ruß auf die Verstärkung zu erklären. Das Harz beeinflusst die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen und führt dadurch zu einem kompakteren und festeren Füllstoffnetzwerk, das sich verstärkend auswirkt. Die zusätzliche Bildung des interpenetrierenden Harznetzwerkes führt zur weiteren Verstärkung. Dies erklärt, warum im Zusammenwirken höhere Verstärkungen als bei den Einzelkomponenten erreicht werden.

6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war die Validierung und Anwendung der Rasterkraftmikroskopie im neuen PF-QNM-Modus (Peak Force Quantitative Nanomechanical Mapping) auf die in der Reifenindustrie relevanten Elastomermischungen zur Charakterisierung unterschiedlichster Fragestellungen. Der Modus ermöglicht neben der Charakterisierung der Materialoberfläche die simultane Charakterisierung von mechanischen Eigenschaften im Nanometerbereich.

Die Technik wurde zur Charakterisierung der Elastomermaterialien bezüglich ihrer Nanostruktur, wie Blend- oder Füllstoffmorphologie, und den nanomechanischen Eigenschaften eingesetzt. Die Ergebnisse der strukturellen und nanomechanischen Charakterisierung wurden im Anschluss mit standardisierten Verfahren und makroskopisch-mechanischen Analysen überprüft. Nach erfolgreicher Validierung wurde das AFM im PF-QNM-Modus schließlich für neue Materialcharakterisierungen angewendet.

In dieser Arbeit erfolgte die Bewertung der Validierung auf Grundlage der Charakterisierung der Mischbarkeit und Morphologie in Elastomerblends. Die Blendmorphologie wurde dabei in Abhängigkeit des Verschnittverhältnisses, der Polymerart und ihrer chemischen Mikrostruktur charakterisiert und die Ergebnisse mit den Standardmethoden dynamische Differenzkalorimetrie und Transmissionselektronenmikroskopie überprüft. Mit Hilfe des AFMs wurde gezeigt, dass sich die Blendmorphologie in Abhängigkeit der Zusammensetzung ändert. Bei einem Verschnittverhältnis von 70/30 wurde eine Domänen/Matrix-Struktur beobachtet. Die Überschusskomponente, die mit 70 phr vorliegt, bildet die Matrix aus, in der die Unterschusskomponente (30 phr) in dispergierten Domänen zu finden ist. Die Morphologie geht in eine co-kontinuierliche Struktur über, wenn die Blendzusammensetzung auf 50/50 verändert wird. Bei diesem Verschnittverhältnis bilden beide Elastomerphasen ein in sich interpenetrierendes Netzwerk aus. So ein morphologisches Verhalten wurde im allgemeinen sowohl für NR/SBR- als auch NR/BR-Blends bestimmt. Dies ist auch konsistent mit der Literatur [92].

Aus der Literatur ist bekannt, dass mit steigender Vinylkonzentration die Mischbarkeit der Synthesekautschuke zum NR verbessert wird. Die Charakterisierung wird dabei in der Regel nur über indirekte Methoden wie DSC und DMA durchgeführt, weil TEM-Analysen zu zeitaufwendig sind [14, 19–21, 44, 93]. Die Charakterisierung des Einflusses der chemischen Mikrostruktur auf die Blendmorphologie mittels Rasterkraftmikroskopie ist aus der Literatur bisher nicht bekannt. Infolgedessen wurde der Einfluss der Mikrostruktur von SBR- und BR-Typen auf die Mischbarkeit zum NR mittels Rasterkraftmikroskopie gezeigt. Die AFM-Untersuchung ergab, dass dieselben Rückschlüsse wie in der Literatur gezogen werden können. Im NR/LV-SBR-Blend wurden deutlich größere Domänen als im NR/HV-SBR-Blend, der die doppelte Anzahl an Vinylgruppen enthält, gefunden. Bei den NR/BR-

Gruppen wurden drei Blends hinsichtlich der Vinylkonzentration untersucht, weil zwei BR-Typen nur einen relativ kleinen Unterschied von ca. 10 Prozentpunkten in den Vinylanteilen aufwiesen. Trotz des nur kleinen Unterschiedes in der Vinylkonzentration wurden bereits erste Anzeichen einer besseren Mischbarkeit im NR/LV-BR-Blend (9.7 %) durch ein feineres co-kontinuierliches Netzwerk im 50/50-Blend im Vergleich zum NR/cis-BR-Blend (0.4 %) erkannt. Zum Schluss wurde der NR/HV-BR-Blend charakterisiert, bei dem der Vinylanteil im BR bei 75 % lag. Für diesen Blend wurde eine vollständige Mischbarkeit mit dem AFM nachgewiesen. Dieses Ergebnis stimmt mit den DSC-Messungen von Kawahara et al. [48] überein, bei denen für hohe Vinylkonzentrationen ebenfalls vollständig verträgliche Blends nachgewiesen wurden. Alle AFM-Ergebnisse wurden mit TEM- und DSC-Analysen bestätigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das AFM konsistente Ergebnisse zu den Standardmethoden wie DSC, DMA und Transmissionselektronenmikroskopie liefert. Damit kann die Validierung des AFMs im PF-QNM-Modus als erfolgreich bewertet werden. Das AFM eignet sich zur Charakterisierung von Nanostrukturen wie der Morphologie von Elastomerblends. Im Vergleich zu den indirekten Methoden wie DSC und DMA kann die Mischbarkeit und Morphologie direkt visualisiert werden. Das TEM kann zwar gleichermaßen die Morphologie von Elastomerblends direkt charakterisieren, doch ist der Kontrast zwischen den Elastomeren oftmals nur schwach. Außerdem ist die Probenpräparation aufwendiger und zeitintensiver. Beim AFM hingegen können relativ raue Oberflächen die Qualität der Ergebnisse beeinflussen.

Die Vinylkonzentration hat einen entscheidenden Einfluss auf die Mischbarkeit von Blends aus NR und Synthetikautschuk [44, 207]. Die Ursache, infolge derer die Vinylkonzentration zu einer besseren Mischbarkeit führt, bedarf weiterer Klärung. Roland und Trask [94] führten es auf ähnliche Polarisierbarkeiten der Vinylgruppe und der Isopreneinheit im NR zurück. In dieser Arbeit wurde die Oberflächenenergie der Rohpolymere mit der Kontaktwinkelmethode ermittelt, um die Polarität der Polymere zu bestimmen und daraus Rückschlüsse auf die Mischbarkeit zu ziehen. Für den NR wird der höchste polare Anteil an der Oberflächenenergie gemessen. Auf den NR folgen die Synthetikautschuke HV-SBR und HV-BR, die jeweils einen relativ hohen Vinylanteil von 67.2 % und 75.0 % aufweisen. Die kleinsten polaren Anteile an der Oberflächenenergie weisen die Synthetikautschuke LV-SBR, LV-BR und cis-BR auf. Diese besitzen niedrigere Vinylkonzentrationen. Die Untersuchung der polaren Anteile der Oberflächenenergie zeigt, dass die Polarität eine treibende Kraft für die Mischbarkeit der Blends darstellt. Bei ähnlichen polaren Anteilen der Oberflächenenergie herrschen stärkere attraktive Wechselwirkungen zwischen den Polymeren. Währenddessen besteht bei ungleichen polaren Anteilen der Oberflächenenergie aufgrund von schwächeren attraktiven

Wechselwirkungen die treibende Kraft darin die Oberfläche zueinander zu verkleinern, indem größere Domänen ausgebildet werden.

Die Vorteile des PF-QNM-Modus bestehen in der gleichzeitigen Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und der strukturellen Analyse. Deswegen wurde die nanomechanische Analyse in der Arbeit bei verschiedene Beispiele angewendet, wobei die Nanomechanik den makroskopisch-mechanischen Analysen gegenübergestellt wurde. Insgesamt konnte eine gute Übereinstimmung der Nano- und Makromechanik für alle untersuchten Proben nachgewiesen werden. Die Modulwerte der nano- und makroskopischen Untersuchungen befinden sich in derselben Größenordnung. Darüber hinaus sind die Ergebnisse, wenn es sich um steigende oder fallende Modulwerte in Probenserien handelt, in ihren Reihenfolgen übereinstimmend. Der Vorteil der nanomechanischen Analyse ist, dass nicht nur ein Durchschnittswert erhalten wird, sondern zusätzlich Aussagen zur Modulverteilung im Material gemacht werden können. Mit dem PF-QNM-Modus ist es damit möglich, simultan die morphologischen Strukturen und die mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren und direkt Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen. Auf diese Weise lassen sich z.B. die resultierenden Modulwerte in NR/LV-SBR- und NR/HV-SBR-Blends erklären. Im NR/LV-SBR-Blend resultiert ein Modulwert, der dem Durchschnittswert der einzelnen Elastomere entspricht. Eine solche Additivität wurde im NR/HV-SBR-Blend nicht ermittelt. Der Modulwert ist deutlich stärker zum NR verschoben. Dieses mechanische Verhalten kann durch die Kenntnisse der Morphologie der Blends erklärt werden. Im NR/LV-SBR-Blend liegen die Elastomerphasen stärker phasensepariert vor und tragen individuell zum Modul bei. Im Gegensatz dazu weist der NR/HV-SBR-Blend eine deutlich feinere Morphologie auf. Die verbesserte Mischbarkeit von HV-SBR im NR weist auf stärkere Wechselwirkungen hin. Die beiden Elastomere beeinflussen sich gegenseitig. Dies spiegelt sich auch in den mechanischen Eigenschaften wieder.

Der Einfluss der Mischzeit und Mischtemperatur auf die resultierende Morphologie in Elastomerblends ist bekannt [46]. Dies gilt jedoch nicht für den Einfluss der Heizzeit und Heiztemperatur. Die Thematik wird komplexer, weil die Kautschukmischung ein Vernetzungssystem enthält, das diese während des Heizprozesses zum Elastomerblend vernetzt. Die Rasterkraftmikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung des Einflusses der Heizzeit und Heiztemperatur angewendet. Blends aus NR und Synthesekautschuk wird eine Phasenseparation mit erhöhter Temperatur aufgrund des LCST-Verhaltens vorhergesagt [47–49]. Dieses wurde beim Vergleich der Morphologien nach dem Mischprozess (unvernetzt) und nach dem Heizen bei Temperaturen von 140 °C und 160 °C (vernetzt) beobachtet. Die Domänengröße nimmt bei den vernetzten Proben im Vergleich zu den unvernetzten Blends zu. Jedoch nimmt die Domänengröße bei 140 °C

stärker zu, als bei 160 °C. Dieser Widerspruch im LCST-Verhalten ist auf die Vernetzungsreaktion zurückzuführen. Bei niedrigen Heiztemperaturen (140 °C) haben die Elastomerblends im Vergleich zur höheren Heiztemperatur (160 °C) eine deutlich längere Anvulkanisationszeit, bis die tatsächliche Vernetzungsreaktion startet. In dieser Zeitperiode kommt es zur Koaleszenz der einzelnen Polymerphasen. Ist ein gewisser Anteil an Vernetzungspunkten geschaffen, so wird die Koaleszenz unterbunden. Eine weitere Phasenseparation ist nicht mehr zu beobachten. Für die in dieser Arbeit charakterisierten NR/SBR-Blends reicht ein Umsatz von ca. 5 %, um die Koaleszenz der Phasen zu verhindern.

Die Koaleszenz im NR/LV-SBR-Blend ist im Vergleich zum NR/HV-SBR-Blend deutlich stärker ausgeprägt. Hier zeigt sich erneut der Einfluss der chemischen Mikrostruktur, der über die polaren Anteile der Oberflächenenergie erklärbar ist. Da eine höhere Vinylkonzentration die Mischbarkeit von NR und SBR aufgrund ähnlicherer Polaritäten fördert, besteht beim NR/HV-SBR-Blend auch bei erhöhter Temperatur kaum Bestreben zur Phasenseparation. Dagegen stellt im NR/LV-SBR-Blend die Minimierung der gemeinsamen Oberfläche die treibende Kraft dar, die durch Koaleszenz realisiert wird.

Bei dieser Art von Untersuchungen zeigte sich die Stärke des AFMs im Vergleich zum TEM, da Elastomermaterialien analysiert werden können, die gar nicht oder nur schwach vernetzt sind. Für Untersuchungen des Einflusses der Heizzeit auf die Morphologie im TEM müssten die Proben zuerst mit Elektronenbestrahlung vernetzt werden.

Dieser Teil der Arbeit hat gezeigt, dass der Heizprozess einen Einfluss auf die resultierende Morphologie hat und dass der Einfluss für wenig kompatible Elastomerblends (NR/LV-SBR) stärker ausgeprägt ist als für kompatible Blends (NR/HV-SBR). Dies muss bei der Reifenherstellung berücksichtigt werden, da die Domänengröße z.B. Einfluss auf das Risswachstum hat [49].

Darüber hinaus wurde gezeigt, dass der Mischprozess keinen entscheidenden Einfluss auf die Morphologie von Elastomerblends hat. Unter der Voraussetzung, dass die Gleichgewichtsgröße der Domänen erreicht ist, wird die Morphologie durch die chemische Mikrostruktur der Elastomere und nicht aufgrund des Mischprozesses bestimmt.

In einem weiteren Schritt wurde das AFM für Untersuchungen von gefüllten Elastomermaterialien eingesetzt. Hierbei wurden zwei verschiedene Fragestellungen thematisiert. Zum einen wurde untersucht, ob sich der PF-QNM-Modus zur Charakterisierung der Füllstoffverteilung in Blends eignet. Zum anderen sollte geprüft werden, ob das AFM auch auf komplexe Elastomermaterialien anwendbar ist. Für beide Fragestellungen werden TEM-Analysen zum Vergleich herangezogen.

In Bezug auf die Füllstoffverteilung wurden sowohl mit Ruß gefüllte als auch mit Silika gefüllte Blends charakterisiert. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich das AFM im

PF-QNM-Modus zur Untersuchung der Füllstoffverteilung eignet. Insgesamt wurde für die beide Füllstoffarten Ruß und Silika eine Präferenz für die NR-Phase beobachtet, wobei dies auf die höhere Polarität des NRs zurückzuführen ist. Die Silika-Partikel sind aufgrund der Hydroxylgruppen stark polar und bevorzugen dadurch die NR-Phase im Blend. Der Ruß ist zwar unpolarer als Silika, doch auch die Ruß-Partikel besitzen an der Oberfläche zum Teil polare Gruppen. Die Polarität ist ein entscheidender Faktor für die Füllstoffverteilung. Dies wird dadurch bestätigt, dass mit zunehmender Polarität aufgrund der Vinylgruppen wie im Falle des HV-SBR auch vermehrt Füllstoff im SBR zu finden ist.

Bei der Charakterisierung der Füllstoffverteilung wurden auch funktionalisierte Synthesekautschuke eingesetzt. Die Funktionalisierungen sollten die Füllstoffverteilung des Silikas in den Synthesekautschuken verbessern. Dies konnte auch bestätigt werden. Bei den Blends mit dem funktionalisierten Synthesekautschuk wurde vermehrt Silika in diesen Phasen oder an den Phasengrenzen gefunden. Alle Ergebnisse waren dabei in Übereinstimmung mit den TEM-Analysen. Während die Funktionalisierung die Füllstoffverteilung im Blend beeinflusst, hat diese keinen Einfluss auf die Blendmorphologie. Dies wurde auf die Endgruppenmodifizierung zurückgeführt. Diese ist in Makromolekülen wie den Elastomeren nicht maßgebend.

Bei der Untersuchung der Füllstoffverteilung hat sich gezeigt, dass die Kombination der AFM- und TEM-Methode hilfreich ist und zur genaueren Charakterisierung führt. Die Differenzierung zwischen den Füllstoffarten (Ruß und Silika) ist mit dem AFM nur schwer möglich. Hier zeigt das TEM deutliche Vorteile. Hingegen wird die TEM-Analyse stärker durch die Probenpräparation beeinflusst.

Zum Abschluss der Arbeit, wurde das AFM für die Charakterisierung von komplexen Elastomermaterialien eingesetzt. Bei diesem Beispiel wurde der Einfluss des Verstärkerharzes auf die Füllstoffmorphologie und die daraus resultierende Nanomechanik charakterisiert. In der Literatur wird vom Synergismus zwischen Ruß und Harz auf die mechanischen Eigenschaften berichtet und dies auf veränderte Wechselwirkungen zwischen Ruß, Elastomer und Harz zurückgeführt [57]. Welche Auswirkungen Harz auf die Nanostruktur im Material hat, bedarf weiterer Klärung. Mit Hilfe der AFM-Charakterisierung der Nanostruktur und -mechanik wurde der synergetische Effekt zwischen Ruß und Verstärkerharz erklärt. Das Verstärkerharz verändert die Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Elastomer-Wechselwirkungen, sodass es zu einer besseren Dispersion des Rußes und zur Ausbildung eines dichteren Füllstoffnetzwerkes führt. Beides wirkt sich positiv auf die mechanischen Eigenschaften aus. Dies erklärt den synergetischen Effekt. Die Analyse zeigte erneut, dass durch Anwendung des PF-QNM-Modus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen erhalten werden, die zum Verständnis bestimmter Charakteristika, wie des Synergismus, beitragen.

Als Fazit der gesamten Arbeit lässt sich festhalten, dass das AFM im PF-QNM-Modus zur Untersuchung von verschiedenen Fragestellungen, die für die Reifenindustrie Relevanz haben, geeignet ist. In dieser Arbeit wurde der PF-QNM-Modus zur Charakterisierung von ungefüllten Elastomerblends bezüglich des Einflusses der Polymerart und chemischer Mikrostruktur, des Verschnittverhältnis, der Heiztemperatur und -zeit sowie des Mischertyps auf die Morphologie verwendet. In gefüllten Elastomermaterialien wurde die Füllstoffverteilung verschiedener Füllstoffarten im Blend charakterisiert. Abschließend wurde das AFM zur Charakterisierung eines komplexen Systems angewendet. Hier wurde der Einfluss des Verstärkerharzes auf die Füllstoffmorphologie untersucht.

Insgesamt wurde gezeigt, dass aus der Analyse der Nanostruktur und Nanomechanik Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abgeleitet werden können. Aufbauend auf diesen Ergebnissen können weitere, systematische Studien zu den Thematiken dieser Arbeit folgen.

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine Methode, die sich zur Charakterisierung der Morphologie eignet. Am Beispiel eines NR/SBR-Blends mit einem Verschnittverhältnis von 70/30 wurde gezeigt, dass die Morphologie im Elastomerblend von der Heiztemperatur und -zeit abhängig ist, wobei die Abhängigkeit der Morphologie mit beginnender Vernetzung eingedämmt wird. Faktoren, die Einfluss auf die Vernetzung haben können, sollten deshalb weiter analysiert werden. So sollte der Einfluss des Vulkanisationssystems charakterisiert werden. Es sollte geprüft werden, ob die Phasenseparation bei schlechter mischbaren Elastomerblends durch schnellere Beschleuniger unterbunden werden kann. Darüber hinaus ist es von Interesse, das Ausmaß der Entmischung bei 50/50-Blends zu charakterisieren und die Ergebnisse der strukturellen sowie nanomechanischen Analyse Reifentests gegenüberzustellen, um ein noch besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Struktur und den mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

Außerdem wurde gezeigt, dass das AFM zur Charakterisierung der Füllstoffverteilung in Elastomerblends geeignet ist, wobei eine Präferenz für die NR-Phase aufgrund der Polarität vorherrscht. Die Präferenz kann durch chemisches Funktionalisieren der Elastomere verändert werden. Inwieweit die Blendzusammensetzung oder der Füllstoffgrad Einfluss auf die Füllstoffverteilung hat, sollte in gleicher Weise charakterisiert werden. Weiterhin ist zu prüfen, ob die Präferenz für NR durch mechanisches Mischen lenkbar ist, wie z.B. über den Masterbatch-Prozess. Da sich das AFM für die Charakterisierung der Füllstoffverteilung bewährt hat, ist es interessant, auch andere Einflüsse wie verschiedene Silantypen und -konzentrationen sowie unterschiedliche Rußtypen auf die Verteilung in Blends zu analysieren. In Kombination mit nanomechanischen Analysen können auch hier Korrelationen zwischen der Struktur und den mechanischen Eigenschaften gezogen werden.

Das AFM eignet sich zudem zur Charakterisierung komplexer Elastomermaterialien. Mit den strukturellen AFM-Untersuchungen in Kombination mit den nanomechanischen Analysen im PF-QNM-Modus wird der Synergismus zwischen Harz und Ruß auf die mechanische Verstärkung erklärt, sodass erneut ein besseres Verständnis zwischen der Struktur und den Eigenschaften erhalten wird. Demzufolge ist es von Interesse, den Einfluss des Verstärkerharzes auf die mechanischen Eigenschaften von Proben, die mit Silika gefüllt sind, zu charakterisieren.

7 Literaturverzeichnis

1. P. J. Corish, Elastomer Blends, in: E. M. James, E. Burak, E. R. Frederick (ed), *Science and Technology of Rubber* (Academic Press, San Diego 1994).
2. A. J. Tinker, Introduction - the book and rubber blends, in: A. J. Tinker, K. P. Jones (ed), *Blends of Natural Rubber. Novel Techniques for Blending with Specialty Polymers* (Springer Netherlands, Dordrecht 1998).
3. H. E. Railsback, W. T. Cooper, N. A. Stumpe, *Rubber Chemistry and Technology* **32**, 308 (1959).
4. B. C. Copley, *Rubber Chemistry and Technology* **55**, 416 (1982).
5. R. Joseph, E. K. George, J. D. Francis, *Journal of Applied Polymer Science* **35**, 1003 (2003).
6. P. J. Corish, *Rubber Chemistry and Technology* **40**, 324 (1967).
7. R. W. Smith, J. C. Andries, *Rubber Chemistry and Technology* **47**, 64 (1974).
8. P. A. Marsh, A. Voet, L. D. Price, *Rubber Chemistry and Technology* **40**, 359 (1967).
9. J. E. Callan, W. M. Hess, C. E. Scott, *Rubber Chemistry and Technology* **44**, 814 (1971).
10. W. M. Hess, C. E. Scott, J. E. Callan, *Rubber Chemistry and Technology* **40**, 371 (1967).
11. W. M. Hess, V. E. Chirico, *Rubber Chemistry and Technology* **50**, 301 (1977).
12. V. L. Bohn, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **29**, 25 (1973).
13. D. J. Hourston, M. Song, *Journal of Applied Polymer Science* **76**, 1791 (2000).
14. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* **25**, 3454 (1992).
15. M. A. Mansilla, L. Silva, W. Salgueiro, A. J. Marzocca, A. Somoza, *Journal of Applied Polymer Science* **125**, 992 (2012).
16. U. Šebenik, A. Zupančič-Valant, M. Krajnc, *Polymer Engineering & Science* **46**, 1649 (2006).
17. Y. Inoue, M. Iwasa, H. Yoshida, *Netsu Sokkutei* **39**, 41 (2012).
18. K. Yamanaka, T. Inque, *Journal of Materials Science* **25**, 241 (1990).
19. K. Yamada, Y. Funayama, *Rubber Chemistry and Technology* **63**, 669 (1990).
20. S. Cook, *Journal of Rubber Research* **4**, 69 (2001).
21. T. L. A. C. Rocha, C. Rosca, R. H. Schuster, M. M. Jacobi, *Journal of Applied Polymer Science* **104**, 2377 (2007).
22. M. Wunde, M. Klüppel, *Continuum Mechanics and Thermodynamics* **29**, 1135 (2017).
23. G. C. Soney, K. N. Ninan, G. Groeninckx, S. Thomas, *Journal of Applied Polymer Science* **78**, 1280 (2000).
24. I. H. Jeon, H. Kim, S. G. Kim, *Rubber Chemistry and Technology* **76**, 1 (2003).

25. P. Achalla, J. McCormick, T. Hodge, C. Moreland, P. Esnault, A. Karim, D. Raghavan, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **44**, 492 (2006).
26. A. A. Galuska, R. R. Poulter, K. O. McElrath, *Surface and Interface Analysis* **25**, 418 (1998).
27. L. L. Johnson, *Rubber Chemistry and Technology* **81**, 359 (2008).
28. H. Watabe, M. Komura, K. Nakajima, T. Nishi, *Japanese Journal of Applied Physics* **44**, 5393 (2005).
29. D. C. Lin, E. K. Dimitriadis, F. Horkay, *Express Polymer Letters* **1**, 576 (2007).
30. B. Pittenger, A. Slade, A. Berquand, P. Milani, A. Boudaoud, O. Hamant, Bruker Corporation Application note AN141 Rev. A0 (2013).
31. B. Pittenger, N. Erina, C. Su, Bruker Corporation Application note AN128 Rev. A0 (2011).
32. J. Adamcik, A. Berquand, R. Mezzenga, *Applied Physics Letters* **98**, 193701 (2011).
33. J. Adamcik, C. Lara, I. Usov, J. S. Jeong, F. S. Ruggeri, G. Dietler, H. A. Lashuel, I. W. Hamley, R. Mezzenga, *Nanoscale* **4**, 4426 (2012).
34. D. Alsteens, V. Dupres, S. Yunus, J.-P. Latgé, J. J. Heinisch, Y. F. Dufrêne, *Langmuir* **28**, 16738 (2012).
35. C. Heu, A. Berquand, C. Elie-Caille, L. Nicod, *Journal of Structural Biology* **178**, 1 (2012).
36. D. M. Panaitescu, A. N. Frone, I. C. Spataru, *Composites Science and Technology* **74**, 131 (2013).
37. D. M. Panaitescu, Z. Vuluga, C. Radovici, C. Nicolae, *Polymer Testing* **31**, 355 (2012).
38. X. Cheng, K. W. Putz, C. D. Wood, L. C. Brinson, *Macromolecular Rapid Communications* **36**, 391 (2015).
39. D. Haba, J. Kaufmann, A. J. Brunner, K. Resch, C. Teichert, *Polymer* **55**, 4032 (2014).
40. P. Schön, K. Bagdi, K. Molnár, P. Markus, B. Pukánszky, G. J. Vancso, *European Polymer Journal* **47**, 692 (2011).
41. T. J. Young, M. A. Monclus, T. L. Burnett, W. R. Broughton, S. L. Ogin, P. A. Smith, *Measurement Science and Technology* **22**, 125703 (2011).
42. S. S. Banerjee, K. D. Kumar, A. K. Sikder, A. K. Bhowmick, *Macromolecular Chemistry and Physics* **216**, 1666 (2015).
43. D. E. Martínez-Tong, A. S. Najar, M. Soccio, A. Nogales, N. Bitinis, M. A. López-Manchado, T. A. Ezquerro, *Composites Science and Technology* **104**, 34 (2014).
44. R. H. Schuster, H. M. Issel, V. Peterseim, *Rubber Chemistry and Technology* **69**, 769 (1996).
45. N. Tokita, *Rubber Chemistry and Technology* **50**, 292 (1977).
46. M. H. Walters, D. N. Keyte, *Rubber Chemistry and Technology* **38**, 62 (1965).

47. S. Kawahara, Natural Rubber Based Non-Polar Synthetic Rubber Blends, in: S. Thomas, C. H. Chan, L. A. Pothen, K. R. Rajisha, H. J. Maria (ed), *Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2014).
48. S. Kawahara, S. Akiyama, A. Ueda, *Polymer Journal* **21**, 221–229 (1989).
49. B. Rodgers, A. Halasa, Compounding and Processing of Rubber/Rubber Blends, in: A. I. Isayev (ed), *Encyclopedia of Polymer Blends: Volume 2: Processing* (Wiley-VCH, Weinheim 2011).
50. C. J. Nelson, G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, G. G. A. Böhm, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **60/61**, 49 (1977).
51. A. Voet, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **15**, 327 (1980).
52. L. Nikiel, M. Gerspacher, H. Yang, C. P. O'Farrell, *Rubber Chemistry and Technology* **74**, 249 (2001).
53. M. Gerspacher, L. Nikiel, H. H. Yang, C. P. O'Farrell, G. A. Schwartz, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **55**, 596 (2002).
54. C. C. Wang, S. H. Wu, J. B. Donnet, T. K. Wang, *Rubber Chemistry and Technology* **79**, 783 (2006).
55. F. Clément, A. Lapra, L. Bokobza, L. Monnerie, P. Ménez, *Polymer* **42**, 6259 (2001).
56. H. Fries, E. Esch, T. Kempermann, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **32**, 860 (1979).
57. J. Nieberle, G. Paulus, H. Queins, H. Schöppl, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **39**, 108 (1986).
58. F. Röthemyer, F. Sommer, *Kautschuk-Technologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte* (Carl Hanser Verlag, München 2013).
59. C. Wrana, *Polymerphysik. Eine physikalische Beschreibung von Elastomeren und ihren anwendungsrelevanten Eigenschaften* (Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg 2014).
60. F. R. Schwarzl, *Polymermechanik. Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1990).
61. M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics* (Oxford University Press, Oxford 2008).
62. O. Kramer, S. Hvidt, J. D. Ferry, Dynamic Mechanical Properties, in: E. M. James, E. Burak, E. R. Frederick (ed), *Science and Technology of Rubber* (Academic Press, San Diego 1994).
63. M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *Journal of the American Chemical Society* **77**, 3701 (1955).
64. W. Pichayakorn, J. Suksaeree, P. Boonme, NR Blends and IPNs: Miscibility and Immiscibility, in: S. Thomas, C. H. Chan, L. A. Pothen, K. R. Rajisha, H. J. Maria (ed),

- Natural Rubber Materials: Volume 1: Blends and IPNs* (The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2014).
65. R. H. Schuster, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **202**, 159 (1992).
 66. E. Meaurio, N. Hernandez-Montero, E. Zuza, Miscible Blends Based on Biodegradable Polymers, in: S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar (ed), *Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces* (Wiley-VCH, Weinheim 2014).
 67. M. L. Huggins, *The Journal of Chemical Physics* **9**, 440 (1941).
 68. P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **9**, 660 (1941).
 69. M. L. Huggins, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1 (1942).
 70. P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **10**, 51 (1942).
 71. O. Olabisi, L. M. Robeson, M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility* (Academic Press, London New York 1979).
 72. Z. Starý, Thermodynamics and Morphology and Compatibilization of Polymer Blends, in: S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar (ed), *Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces* (Wiley-VCH, Weinheim 2014).
 73. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes* (Dover Publications, New York 1964).
 74. G. DiPaola-Baranyi, E. Guillet, J. Klein, H.-E. Jeberien, *Journal of Chromatography* **166** (1978).
 75. E. A. Grulke, Solubility Parameter Values, in: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke (ed), *The Wiley Database of Polymer Properties* (John Wiley & Sons, New Jersey 2003).
 76. L. Bohn, *Rubber Chemistry and Technology* **41**, 495 (1968).
 77. W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, H. L. Frisch, Solubility Parameters, in: M. E. James (ed), *Physical Properties of Polymers Handbook* (Springer-Verlag, New York 2007).
 78. M. B. Huglin, D. J. Pass, *Journal of Applied Polymer Science* **12**, 473 (1968).
 79. G. M. Bristow, W. F. Watson, *Transactions of the Faraday Society*, 1731 (1958).
 80. G. M. Bristow, W. F. Watson, *Transactions of the Faraday Society*, 1742 (1958).
 81. J. G. Guillet, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **4**, 1669 (2006).
 82. G. DiPaola-Baranyi, J. E. Guillet, *Macromolecules* **11**, 228 (1978).
 83. G. DiPaola-Baranyi, *Macromolecules* **15**, 622 (1982).
 84. K. Ito, J. E. Guillet, *Macromolecules* **12**, 1163 (1979).
 85. Olav Smidsrød, J. E. Guillet, *Macromolecules* **2**, 272 (1969).
 86. P. A. Small, *Journal of Applied Chemistry* **3**, 71 (1953).
 87. M. M. Coleman, J. F. Graf, P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends* (CRC Press, Boca Roca 1995).

88. C. Rosca, *Quantitative investigations of rubber blend compatibility and transport phenomena in rubbers influenced by the chemical structure of the low molecular components* (Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover 2007).
89. E. Manias, L. A. Utracki, Thermodynamics of Polymer Blends, in: L. A. Utracki, C. A. Wilkie (ed), *Polymer Blends Handbook* (Springer Netherlands, Dordrecht 2014).
90. P.F. K. Binder, Spinodal Decomposition, in: G. Kostorz (ed), *Phase Transformations in Materials* (Wiley-VCH, Weinheim 2005).
91. J. W. Cahn, *The Journal of Chemical Physics* **42**, 93 (1965).
92. P. Pötschke, D. R. Paul, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **43**, 87 (2003).
93. T. L. A. C. Rocha, C. Rosca, J. Ziegler, R. H. Schuster, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **58** (2005).
94. C. M. Roland, C. A. Trask, *Rubber Chemistry and Technology* **62**, 896 (1989).
95. C. M. Roland, *Macromolecules* **20**, 2557 (1987).
96. E. Helfand, *The Journal of Chemical Physics* **63**, 2192 (1975).
97. S. Wu, *Polymer Engineering and Science* **27**, 335 (1987).
98. W. Berger, H. W. Kammer, C. Kummerlöwe, *Die Makromolekulare Chemie* **8**, 101 (1984).
99. G. N. Avgeropoulos, F. C. Weissert, P. H. Bissison, G. G. A. Böhm, *Rubber Chemistry and Technology* **49**, 93 (1976).
100. R. H. Schuster, *Macromolecular Symposia* **189**, 59 (2002).
101. G. Kraus, *Angewandte Makromolekulare Chemie* **60/61**, 215 (1977).
102. J.-B. Donnet, *Rubber Chemistry and Technology* **71**, 323 (1998).
103. H. M. Smallwood, *Journal of Applied Physics* **15**, 758 (1944).
104. A. Einstein, *Annalen der Physik* **19**, 289 (1906).
105. E. Guth, *Journal of Applied Physics* **16**, 20 (1945).
106. E. Guth, *Rubber Chemistry and Technology* **18**, 596 (1945).
107. E. Guth, R. Simha, *Kolloid Zeitschrift* **74**, 266 (1936).
108. A. R. Payne, *Journal of Applied Polymer Science* **6**, 368 (1962).
109. A. R. Payne, *Journal of Applied Polymer Science* **6**, 368 (1962).
110. S. Wolff, M.-J. Wang, E.-H. Tan, *Rubber Chemistry and Technology* **66**, 163 (1993).
111. S. Wolff, *Rubber Chemistry and Technology* **69**, 325 (1996).
112. E. M. Dannenberg, *Rubber Chemistry and Technology* **59**, 512 (1986).
113. L. R. Sperberg, J. F. Svetlik, L. A. Bliss, *Industrial & Engineering Chemistry* **41**, 1641 (1949).

114. J. Lacayo-Pineda, Filler Dispersion and Filler Networks, in: S. Kobayashi, K. Müllen (ed), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2014).
115. S. Wolff, M.-J. Wang, *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 329 (1992).
116. M.-J. Wang, S. Wolff, E.-H. Tan, *Rubber Chemistry and Technology* **66**, 178 (1993).
117. J. Leblanc, *Progress in Polymer Science* **27**, 627 (2002).
118. T. C. Gruber, C. R. Herd, *Rubber Chemistry and Technology* **70**, 727 (1997).
119. J. Biscoe, B. E. Warren, *Journal of Applied Physics* **13**, 364 (1942).
120. M.-J. Wang, S. Wolff, J.-B. Donnet, *Rubber Chemistry and Technology* **64**, 559 (1991).
121. M.-J. Wang, S. Wolff, J.-B. Donnet, *Rubber Chemistry and Technology* **64**, 714 (1991).
122. M.-J. Wang, S. Wolff, *Rubber Chemistry and Technology* **65**, 715 (1992).
123. J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, L. Guy, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **45**, 286 (2007).
124. J. W. ten Brinke, S. C. Debnath, L. A. E. M. Reuvekamp, J. W. M. Noordermeer, *Composites Science and Technology* **63**, 1165 (2003).
125. G. R. Cotten, *Rubber Chemistry and Technology* **57**, 118 (1984).
126. G. R. Cotten, *Rubber Chemistry and Technology* **58**, 774 (1985).
127. W. M. Hess, *Rubber Chemistry and Technology* **64**, 386 (1991).
128. B. B. Boonstra, A. I. Medalia, *Rubber Chemistry and Technology* **36**, 115 (1963).
129. V. Nigam, D. K. Setua, G. N. Mathur, *Journal of Materials Science* **36** (2001).
130. A. Giller, *Reichold Albert Nachrichten* **2**, 18 (1969).
131. B. Rodgers, *Rubber Compounding: Chemistry and Applications* (CRC PressTaylor & Francis Group, London New York 2016).
132. B. Derakhshandeh, A. Shojaei, M. Faghihi, *Journal of Applied Polymer Science* **108**, 3808-2821 (2008).
133. I. Miyaka, K. Okamoto, M. Bundo, A. Noda, *Bead Filler Rubber Composition. U.S. Pat. 4421891* (1981).
134. L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, W. Zhou, *European Polymer Journal* **43**, 5097 (2007).
135. E. Leicht, R. Sattelmeyer, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **40**, 126 (1987).
136. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Applied Physics Letters* **40**, 178 (1982).
137. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
138. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
139. G. Haugstad, *Atomic Force Microscopy. Understanding Basic Modes and Advanced Application* (John Wiley & Sons, New Jersey 2012).
140. G. Meyer, N. M. Amer, *Applied Physics Letters* **53**, 1045 (1988).
141. P.H. D. Rugar, *Physics Today* **43**, 23 (1990).

142. Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surface Science* **290**, L688-L692 (1993).
143. Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *Journal of Applied Physics* **61**, 4723 (1987).
144. S. B. Kämmer, Bruker Corporation Application note AN133 Rev. A0 (2011).
145. B. V. Derjaguin, V. M. Muller, Y. P. Toporov, *Journal of Colloid and Interface Science* **53**, 314 (1975).
146. F. J. Guild, R. J. Young, P. A. Lovell, *Journal of Materials Science Letters* **13**, 10 (1994).
147. N. J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press/Imprint of Elsevier, Amsterdam 2011).
148. B. Cappella, G. Dietler, *Surface Science Reports* **34**, 1 (1999).
149. H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports* **59**, 1 (2005).
150. T. J. Senden, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6**, 95 (2001).
151. J. P. Aimé, Z. Elkaakour, C. Odin, T. Bouhacina, D. Michel, J. Curély, A. Dautant, *Journal of Applied Physics* **76**, 754 (1994).
152. H. Hertz, *J. Reine Angewandte Mathematik* **92**, 156 (1881).
153. K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical* **342**, 301 (1971).
154. X. Shi, Y.-P. Zhao, *Journal of Adhesion Science and Technology* **18**, 55 (2004).
155. A. Khan, J. Philip, P. Hess, *Journal of Applied Physics* **95**, 1667 (2004).
156. J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P. K. Hansma, *Review of Scientific Instruments* **64**, 403 (1993).
157. J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Review of Scientific Instruments* **64**, 1868 (1993).
158. H.-J. Butt, M. Jaschke, *Nanotechnology* **6**, 1 (1995).
159. J. L. Hutter, *Langmuir* **21**, 2630 (2005).
160. B. Ohler, *Review of Scientific Instruments* **78**, 63701 (2007).
161. E. E. Flater, G. E. Zacharakis-Jutz, B. G. Dumba, I. A. White, C. A. Clifford, *Ultramicroscopy* **146**, 130 (2014).
162. A. Yacoot, L. Koenders, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 103001 (2008).
163. L. Montelius, J. O. Tegenfeldt, *Applied Physics Letters* **62**, 2628 (1993).
164. H. Itoh, T. Fujimoto, S. Ichimura, *Review of Scientific Instruments* **77**, 103704 (2006).
165. G. Bao, *Talanta* **45**, 751 (1998).
166. K. L. Westra, A. W. Mitchell, D. J. Thomson, *Journal of Applied Physics* **74**, 3608 (1993).
167. J. S. Villarrubia, *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* **102**, 425 (1997).
168. H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie* (BG Teubner, Springer Fachmedien, Wiesbaden 1997).

169. D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy. Part 1: Basics* (Springer-Verlag, New York 1996).
170. G. H. Michler, *Electron Microscopy of Polymers* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2008).
171. G. H. Michler, W. Lebek, *Ultramikrotomie in der Materialforschung* (Carl Hanser Verlag, München 2004).
172. F. Thomsen, Krüss Technical Note TN315e, 1 (2008).
173. F. M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry* **56**, 40 (1964).
174. Frederick M. Fowkes, *The Journal of Physical Chemistry* **67**, 2538 (1963).
175. R. J. Good, L. A. Girifalco, *Journal Physical Chemistry* **64**, 561 (1960).
176. D. K. Owens, R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* **13**, 1741 (1969).
177. S. Wu, *Journal Polymer Science Part C* **34**, 19 (1971).
178. A. Frick, C. Stern, Thermische Prüfungen, in: A. Frick, C. Stern (ed), *Einführung in die Kunststoffprüfung* (Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, Hubert & Co GmbH, Göttingen 2017).
179. G. Höhne W. F. Hemminger H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2003).
180. N. R. Choudhury, P. P. De, N. K. Dutta, *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Materials* (Smithers, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire 2010).
181. T.-L. Cheng, A.-C. Su, *Polymer* **36**, 73 (1995).
182. C. Kow, M. Morton, L. J. Fetters, *Rubber Chemistry and Technology* **55**, 245 (1982).
183. K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis a Practical Introduction* (CRC Press LLC, Boca Raton London New York 1999).
184. T. Igarashi, S. Fujinami, T. Nishi, N. Asao, K. Nakajima, *Macromolecules* **46**, 1916 (2013).
185. K. S. Cole, R. H. Cole, *The Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
186. ASTM D1646-17, *Standard Test Methods for Rubber-Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer)* (ASTM International, West Conshohocken, P. A. 2017).
187. ASTM D5289-17, *Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters*, (ASTM International, West Conshohocken, P. A. 2017).
188. R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun, Y. Z. Fan, *Polymer Testing* **20**, 925 (2001).
189. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, *European Polymer Journal* **54**, 118 (2014).
190. N. B. Matsko, V. Mittal, *Soft Matter* **10**, 5478 (2014).
191. J. Jang, M. Kawazoe, H. Yoshida, *Netsu Sokkutei* **39**, 33 (2012).

192. L. Andreozzi, M. Faetti, M. Giordano, D. Palazzuoli, F. Zulli, *Macromolecules* **36**, 7379 (2003).
193. Y. Liu, B. Bhandari, W. Zhou, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **54**, 5701 (2006).
194. N. Causse, E. Dantras, C. Tonon, M. Chevalier, H. Combes, P. Guigue, C. Lacabanne, *Journal of Non-Crystalline Solids* **387**, 57 (2014).
195. C. M. Roland, *Rubber Chemistry and Technology* **62**, 456 (1989).
196. A. V. Chapman, A. J. Tinker, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **56**, 533 (2003).
197. K. W. Stöckelhuber, A. Das, R. Jurk, G. Heinrich, *Polymer* **51**, 1954 (2010).
198. B. Natarajan, Y. Li, H. Deng, L. C. Brinson, L. L. S. Schadler, *Macromolecules* **46**, 2833 (2013).
199. H. Hasegawa, S. Sakurai, M. Takenaka, T. Hashimoto, C. C. Han, *Macromolecules* **24**, 1813 (1991).
200. L. A. Walker, W. F. Helt, *Rubber Chemistry and Technology* **59**, 285 (1986).
201. D. Klat, A. Kępas-Suwara, J. Lacayo-Pineda, S. Cook, *Rubber Chemistry and Technology* **91**, 151 (2018).
202. J. Portal, C. Carrot, J.-C. Majeste, S. Cocard, V. Pelissier, I. Anselme-Bertrand, *Polymer Engineering & Science* **49**, 1544 (2009).
203. H. H. Le, S. Ilisch, G. R. Kasaliwal, H.-J. Radusch, *Rubber Chemistry and Technology* **81**, 767 (2008).
204. H. H. Le, S. Ilisch, D. Heidenreich, A. Wutzler, H.-J. Radusch, *Polymer Composites* **31**, 1701 (2010).
205. C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nature Methods* **9**, 671 (2012).
206. I. Syed, D. Klat, A. Braer, F. Fleck, J. Lacayo-Pineda, *Soft Materials* **16**, 275 (2018).
207. D. Klat, H. A. Karimi-Varzaneh, J. Lacayo-Pineda, *Polymers*, 510 (2018).

8 Anhang

8.1 Begutachtete Veröffentlichungen

D. Klat, A. Kępas-Suwara, J. Lacayo-Pineda, S. Cook

Morphology and nanomechanical characteristics of NR/SBR blends.

Rubber Chemistry and Technology 2018, 91, 151-166.

D. Klat, H. A. Karimi-Varzaneh, J. Lacayo-Pineda

Phase Morphology of NR/SBR Blends: Effect of Curing Temperature and Curing Time.

Polymers 2018, 10, 510.

I. Syed, D. Klat, A. Braer, F. Fleck, J. Lacayo-Pineda

Characterizing the influence of reinforcing resin on the structure and the mechanical response of filled isoprene rubber.

Soft Materials 2018, 16, 275-288.

8.2 Lebenslauf

Name	Darja Klat (geb. Jugan)
Geburtstag	09.09.1988
Geburtsort	Ekibastus (Kasachstan)
10/2014 – 10/2018	Promotion zum Dr. rer. nat. in Chemie bei Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda im Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover in Zusammenarbeit mit der Continental Reifen Deutschland GmbH Thema: Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung des Zusammenhangs zwischen Nanostruktur und nanomechanischen Eigenschaften von Elastomeren
10/2012 – 09/2014	Masterstudiengang Material- und Nanochemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Masterarbeits-Thema: Elektronenoptische Charakterisierung der Phasenmorphologie von ungesättigten Elastomeren bei Prof. Dr. Jorge Lacayo-Pineda im Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
10/2009 – 09/2012	Bachelorstudiengang Chemie an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover Bachelorarbeits-Thema: Funktionalisierung von nanoporösen Silica-Nanopartikeln für ein kontrolliertes Drug-Delivery bei Prof. Dr. Peter Behrens im Institut für Anorganische Chemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
08/1996 – 06/2009	Schulbildung Abitur 2009 am Schiller-Gymnasium Hameln