

**Die Synthese und Charakterisierung von Nanokompositen
aus unmodifiziertem Montmorillonit und unpolaren
Kautschuken**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Diplom-Chemiker Manuel Gunther Gille

[2019]

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. Peter Behrens

Prüfer: Prof. Dr. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 05. August 2019

Aber die Weisheit, wo kann man sie finden, und wo ist die Fundstätte der Einsicht?
Hiob 28,12

Die Furcht des HERRN ist der Anfang der Weisheit, und Erkenntnis des allein Heiligen ist Einsicht.
Sprüche 9,10

Für meine erste Liebe

Danksagung

Die folgende Dissertation wurde vom April 2011 bis zum August 2015 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e. V. (DIK) in Hannover und externer Doktorand an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Bedanken möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Robert H. Schuster für die Übernahme der Betreuung. Vielen Dank für fachliche Unterstützung und viele anregende Diskussionen.

Prof. Dr. Ulrich Giese danke ich für die praktische Betreuung des NR/MMT-Projektes der Firma Pirelli und für die Übernahme des Referats.

Bei Prof. Dr. Peter Behrens möchte ich mich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Prof. Dr. Jürgen Caro danke ich für die Teilnahme an der Disputation als Prüfer im Fach Physikalische Chemie.

Allen ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern des DIK danke ich für die fachliche Unterstützung, hilfreiche Diskussionen und die Zusammenarbeit. Meinen Bürokollegen Dr. Andrej Lang, Dr. Anna Misiun, Alexandra Maslak und Kevin Krause gilt dieser Dank im Besonderen. Dr. Sahbi Aloui danke ich für manch anregende Diskussion weit über den fachlichen Bereich hinaus.

Dr. Matthias Zabel danke ich für die Einarbeitung in die CDLC-Methode und Dr. Marion Schellenberg aufrichtig für die Zusammenarbeit in der Entwicklung des Dehnströmungsreaktors. Prof. Dr. Josef-Christian Buhl danke ich für die Aufnahme von XRD-Messungen.

Der Lanxess AG danke ich für die Finanzierung des Forschungsprojektes zu SBR/MMT-Nanokompositen und Dr. Nadine Vogl für dessen Betreuung.

Der Pirelli & C. S. p. A. danke für die Finanzierung der Forschungsprojektes zu NR/MMT-Nanokompositen und Dr. Thomas Hanel für dessen Betreuung.

George Norwood danke ich für seinen Beistand und seine Freundschaft. Meinen Freunden danke ich herzlich für ihre Unterstützung und ihr Gebet. Meinem Vater und meinem Bruder und dessen Familie danke ich herzlich für jegliche Hilfe und Unterstützung. Meiner Mutter, die den Tag der Promotion nicht mehr erlebt hat, möchte ich auf diesem Weg posthum meinen Dank ausdrücken.

Meiner lieben Frau Anna Gille danke ich für viel mehr als Worte beschreiben könnten. Meiner Tochter Elisabeth Gille danke ich dafür mich auf wesentliche Dinge im Leben zu fokussieren.

Meinem Herrn und Heiland Jesus Christus danke ich für seine Gnade, die in ihm sichtbar geworden ist und allen Menschen die Rettung anbietet, sein Geschenk der Gerechtigkeit und seine Liebe.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	1
Abkürzungsverzeichnis	3
Kurzzusammenfassung.....	8
Abstract.....	9
1. Einleitung	10
2. Zielsetzung	13
3. Stand des Wissens	14
3.1 Nanokomposite	14
3.2 Kautschuke	21
3.2.1 Kautschukarten	21
3.2.2 Vernetzung von Kautschuken	24
3.3 Latices	25
3.3.1 Thermodynamik	27
3.3.2 Koagulation und Ostwaldreifung	29
3.3.3 Stabilisierung der Partikel	30
3.3.4 Fließeigenschaften von Latices	34
3.3.5 Trocknung von Latices	36
3.3.6 Naturkautschuk-Latex (NR-Latex)	37
3.3.7 Styrol-Butadien-Latex (SBR-Latex)	38
3.3.8 Carboxylierter Styrol-Butadien-Latex (X-SBR-Latex)	40
3.3.9 Sekundär-Latices aus Lösungskautschuken	41
3.4 Schichtsilikate	43
3.5 Schichtsilikat-Nanokomposite in der neuesten Forschung	49
3.6 CDLC-Reaktorsysteme	51
3.7 Strömungsverhältnisse in Rohren	52
3.8 Mischung in der Flüssigphase	54
4. Ergebnisse und Diskussion	55
4.1 Reaktorentwicklung	55
4.2 Eigenschaften der Ausgangsstoffe	56
4.2.1 Auswahl und Charakterisierung der Montmorillonite	56
4.2.2 Latices	66
4.2.3 Latex/MMT-Mischungen	71
4.3 Nanokomposite aus Naturkautschuk (NR)	72
4.3.1 Einfluss der Konzentration des Fällmittels	72
4.3.2 Einfluss der Herstellungsmethode	74
4.3.3 Einfluss der Montmorillonitart und der Vernetzungsmethode	80
4.3.4 Einfluss des Füllstoffgehalts	86
4.3.5 Vereinzelung der Silikatplättchen	89
4.4 Nanokomposite aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)	91
4.4.1 Einfluss der Konzentration des Fällmittels und der Reaktorlänge.....	91
4.4.2 Einfluss der Montmorillonitart	92
4.4.3 Einfluss des Füllstoffgehalts	93
4.4.4 Einfluss der Herstellungsmethode	94

4.4.5 Einfluss des Vernetzungssystems	95
4.5 Nanokomposite aus carboxyliertem Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR)	97
4.5.1 Einfluss der Montmorillonitart	97
4.5.2 Einfluss der Herstellungsmethode	105
4.5.3 Einfluss des Füllstoffgehalts	110
4.5.4 Vereinzelung der Silikatplättchen	116
4.6 Nanokomposite aus Sekundär-Latices	118
4.7 Zusammenfassende Diskussion	120
5. Zusammenfassung	124
6. Experimenteller Anhang	126
6.1 Chemikalien	126
6.2 Synthesen	127
6.2.1 Montmorillonitsuspensionen	128
6.2.2 Naturkautschuk (NR)	128
6.2.3 Styrol-Butadien-Kautschuk	128
6.2.4 Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR)	128
6.2.5 Sekundärlatexherstellung	129
6.2.6 Nanokompositherstellung	130
6.3 Analysen	136
6.3.1 RPA – Rubber Process Analyzer	136
6.3.2 TGA – Thermogravimetrische Analyse	136
6.3.3 IR – Infrarot-Spektroskopie	136
6.3.4 Partikelgrößenbestimmung von MMT in Suspension	136
6.3.5 XRD – Röntgenbeugungsdiffraktometrie	137
6.3.6 ICP-MS – Induziert gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie	137
6.3.7 Bestimmung der Shore A Härte	137
6.3.8 Zug-Dehnungsmessung	137
6.3.9 RDA – Rubber Dynamic Analysis	137
6.3.10 TEM – Transmissions-Elektronen-Mikroskopie	138
6.3.11 Quellungsmessungen	138
6.3.12 Messung der Brookfield-Viskosität	138
6.3.13 Messung der Durchsatzgeschwindigkeit	138
6.3.14 Messung der Rheometerkurven	139
6.3.15 Messung der Mooney-Viskosität	139
7. Literatur	140
Abbildungsverzeichnis	149
Tabellenverzeichnis	153
Lebenslauf	154

Abkürzungsverzeichnis

°	Grad, Winkelmaß
A ₁	Querschnittsfläche des Ausgangsrohres
A ₂	Querschnittsfläche des verjüngten Rohres
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection – Fourier Transformation InfraRed spectroscopy
Bar	Bar, Druckeinheit
BR	Butadienkautschuk
C⁺	Universelle Konstante der turbulenten Wandschicht
°C	Grad Celsius
CB	Carbon Black
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzthiazolsulfenamid
CDLC	Continuous Dynamic Latex Compounding
CDLC t	Continuous Dynamic Latex Compounding, bei der im Fällungsprozess das t-Endstück verwendet wurde
CDLC *	Continuous Dynamic Latex Compounding, bei der im Fällungsprozess das Stern-Endstück verwendet wurde
CL116	Cloisite 116 / Schichtsilikat Montmorillonit
cm ⁻¹	Wellenzahl
CNH	Carbon Nanohorns
cps	Centipoise / Einheit der Viskosität
CR	Cloropren-Kautschuk
d	Durchmesser
d₁	Durchmesser des Ausgangsrohres
d₂	Durchmesser des verjüngten Rohres
D	Schichtabstand
D	Dimension
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dNm	Dezinewtonmeter / Einheit des Drehmoments
DPG	Diphenylguanidin / sehr starke organische Base
e	Eulersche Zahl
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
E-Modul	Elastizitätsmodul
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

Abkürzungsverzeichnis

E-SBR	Aus Emulsionspolymerisation gewonnener SBR
FS	Füllstoff
G	freie Enthalpie
g/cm³	Gramm pro Kubikcentimeter / Einheit der Dichte
G'	Speichermodul
G'_{0,28 % Strain}	Speichermodul der bei 0,28 % Dehnung gemessen wurde
G''	Verlustmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPa	Gigapascal
h	Stunde / Einheit der Zeit
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry / Induktiv gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrometer
IR	Infrarot
K/min	Kelvin pro Minuten / Einheit der Heizrate
K+Oleat	Kaliumoleat
K+Stearat	Kaliumstearat
kPa	Kilopascal
LDH	Layered Double Hydroxid
LM	Lösungsmittel
L-SBR	Aus Lösungspolymerisation gewonnener SBR
Lsg	Lösung
M	Abk. für Mol/l
mech	Durch mechanisches Einmischen mittels einer Walze hergestelltes Komposit. Das Schichtsilikat wurde vorher nicht in Wasser gequollen, sondern trocken eingemischt
mg	Milligramm
mg/kg	Milligramm pro Kilogramm
min	Minuten
Mio	Millionen
ml	Milliliter
ml/min	Milliliter pro Minute / Volumenstromeinheit
mm	Millimeter
MMT	Montmorillonit
Mol/l	Mol pro Liter / chem. Konzentration einer Lösung

Abkürzungsverzeichnis

MPa	Megapascal
mPas	Milli-Pascal-Sekunde / Einheit der Viskosität
ms	Millisekunden
MU	Mooney Unit / Einheit der Mooney-Viskosität
mV	Millivolt / Spannungseinheit
nm	Nanometer / Längeneinheit
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NR	Natural Rubber / Naturkautschuk
NR/MMT	Mischung aus Naturkautschuklatex und Schichtsilikatlösung
PA	Polyamid
PBO	Polybenzoxal
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PGN	Nanocor PGN (Schichtsilikat Montmorillonit)
pH	pH-Wert
phr	parts per hundred rubber – gebräuchliche Einheit bei der Herstellung von Gummimischungen
pm	Pikometer / Längeneinheit
PP	Polypropylen
PS	Polystyrol
PUR	Polyurethan
%	Prozent
RDA	Rubber Dynamic Analysis
Re	Reynoldszahl
Re_τ	Reynoldszahl mit u _τ gebildet
R_H	Hydrodynamischer Radius
RPA	Rubber process analyzer
rpm	rounds per minute / Umdrehungen pro Minute
SBR	Styrene Butadiene Rubber / Styrol-Butadien-Kautschuk
SBR/MMT	Mischung aus Styrol-Butadien-Kautschuk-Latex und Schichtsilikatlösung
SDBS	Natriumdodecylbenzylsulfonat

Abkürzungsverzeichnis

SDS	Natriumdodecylsulfat
Si-O-Peak	Silicium-Sauerstoff-Bande
SLC	Static Latex Compounding
S'	Drehmoment
S'_{max}	Drehmomentmaximum
S'_{min}	Drehmomentminimum
S'_{max} - S'_{min}	Drehmomentsdifferenz
t	time / Zeit
t	Tonne / Masseneinheit
T	Temperatur
T↑	Bei steigender Temperatur ...
T₂	T ₂ -Zeit
T₉₀	T ₉₀ -Zeit
TAIC	Triallyl-isocyanurat / Coaktivator bei der Peroxidvernetzung
tan δ	Verlustfaktor
TBBS	N-tert-Butyl-2-benzthiazolylsulfenamid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
U	Strömungsgeschwindigkeit
u_m⁺	Geschwindigkeit, welche über dem Rohrschnitt gemittelt ist
U/min	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
v₁	Durchschnittsgeschwindigkeit im Ausgangsrohr
v₂	Durchschnittsgeschwindigkeit im verjüngten Rohr
Vol-.%	Volumenprozent
x	Platzhalter für verschiedene Füllstoffgehalte an Schichtsilikat im Nanokomposit
XNBR	carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk
XPS	x-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenbeugungsdiffraktometrie
X-SBR oder XSBR	Carboxylated styrene butadiene rubber / carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk
X-SBR/MMT	Mischung aus carboxyliertem Styrol-Butadien-Kautschuk-Latex und Schichtsilikatlösung

Abkürzungsverzeichnis

ΔG	Der Unterschied der freien Enthalpie zwischen Edukt und Produkt eines chemischen Reaktion
ΔG^*	freie Aktivierungsenthalpie
ΔH^*	Aktivierungsenthalpie
ΔS^*	Aktivierungsentropie
ε	Dehnung
η_0	Viskosität von Wasser
$[\eta]$	intrinsische Viskosität der Partikel im dispergierten Latex
η	Viskosität
κ	Rate, mit der das elektrochemische Potential mit steigendem Abstand von der Oberfläche abfällt.
κ	Karmankonstante
μ	Viskosität
ν	kinematische Viskosität
$\mu S/cm$	Mikrosiemens pro Centimeter / Einheit der elektr. Leitfähigkeit
ρ	Dichte
σ	Spannung
$\sigma_{200\%}$	Spannung die bei 200 % Dehnung gemessen wird.
$\sigma_{300\%}$	Spannung die bei 300 % Dehnung gemessen wird.
θ	Beugungswinkel
φ	Volumenfraktion des dispergierten Polymers

Kurzzusammenfassung

Die folgende Arbeit beschreibt die Herstellung und Untersuchung von elastomeren Schichtsilikat-Nanokompositen unter Verwendung des „Continuous Dynamic Latex Compounding (CDLC)“. CDLC ist eine neuartige Methode zur Herstellung von Kompositen und Nanokompositen aus Latices. Dabei wird ein Latex mit einem gequollenen Füllmaterial vermischt und unter Druck in einer Dehnströmung koaguliert.

Die Nanokomposite aus den SBR-, NR- und X-SBR-Latices werden in ihren mechanischen Eigenschaften charakterisiert und daraus Rückschlüsse auf den Exfolierungsgrad der Schichtsilikatplättchen sowie den Zusammenhang zwischen Fällmethode und Exfolierungsgrad gezogen. Weiter wird die Auswahl des Schichtsilikattyps eingegrenzt. Der Einfluss des Fällmittels, und der Zusammenhang zwischen Fällmittel und Vulkanisationsverhalten werden untersucht.

Es zeigte sich, dass der Auswahl des Schichtsilikats besondere Bedeutung zukommt. Die Montmorillonite mit den Bezeichnungen „Na⁺Cloisite“ und „Nanocor PGN“ wirken in Kautschuk-Nanokompositen bei Verwendung der Latexmethode am höchsten verstärkend in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften. Montmorillonit mit einem geringem Anteil an Erdalkalimetallkationen, Carbonatanionen und hohem Anteil oktaedrisch koordinierter Aluminiumatome in der Schicht ist für die Verwendung in Nanokompositen aus unpolaren Kautschuken unter Verwendung der Latexmethode am Besten geeignet. Die sehr starke organische Base Diphenylguanidin (DPG) kompensiert teilweise auftretende negative Nebeneffekte in der Vulkanisation durch im Kautschuk verbliebene eher sauer wirkende Bestandteile des Fällmittels.

Es wurden Nanokomposite aus selbst hergestellten Sekundärlatices präpariert. Es zeigt sich, dass die Verstärkungswerte der über das Latexmischverfahren hergestellten Komposite denen von mechanisch eingemischten Schichtsilikaten weit überlegen ist. Auf diese Weise lassen sich auch Kautschuke zu einem Nanokomposit verarbeiten, die normalerweise nicht als Latex vorliegen.

Stichworte: Nanokomposite, Montmorillonit, Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR), Continuous Dynamic Latex Compounding (CDLC), Sekundärlatices.

Abstract

The following work describes the manufacture and investigation of elastomeric layered-silicate nanocomposites using “Continuous Dynamic Latex Compounding (CDLC)”. CDLC is a new method for the manufacture of composites and nanocomposites from latices. Hereby a latex is mixed with a swollen filler material and precipitated under pressure in an elongational flow.

The nanocomposites derived from SBR-, NR- and X-SBR-latices are characterized in their mechanical properties and conclusions are drawn about the degree of exfoliation of the layered silicate platelets and about the connection between coagulation method and degree of exfoliation. Further the selection of layered silicate type is bordered. The influence of coagulant and the correlation between coagulant and vulcanization mixture is investigated.

The results show that the selection of the layered silicate is crucial. The Montmorillonites named “Na⁺Cloisite” and “Nanocor PGN” were found to be most reinforcing in rubber-nanocomposites using a latex method referring to the mechanical properties. Montmorillonites with low content of Magnesium- and Calcium-ions, low content of Carbonate-ions and high content of octahedral Aluminium in the layer were found to be most useful in nanocomposites derived from non-polar rubber using the latex method. The very strong organic base Diphenylguanidin (DPG) covered partially negative side effects in the vulcanization stemming from rather acidic coagulant components left in the rubber.

Nanocomposites from self-made secondary latices were manufactured. They were found to have superior reinforcing properties over samples where the Montmorillonite powder was mixed into the rubber in a mechanical way on a two-roll mill. In this way nanocomposites can be manufactured from rubbers that normally do not exist in latexform.

Key words: Nanocomposites, Montmorillonite, Natural Rubber (NR), Styrene-Butadiene-Rubber (SBR), Carboxylated Styrene-Butadiene-Rubber (X-SBR), Continuous Dynamic Latex Compounding (CDLC), secondary latices.

1. Einleitung

Ein Nanokomposit ist ein Stoff bei dem ein Füllstoff in einer Matrix im Nanometermaßstab vereinzelt vorliegt. Nanokomposite sind eine Materialklasse mit Eigenschaften, die besonders im Fokus der Forschung stehen. Diese herausragenden Materialien bieten Eigenschaftsprofile, die mit anderen Systemen nicht oder nur mit viel höherem Gehalt an Füllstoff erreicht werden können. Es benötigt dazu eine gute Vereinzelnung des Füllstoffs in der Füllstoffmatrix.

Neben den Graphenen¹, deren Aktualität in der Forschung z.B. am Nobelpreis 2010 in der Physik sichtbar wird, sind auch andere Nanofüllstoffe wie Schichtsilikate², Carbon Nanotubes (CNT)^{1,3}, Polysilsesquioxane (POSS)⁴, Metalloxid-Nanopartikel⁵, Cellulose⁶, Layered Double Hydroxides (LDHs)⁷, Carbon Nanohorns (CNHs)^{8,9}, magnetische Nanopartikel^{10,11} und Core-Shell-Nanopartikel¹² Gegenstand von zahlreichen Forschungsprojekten und Arbeitsgruppen.

Mit verschiedenen Nanofüllstoffen und mit unterschiedlichen Ansätzen¹³ wird versucht in den Nanobereich vorzudringen und so Materialklassen und –profile zu erschließen, die der Technik bisher noch unzugänglich waren. So werden z.B. auch luminisierende, transparente Nanokomposite¹⁴ oder Materialien für die Dentalchemie¹⁵ erforscht. Dabei wurde schon vor dem „Boom“ der Nanotechnologie in den nanoskaligen Bereich vorgedrungen und Stoffe auf Nanoebene vereinzelt. Jedoch wurde Forschung dieser Art nicht als Nanotechnologie bezeichnet¹⁶. So hat Geim darauf hingewiesen, dass schon 1962 Hanns-Peter Boehm durch Reduktion von Graphitoxid u.a. einzelne Graphenmonolagen erhalten und sie als solche identifiziert hatte¹⁷.

Bei den Schichtsilikaten sind die am häufigsten verwendeten Nanofüllstoffe Bentonit, Hektorit und Montmorillonit¹⁸. Die Verstärkungswirkung von Füllstoffen hat entscheidenden Anteil daran, dass Elastomere in breitem Maßstab einsetzbar sind. Diese neuartigen Materialien sind im Besonderen auch für Kautschuke attraktiv. Es wird daran geforscht wie bestehende Eigenschaftsprofile, welche durch herkömmliche Füllstoffe wie Ruße oder Silica erzeugt werden, verbessert oder erweitert werden können. Dabei wird sowohl mit neuartigen nanoskaligen Füllstoffen gearbeitet als auch bestehende Füllstoffe verbessert. Auch Mischungen von Nanofüllstoffen mit Standardfüllstoffen wie z.B. Rußen oder Silica sind Gegenstand der neuesten Forschung¹⁹. So wird der Einfluss der Füllstoffstruktur auf mechanische, dynamische und Gas-Barriere-Eigenschaften²⁰ untersucht. Die Bedeutung dieses Marktes wird an der Weltkautschukproduktion von 14,50 Mio t Synthekautschuk und 12,27 Mio t Naturkautschuk im Jahre 2015 bzw. 14,83 Mio t Synthekautschuk und 12,45 Mio t Naturkautschuk im Jahre 2016²¹ ersichtlich, Tendenz steigend²².

Ein essentieller Schritt für die Anwendung von Nanokompositen im größeren Maßstab ist die Entwicklung von großtechnischen Anlagen und Einsatzgebieten. Sie stehen in Konkurrenz zu

1. Einleitung

Standardfüllstoffen, deren Technik schon vorhanden ist, die billig und robust sind und deren Eigenschaftsprofile ständig weiterentwickelt werden. Dies ist mit Grund dafür warum Nanokomposite trotz ihrer Eigenschaftsverbesserungen bisher nicht in dem Maße Verbreitung gefunden haben, wie es seit Entdeckung dieser Materialklasse vermutet wurde. Schwachpunkte von Nanokompositen sind der eventuell aufwendige Herstellungsprozess, bei dem die Nanofüllstoffe vereinzelt werden und die thermodynamisch ungünstige Situation, dass das Produkt bei ungünstigem Polaritätsverhältnis zu Reaggregation der Nanoschichten neigt. Dies sind zwei Hauptpunkte, die bei der Betrachtung des Marktpotentials und beim Herstellungsprozess von Nanokompositen bedacht werden müssen. Gerade der wichtigste Schritt, die Vereinzelung der Teilchen, stellt eine Herausforderung für den Synthetiker dar. Schon geringe Mengen reichen bei guter Vereinzelung der Plättchen aus um signifikante Materialeigenschaftsverbesserungen zu erreichen. Dabei hängen die Ergebnisse maßgeblich von den Herstellungsbedingungen ab. Ein weiterer Nachteil sind die toxikologischen Eigenschaften der Nanofüllstoffe. So sind z.B. CNTs aufgrund ihrer nanoskaligen Dimensionen toxikologisch nicht unbedenklich und der Herstellungsprozess von Nanokompositen wird insoweit aufwendiger als der von mit Standardfüllstoffen gefüllten Elastomeren, als dass in besonderer Weise auf Sicherheitsvorschriften und Vermeidung von Exposition geachtet werden muss.

Anwendung finden Nanokomposite beispielsweise in der Herstellung bioabbaubarer Werkstoffe²³, der Flammenschutzverbesserung in Polymeren²⁴, der Optik²⁵, der Lackherstellung²⁶, in der Herstellung von Brennstoffzellen²⁷ oder als antibakteriell wirksame Additive²⁸.

Kautschuk, der Ausgangsstoff für die Herstellung von Gummi, wird aus natürlichen Quellen gewonnen oder durch chemische Synthese hergestellt. Bei Kautschuken und Gummis handelt es sich chemisch gesehen so wie bei Kunststoffen um Polymere und um Makromoleküle, d.h. um Vielfache einer kleinen Einheit²⁹. Es sind Stoffe, die in sehr langen Ketten vorliegen und hohe Molmassen besitzen. Dabei sind zahlreiche Monomereinheiten (d.h. sich immer wieder wiederholende Einzelmoleküleinheiten) miteinander zu einer langen Kette verknüpft, die aber oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g nicht als starre Kette, sondern als bewegliches Knäuel vorliegt³⁰. Nur sehr wenige Polymere, die in der Technik verwendet werden sind monodispers und liegen mit einer einzigen bestimmten Molmasse vor. Die meisten technisch verwendeten Polymere sind polydispers und besitzen Molmassenverteilungen³¹, d.h. es liegen im Polymeren nebeneinander verschieden lange Ketten vor, die ineinander verschlungen und verknäult sind. Bei Kautschuken, die bei Raumtemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g liegen lässt sich dieses Knäuel durch weitmaschige Vernetzung in eine Netzstruktur überführen. Die Vernetzung ist eine chemische Reaktion bei der die verschiedenen Polymerketten chemisch miteinander verbunden werden. So entsteht aus einem Kautschuk ein Elastomer. Wenn die Vernetzung weitmaschig ist und das Netzwerk somit entropieelastische bzw. gummielastische Eigenschaften aufweist³². Elastomere zeichnen sich durch einen niedrigen

1. Einleitung

Elastizitätsmodul und eine sehr hohe Dehnbarkeit aus³³. Von den sieben Klassen von Kautschuken, die anhand ihrer chemischen Eigenschaften unterschieden werden³⁴, werden in dieser Arbeit nur unpolare Kautschuke mit ungesättigten Bindungen im „Backbone“ betrachtet. Diese dienen als potentielle Vernetzungsstellen über übliche Vernetzungsmittel wie Schwefel oder Schwefelspender, die durch Schwefelbrücken verschiedene Polymerketten verbinden³⁵. Typische Beispiele für unpolare Kautschuke sind Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Butadienkautschuk (BR) und Polyisopren (IR). So wechselwirken unpolare Kautschuke gut in unpolaren Lösungsmitteln und es ist z.B. möglich NR in Öl stark zu quellen bzw. im unvernetzten Zustand aufzulösen. In polaren Lösungsmitteln wie Wasser dagegen quillt NR nicht.

Montmorillonit ist ein Schichtsilikat, das unter anderem als Nanofüllstoff verwendet wird. Wird Montmorillonit in Wasser suspendiert dann quellen die in Stapeln geordneten Schichten auf und lösen sich voneinander ab. Es ist möglich Montmorillonit zu modifizieren und die Alkali- und Erdalkalitionen, welche die Schichten in Stapeln zusammenhalten mit organischen Ionen auszutauschen.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Dissertation ist die Herstellung und Charakterisierung von Elastomer-Nanokompositen aus Schichtsilikaten und unpolaren Kautschuken. Dazu gehört die chemische und physikalische Analyse und Beschreibung der Eigenschaften der erhaltenen Produkte sowie eine Verfahrensoptimierung zur Herstellung dieser Nanokomposite. Es wird je eine Type von Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Naturkautschuk (NR) und carboxyliertem Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR) untersucht. Letzterer ist eher ein polarer Kautschuk und lässt andere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen erwarten.

Als „Benchmark“ wird der ungefüllte reine Kautschuk verwendet. Es sollen verschiedene Schichtsilikate, Fällmittel, Fällverfahren, Latices und Vulkanisationsmischungen auf ihre Tauglichkeit für die Herstellung von Elastomer-Nanokompositen untersucht werden. Es soll getestet werden, ob aus den Eigenschaften der Edukte konkrete Auswahlkriterien abgeleitet werden können, die für Herstellung von Kautschuk-Nanokompositen vorteilhaft sind. Bezüglich Eigenschaftsverbesserungen der erhaltenen Produkte wird sich auf die mechanischen Eigenschaften konzentriert. Wichtig ist wie erfolgreich die Vereinzelung der Silikatplättchen in der Kautschukmatrix verlaufen ist.

3. Stand des Wissens

3.1 Nanokomposite

Seit der Entdeckung der Nanokomposite in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts sind zahlreiche Kunststoffe und einige Kautschuke auf ihre Tauglichkeit als Nanokompositmatrixmaterial untersucht worden. Darunter sind

- Polyolefine (Polyethylen (PE)^{36,37}, Polypropylen (PP)³⁸),
- Polyester³⁹ (Poly- ϵ -caprolacton⁴⁰, Polyethylenterephthalat (PET)⁴¹),
- Polyether⁴² (Polyethylenoxid (PEO)⁴³, Polybenzoxal (PBO)⁴³),
- Polybutadiene und Polyisoprene (Butadienkautschuk (BR)^{44,45}, Polyisopren⁴⁶ epoxidierter Naturkautschuk⁴⁷, Naturkautschuk (NR)⁴⁸⁻⁵⁰),
- Polymere mit anderen Seitengruppen (Polystyrol (PS)⁵¹, Chloropren-Kautschuk (CR)⁵², Polymethylmethacrylat (PMMA)⁵³),
- Copolymere (Styrol-Butadien-Styrol-Blockcopolymer (SBS)⁵⁴, Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR)⁵⁵⁻⁵⁶, Acrylnitril-Butadien-Copolymer⁵⁷, carboxylierter Nitril-Butadien-Kautschuk (X-NBR)⁵⁸, hydrierter Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)⁵⁹, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)⁶⁰, Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)^{20,61,62}, carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR)⁶³,
- Polymere auf Siliciumbasis (Polydimethylsiloxan (PDMS)^{64,65}, Silicon⁶⁶),

sowie Blends einiger kompatibler Kautschuke⁶⁷.

An Eigenschaften wurde z.B. ein verbesserter Flammschutz der Materialien gefunden⁶⁸. Statt eines tropfenden Kunststoffes entstand eine verkohlte Kruste, welche das darunter liegende Material einschloss und so ein Schmelzen verhinderte. Auch die mechanischen Eigenschaften sowie die Gasundurchlässigkeit zeigten gegenüber dem Ausgangsmaterial verbesserte Werte. Der Ausgangsmodul der zugrundeliegenden Matrix ist dabei entscheidend dafür, wie stark die Zugabe von Füllstoff diesen Ausgangswert erhöht. Je niedriger der Modul der Ausgangsmatrix desto höher die relative Verstärkung durch die Füllstoffzugabe¹. Der Modul für eine Schichtsilikatlage Montmorillonit beträgt 178 GPa¹⁶. Dieser hohe Wert wirkt umso bedeutender, je niedriger der Matrixmodul der Ausgangsmatrix ist.

3. Stand des Wissens

Besonders wichtig für die Klassifizierung der verschiedenen Typen an Nanokompositen ist das Aspektverhältnis, welches das Verhältnis der Länge zur kleinsten seitlichen Ausdehnung der Partikel ist. Anhand der Dimensionalität und des Aspektverhältnisses werden Nanokomposite in Fasern (Aspektverhältnis: 20-200), Nadeln (2-20), Plättchen (20-200) oder isodimensionale Partikel wie Kugeln (1) oder Würfel (1) eingeteilt. Die Dimensionalität eines Nanofüllstoffs beschreibt dabei in wie vielen Raumrichtungen eine nanoskalige Verteilung möglich ist (siehe Abbildung 1).

Dimensionen im Nanobereich

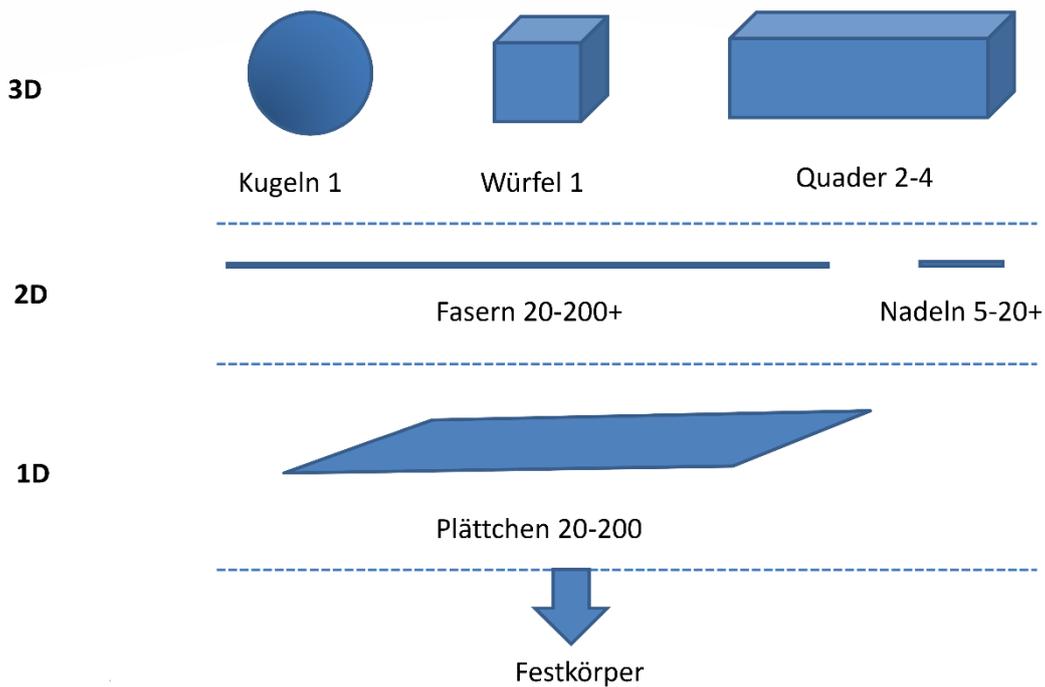


Abbildung 1: Füllstoffgeometrien und entsprechendes Aspektverhältnis⁶⁹, Einordnung entsprechend der Dimensionen in denen eine nanoskalige Verteilung des Füllstoffs in der Matrix möglich ist⁷⁰.

Für Kugeln, Würfel oder Quader liegen in allen drei Raumrichtungen bei entsprechend kleinem Durchmesser die Partikel im Nanobereich vor. Daher nennt man solche Nanopartikel auch 3D-Nanopartikel. Für Nadeln und Fasern ergeben sich zwei Dimensionen im Nanobereich, es sind 2D-Nanopartikel. Bei Plättchen liegt eine Dimension im Nanobereich vor, entsprechend spricht man von 1D-Nanopartikeln.

3. Stand des Wissens

Es existieren mehrere Verfahren zur Nanokompositherstellung: Die in-situ-Polymerisation⁵¹, die Lösungspolymerisation⁷¹, die Schmelzcompounding⁷² und das Latexverfahren⁷³. Bei der in-situ-Polymerisation wird Monomer im Nanofüllstoff gequollen und anschließend polymerisiert⁵¹ (siehe Abbildung 2). Dieses teure Verfahren hat den Nachteil, dass Reste an Initiator im Produkt verbleiben.

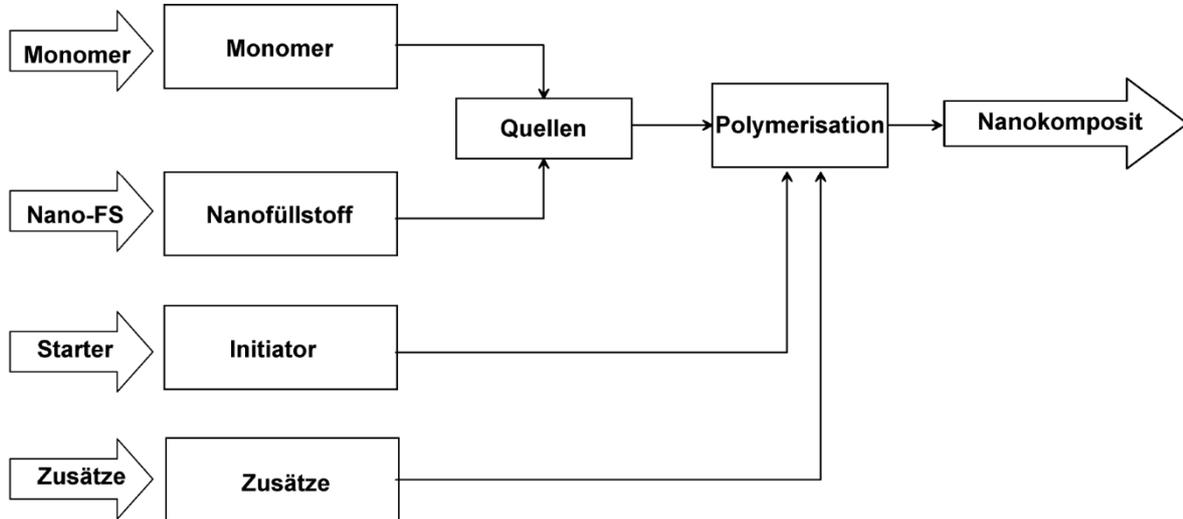


Abbildung 2: Fließbild der In-situ-Polymerisation. FS = Füllstoff.

Bei der Lösungspolymerisation wird das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird der Nanofüllstoff hinzugefügt und nach der Vereinigung das Lösungsmittel wieder entfernt (siehe Abbildung 3).

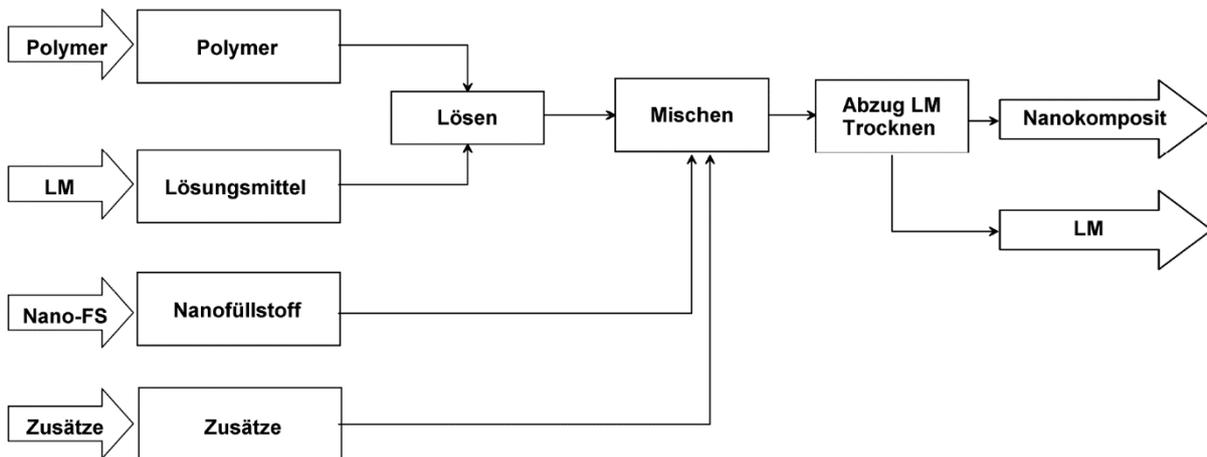


Abbildung 3: Fließbild der Lösungspolymerisation. LM = Lösungsmittel.

Dieser letzte aufwändige Schritt bei dem der Solvent entfernt wird ist ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens. Zusätzlich ist großtechnisch die Entfernung großer Lösungsmittelmengen auch unter ökologischen Aspekten problematisch. Bei der Schmelzcompounding⁷² wird Füllstoff im Extruder unter hoher Scherung möglichst gut in der Kautschuk- oder Kunststoffmatrix vereinzelt (siehe

3. Stand des Wissens

Abbildung 4). Da die Füllstoff-Polymeranbindung zwischen Schichtsilikat und unpolarem Polymer durch die Polaritätsunterschiede nicht sehr stark ist und die Phasen so zur Phasentrennung neigen, wird oft unter Zuhilfenahme von Phasenvermittlern gearbeitet.

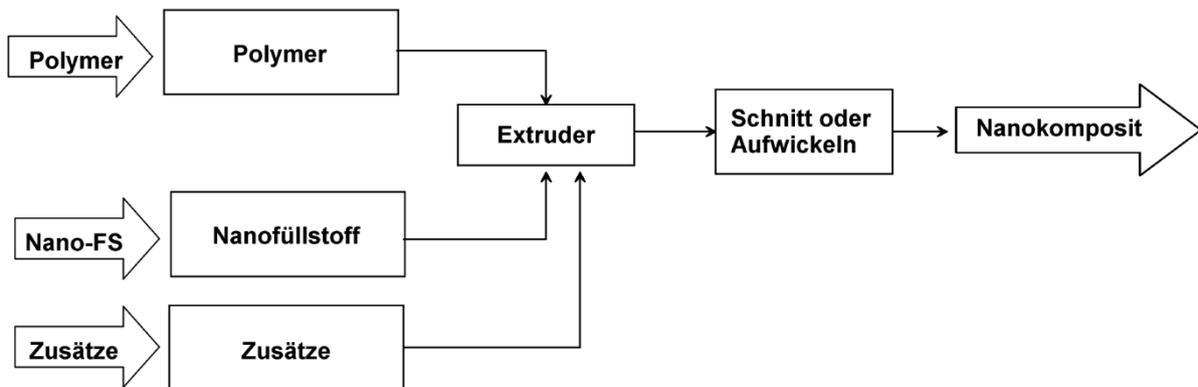


Abbildung 4: Fließbild der Schmelzcompoundierung. FS = Füllstoff.

Eine weitere Technik ist es das Schichtsilikat mit organischen Amphiphilen vorzubehandeln und so einen Polaritätswechsel des Schichtsilikats zu erhalten. In die Galerien zwischen den Silikatplättchen werden so organische Tenside eingelagert (sog. "Organoclay"⁷⁴) und diese Tenside bewirken eine bessere Anbindung an das Polymer. Auf diesem Weg wurden für SBR^{75,76} und Mischungen von SBR/NR⁷⁷ Nanokomposite mit verbesserten Eigenschaften hergestellt. Ein weiterer Weg ist die Oberflächenmodifizierung des Schichtsilikates mit einer Silanisierungsreaktion, was zu einer chemischen Anbindung des Schichtsilikates an die Polymermatrix führen kann^{78,79}.

3. Stand des Wissens

Beim Latexverfahren (siehe Abbildung 5), welches dem „Continuous Dynamic Latex Compounding“ zugrunde liegt (CDLC-Verfahren), wird ein wässriger Latex verwendet und dieser mit einer Füllstoffsuspension gemischt⁷³.

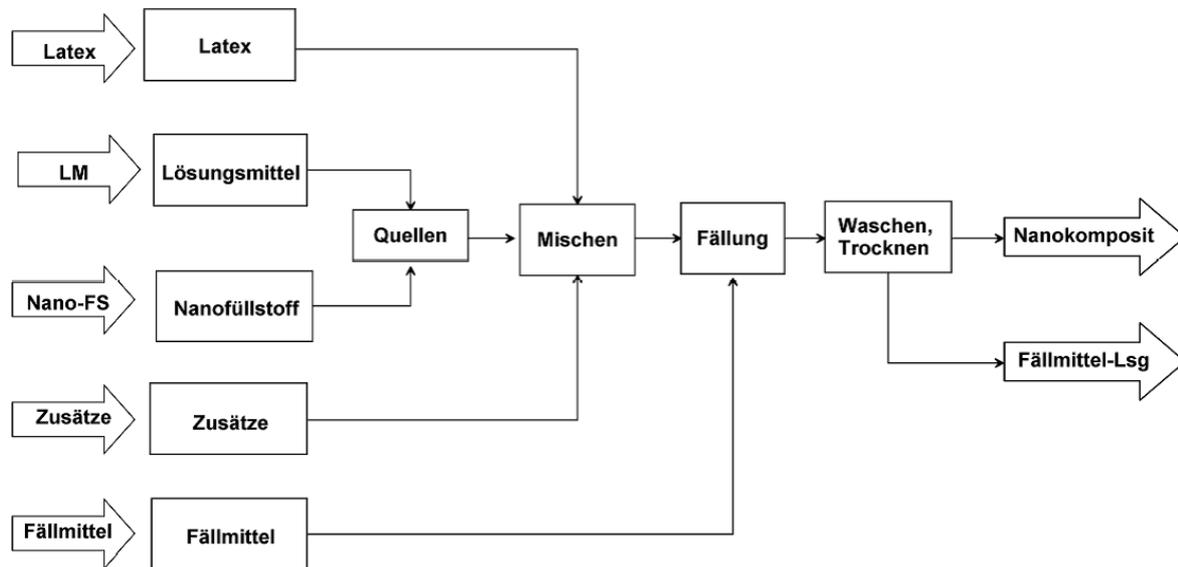


Abbildung 5: Fließbild der Latexmethode. LM = Lösungsmittel, Lsg = Lösung, FS = Füllstoff.

Dazu wird der Füllstoff Schichtsilicat vorher in Wasser gequollen. Nach der Mischungsphase wird der Latex durch Hinzufügen eines geeigneten Koagulationsmittels gefällt und so das Nanokomposit erhalten⁶⁶ (siehe Abbildung 6).

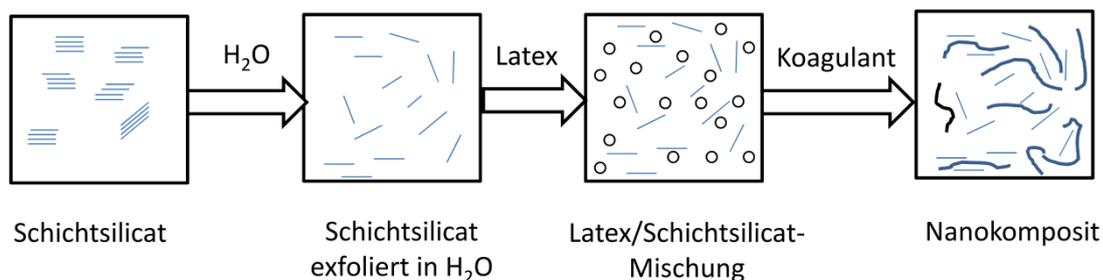


Abbildung 6: Verfahrensprinzip der Latexmethode. Bild nach Wang et al⁸⁰.

Dabei entsteht eine Konkurrenzreaktion zwischen der Koagulation des Latex und der Reaggregation der Füllstoffplättchen. Ist die Koagulation des Latex bevorzugt wird ein gut dispergiertes Nanokomposit erhalten. Ist die Reaggregation des Füllstoffs bevorzugt, entstehen schlecht dispergierte Füllstoffdomänen und die Verstärkung des Kautschuks ist durch die schlechte Dispergierung nicht sehr ausgeprägt.

3. Stand des Wissens

Es werden in der Literatur verschiedene Ordnungszustände von Nanokompositen unterschieden⁸¹ (siehe Abbildung 7). Bei konventioneller Füllstoffverteilung ist der Schichtabstand der Silikatplättchen nicht aufgeweitet und damit ist die Kontaktfläche zwischen Polymer und Schichtsilikat klein. Somit wird nur ein sehr geringer Verstärkungseffekt erwartet. Liegt Interkalation vor, so ist der Schichtabstand gegenüber den puren Füllstoff so weit aufgeweitet, sodass Polymerketten in die Segmente diffundieren können⁸². Der exfoliierte Zustand, bei dem die Silikatplättchen wirklich vereinzelt vorliegen und voneinander abgelöst werden, lässt sich noch in einen Zustand unterteilen bei dem eine Fernordnung vorliegt und einen weiteren bei dem die Fernordnung aufgelöst ist.

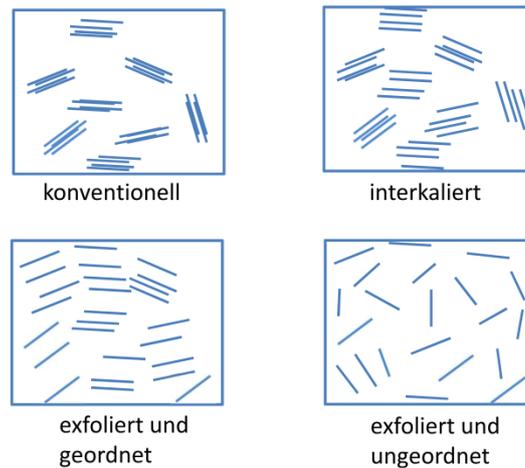


Abbildung 7: Ordnungszustände in Nanokompositen⁷⁰.

Zwei Ansätze zur Herstellung von Nanokompositen unterscheiden sich grundlegend: „Top-Down“ und „Bottom-Up“⁸³. Beim „Bottom-Up“-Ansatz wird versucht von molekularer Ebene aus nach oben ein Nanogerüst aufzubauen. Zu diesem ist der „Top-Down“-Ansatz das genaue Gegenteil. Hier wird von oben nach unten gearbeitet und Strukturen werden so lange zerkleinert bis der Nanobereich erreicht ist. Der Top-Down-Ansatz ist ein typisches Instrument in der Nano-Lithographie. Bottom-Up-Ansätze sind zum Beispiel Chemical Vapor Deposition (CVD), Flammhydrolyse, die Hydrothermalsynthese oder Sol-Gel-Prozesse (siehe Abbildung 8). Das CDLC-Verfahren ist ein Bottom-Up-Ansatz: Zuerst wird der Füllstoff auf molekularer Ebene vereinzelt und anschließend wird dieser Zustand durch eine Fällung auf eine Kautschukmatrix übertragen.

3. Stand des Wissens

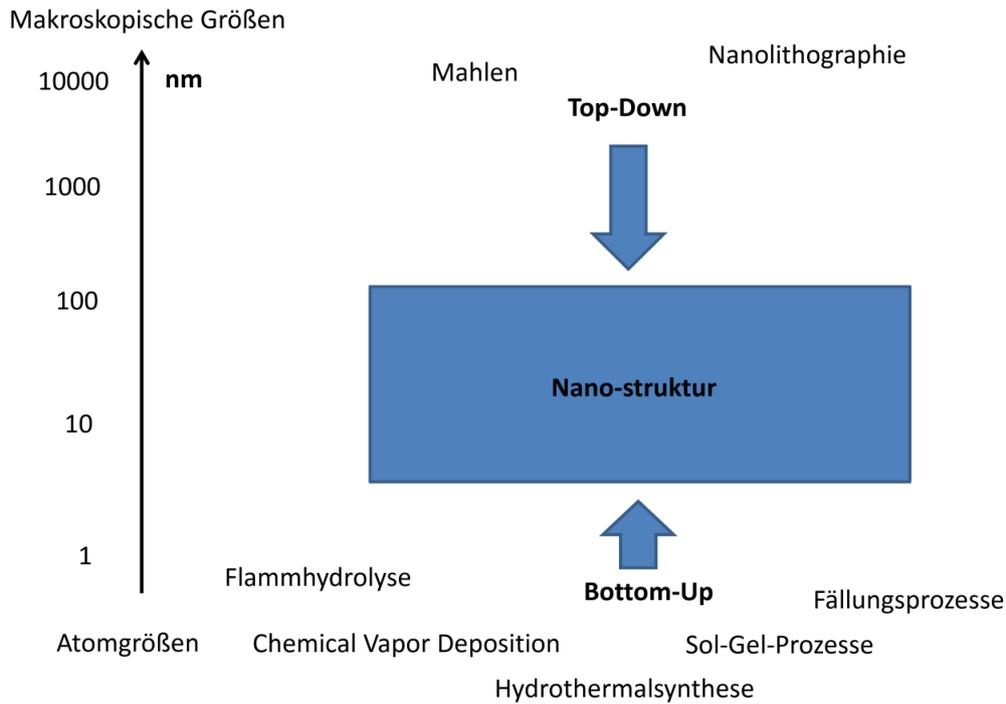


Abbildung 8: Top-Down-Verfahren und Bottom-Up-Verfahren im Vergleich⁸³.

Durch den Einbau von Nanofüllstoffen sollen besonders die elektrischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Auch der Brechungsindex, die Lumineszenz, die Gasundurchlässigkeit oder UV-Absorption kann durch die Verwendung von Nanofüllstoffen signifikant verbessert werden (siehe Tabelle 1). Die erhaltenen Nanokomposite stehen in Konkurrenz zu den bewährten Standardfüllstoffmischungen und müssen daher in ihrem Eigenschaftsprofil erheblich besser sein um den Mehraufwand des Produktionsprozesses zu rechtfertigen.

Tabelle 1: Beispiele für den Einbau von Nanofüllstoffen um andere Eigenschaften als die Verstärkungswirkung zu erzielen. Tabelle nach Paul und Robeson¹⁶.

Nanofüllstoff	Eigenschaftsverbesserung	Anwendung
Schichtsilikat exfoliert	Flammschutz, Barriereigenschaften, Phasenvermittler für Polymerblends	
Single walled carbon nanotubes, Multi walled carbon nanotubes	Elektrische Leitfähigkeit, Ladungstransport	Elektrik, Elektronik, Optoelektronik
Nanosilber	Antimikrobiell	
ZnO	UV-Absorption	Schutz gegen ultraviolettes Licht
Silica	Modifizierung der Viskosität	Farben, Haftmittel
CdSe, CdTe	Ladungstransport	Photovoltaik
Graphene	Elektrische Leitfähigkeit, Barriereigenschaften, Ladungstransport	Elektrik, Elektronik
Polysilsesquioxane	Verbesserte Haltbarkeit Flammschutz	Sensoren, Leuchtdioden

3.2 Kautschuke

3.2.1 Kautschukarten

Kautschuke sind Rohstoffe, welche aus natürlichen Quellen wie dem Baum *Hevea brasiliensis* oder aus der chemischen Synthese gewonnen werden. Sie sind der Ausgangsstoff für die Herstellung von Gummi bzw. Elastomeren. Es gibt sieben Klassen von Kautschuken, die sich anhand ihrer chemischen Eigenschaften unterscheiden (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2: Kautschukklassen³⁴.

Klasse	Beschreibung
R-Kautschuke	ungesättigte Ketten im Backbone
M-Kautschuke	gesättigte Ketten im Backbone (Polymethylen)
Q-Kautschuke	Ketten mit Siloxangruppen
O-Kautschuke	Ketten mit Sauerstoff
T-Kautschuke	Ketten mit Schwefel
U-Kautschuke	Ketten mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff
Kautschuke mit Halogen	enthalten Halogene an der Polymerkette

R-Kautschuke, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, haben im „Backbone“ des Polymergerüsts eine Doppelbindung je Monomereinheit eingebaut. Dies führt dazu, dass diese zur Vernetzung aktiv ist und somit verschiedene Ketten durch relativ milde Vernetzungsmittel miteinander verbunden werden können, damit eine elastomere Raumnetzstruktur entsteht (siehe Abbildung 9).

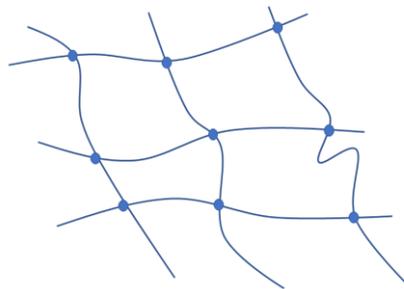


Abbildung 9: Weitmaschige Raumnetzstruktur eines Elastomers.

Dabei können die an den Ketten gebundenen Seitengruppen sehr verschieden sein und die Eigenschaften der entstehenden Gummis entscheidend beeinflussen. So ist z.B. Nitril-Butadien-Kautschuk (NBR) mit einer polaren Cyanogruppe ein ölbeständiger Kautschuk, während Styrol-Butadien-Kautschuk mit einer unpolaren Styrolseitengruppe in Öl quillt und an Formstabilität verliert. Die Herstellung der Kautschuke aus den Monomeren erfolgt z.B. durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation. Die in dieser Arbeit verwendeten Synthesekautschuke SBR und X-SBR werden aus den Monomeren Styrol, Butadien und Acrylsäure hergestellt (siehe Abbildung 10).

3. Stand des Wissens

Die Vernetzungspunkte sind weitmaschig und lassen der Kette im „Backbone“ genug Raum zur Drehung von Segmenten um die C-C-Einfachbindung. Dieses führt in Verbindung mit dem Bestreben eines Systems eine hohe Energie einzunehmen zu den typischen gummielastischen Eigenschaften des Elastomeren.

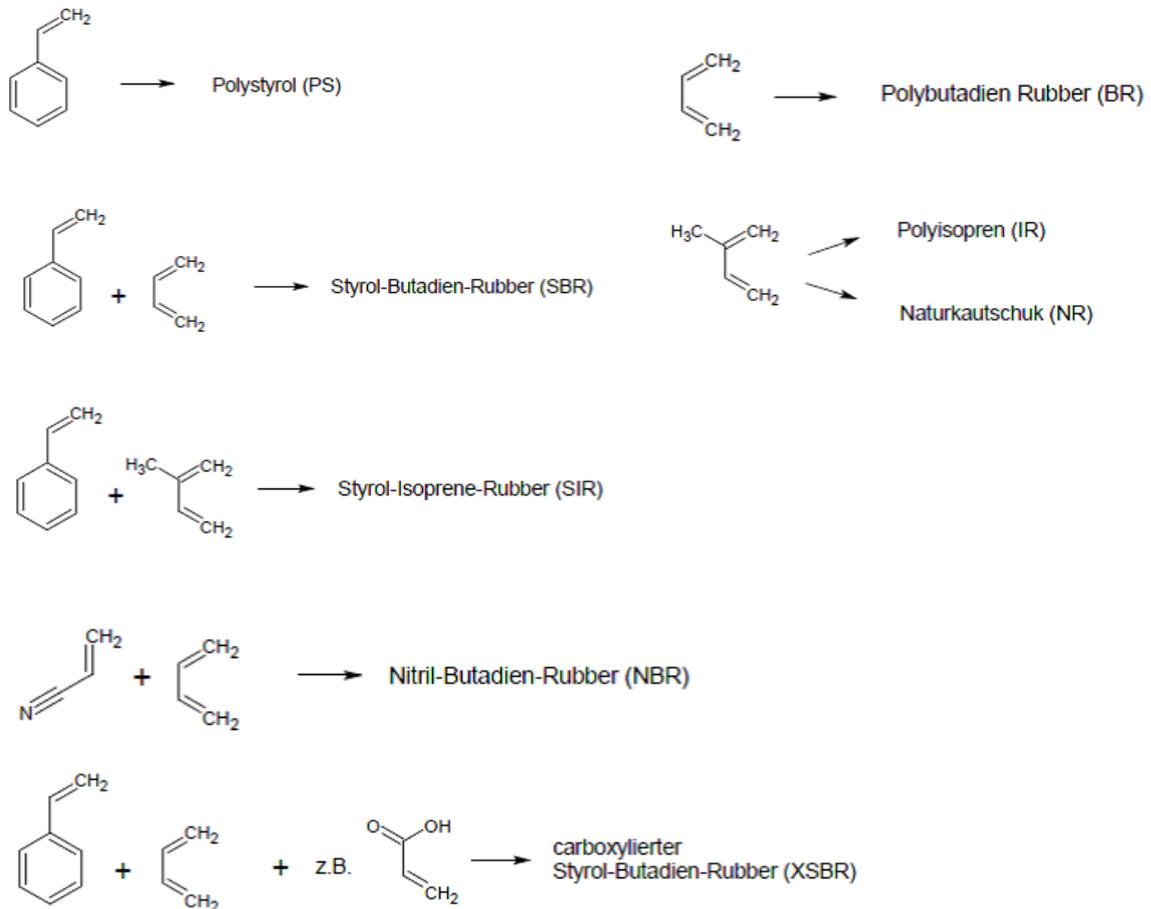
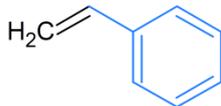
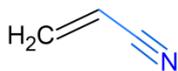
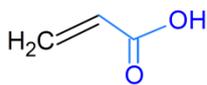
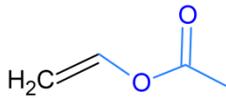
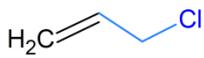
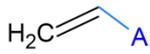


Abbildung 10: Ausgangsmomere oder Einzelbausteine zur Herstellung von verschiedenen R-Kautschuken.

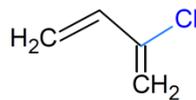
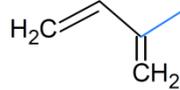
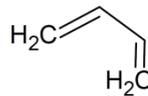
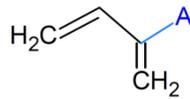
3. Stand des Wissens

Nach den chemischen Eigenschaften der Wiederholungseinheit der dispergierten Polymere lassen sich die Monomere einteilen in Ethylenderivate, 1,3-Diene und sonstige Typen (siehe Abbildung 11).

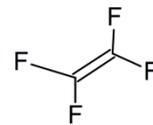
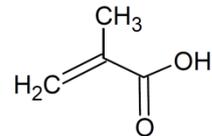
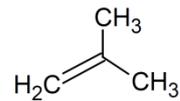
Ethylenderivate



1,3 - Diene



Andere



Polyurethane etc.

Abbildung 11: Einteilung der Monomere nach den chemischen Eigenschaften der Wiederholungseinheit⁸⁴.

3. Stand des Wissens

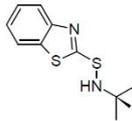
3.2.2 Vernetzung von Kautschuken

Um Kautschuk zu Gummi zu verarbeiten werden Vernetzungsmittel benutzt. Als Vernetzungssysteme eignen sich vor allem Elemente der 6. Hauptgruppe des Periodensystems, die mit sich selbst reagieren und so Ketten bilden können⁸⁵. Neben Schwefel und Schwefel Spendern wie z.B. Sulfenamide, Thiuramdisulfide, Dithiocarbamate oder Thiazole, die hauptsächlich zur Vulkanisation eingesetzt werden eignen sich u.a. auch, Selen, Tellur, Metalloxide oder Peroxide. Die in dieser Arbeit verwendeten Vernetzungssysteme sind in Abbildung 12 dargestellt. Damit die Vulkanisation optimal verläuft ist eine gute Verteilung des Vernetzungsmittels im Rohpolymer notwendig⁸⁵.

Schwefelvernetzer

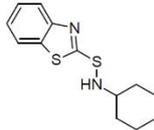
N-tert-Butyl-2-benzothiazolylsulfenamid

TBBS



N-Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamid

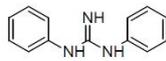
CBS



Diphenylguanidin

DPG

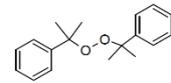
starke Base



Peroxidvernetzer

Dicumylperoxid

Peroxidischer Initiator



Triallylisocyanurat

Coaktivator

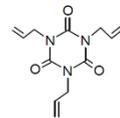


Abbildung 12: Vernetzungssysteme, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

Da die Vernetzungsmittel in verschiedenen Polymeren unterschiedlich löslich sind ist die Einsatztauglichkeit abhängig von der Art des Kautschuks. Während z.B. Schwefel in NR oder SBR bei Raumtemperatur gut löslich ist, ist es in BR oder NBR sehr viel schlechter⁸⁵ löslich. Die am häufigsten industriell eingesetzten Systeme basieren auf Schwefelvernetzung unter Hinzufügung von Zinkstearat als Aktivator und entsprechender Beschleuniger. Guanidin-Beschleuniger haben Bedeutung als Zweitbeschleuniger, da sie mit Mercapto-beschleunigern synergistische Effekte erzielen und so die Vulkanisation beschleunigen und die Vernetzungsdichte erhöhen⁸⁶. Das et al⁸⁷ haben gezeigt, dass im Fall von NBR/Organoclay-Nanokompositen ein Überschuss an Stearinsäure zu deutlich aufgeweiteten Schichtstrukturen führt.

3.3 Latices

Latices sind stabile kolloidale Dispersionen von Polymeren im wässrigen Medium. Sie sind heterogene Systeme bestehend aus zwei Phasen, dem Dispersionsmedium (auch kontinuierliche Phase genannt) und der dispersen Phase (auch diskrete Phase genannt). Viele Teile der folgenden Darstellungen sind weitgehend aus „Polymer Latices von D.C. Blackley⁸⁴“ übernommen. Latices werden durch Amphiphile, Moleküle die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften besitzen stabilisiert, so dass eine Ausflockung aus dem Dispersionsmedium nicht oder nur über Monate zeitverzögert stattfindet. Das Aussehen dieser Suspensionen ist milchig-trüb weiß und es sind frei fließende Fluide mit einem Größenbereich der Latexpartikel zwischen 10 und 5000 nm. Oberhalb dieser Grenze findet Sedimentation und Cremen statt. Unterhalb dieser Grenze werden echte Lösungen erhalten (siehe Abbildung 13).

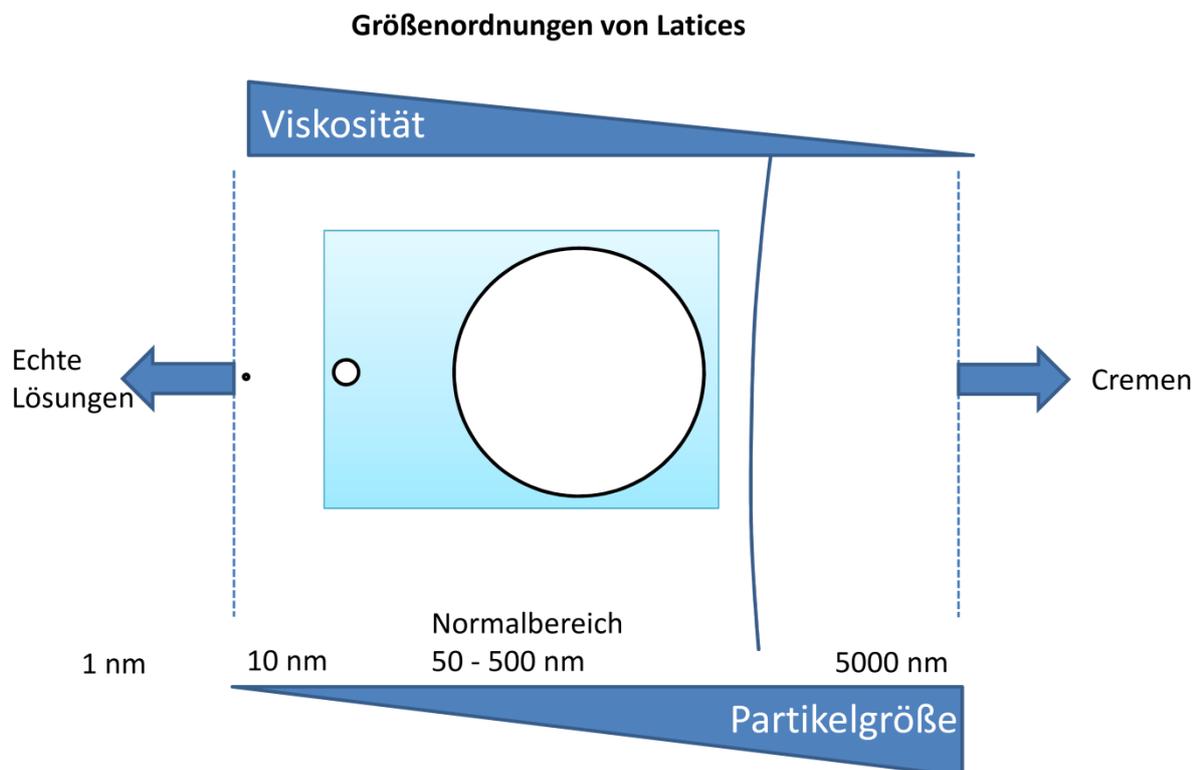


Abbildung 13: Größenordnung von Latices im Verhältnis zueinander. Der Umfang des größten Latex ist nur angedeutet.

Latices entstehen z.B. bei der Emulsionspolymerisation oder durch Vereinigung einer Tensidlösung mit einer Kautschuklösung unter hoher Scherung. Diese so stabilisierten Dispersionen werden in vielfältigen Prozessen verwendet. So werden z.B. im Tauchverfahren mittels eines Latex Handschuhe oder Schläuche erhalten. Die Ausflockung des Festkautschuks aus der milchig-trüben Latexdispersion erfolgt im Normalfall durch Fällungsmittelzugabe, pH-Wert-Erniedrigung oder Scherung. Neben so künstlich hergestellten Latices gibt es auch aus dem Herstellungsverfahren bedingte und natürliche

3. Stand des Wissens

Latices. E-SBR ist ein typischer Latex der aus dem Herstellungsverfahren der Emulsionspolymerisation gewonnen wird. Naturkautschuklatex ist dagegen ein aus natürlichen Quellen erhaltener Latex. Neben den oben genannten Chemikalien verbleiben in geringen Mengen noch eine Reihe anderer Stoffe im Latex. So können Aktivatoren, Regler, Abstopper, Stabilisatoren⁸⁸ oder Enzyme (im Fall von natürlichen Latices) im Latex vorhanden sein. Latices, die industriell nutzbar sind, besitzen folgende Eigenschaften⁸⁴:

- Lagerbarkeit: Sie bleiben über lange Zeit (Monate bis Jahre) unverändert in ihren kolloidalen Eigenschaften.
- Ausfällbarkeit: Sie lassen sich durch geeignete Bedingungen, wie Zufuhr von Stoffen, Erhöhung der Temperatur oder Scherung kontrolliert destabilisieren.
- Wirtschaftlichkeit: Sie lassen sich in großen Mengen durch geeignete Verfahren herstellen.
- Umweltverträglichkeit: Um in vielen Bereichen Anwendung zu finden, vor allem in solchen die in direktem Kontakt zur menschlichen Haut sind dürfen keine toxischen oder gefährlichen Amphiphile eingesetzt werden, die eine Gefahr für den menschlichen Organismus darstellen.

Latices lassen sich auf unterschiedliche Art und Weise klassifizieren⁸⁴:

- Nach ihrem Ursprung
- Nach den physikalischen Eigenschaften des dispergierten Polymers
- Nach der Polarität der elektrischen Ladung auf der Oberfläche der Partikel
- Nach den chemischen Eigenschaften des Polymeren (der Wiederholungseinheit)

Nach ihrem Ursprung lassen sich Latices einteilen in⁸⁴

- natürliche Latices,
- synthetische Latices hergestellt über die Emulsionspolymerisation,
- künstliche Latices, hergestellt über die Dispersion eines auf anderem Wege hergestellten Bulkpolymeren im wässrigen Dispersionsmedium
- und in modifizierte Latices, bei dem existierende Typen von Latices modifiziert werden. Die geschieht durch graft-Copolymerisation, Modifizierung der Grenzschicht zwischen Polymer und Dispersionsmedium oder durch Vernetzung des dispergierten Polymers.

Nach den physikalischen Eigenschaften lassen sich Latices anhand der Glasübergangstemperatur (T_g) der zugrunde liegenden Polymere einteilen in Kautschuklatices und plastische Latices: Bei Kautschuklatices liegt das dispergierte Polymer bei normalen Bedingungen (Raumtemperatur, Normaldruck) im gummielastischen Zustand vor. Plastische Latices befinden sich bei normalen Bedingungen im glasartigen Zustand. Eine Schwäche dieser Einteilung ist jedoch, dass die

3. Stand des Wissens

Glasübergangstemperatur durch Zusätze wie Weichmacher oder durch erhöhte Vernetzung beeinflussbar ist und so die Zuordnung einer Temperatur auf einen bestimmten Latex nicht alleinige Stoffeigenschaft ist, sondern von mehreren Faktoren gleichzeitig abhängt.

Gemäß der Polarität der elektrischen Ladung auf den Oberflächen der Polymerpartikel lassen sich Latices einteilen in anionische, kationische und nichtionische Latices. Sehr häufig sind anionische Latices, die im breiten Rahmen industrielle Anwendung finden. Typische Vertreter dieser Latices werden stabilisiert durch Carboxylate, Sulfate und Sulfonate. Kationische Latices sind selten und werden aufgrund der für Wasserorganismen schädlichen Eigenschaften der zugrundeliegenden Amphiphile weitgehend vermieden. Typische Vertreter dieser Latices werden stabilisiert durch org. Ammoniumionen. Keine industrielle Anwendung finden nichtionische Latices⁸⁴.

3.3.1. Thermodynamik

Latices sind lyophile Sole und damit thermodynamisch metastabile Systeme. Sie liegen nicht im thermodynamisch günstigsten Zustand vollständiger Koagulation vor, sondern eine genügend hohe Energiebarriere ΔG^* verhindert die Koagulation. Bei genügend langer Standzeit tritt allerdings eine Destabilisierung der Suspension und somit der Übergang in den enthalpisch günstigeren Zustand auf. Der koagulierte Zustand ist deshalb ein gegenüber dem unkoagulierten Zustand energetisch verbesserter, weil die Oberfläche des einen Partikels gegenüber der Summe der Oberfläche der beiden Partikel vor der Koagulation verkleinert ist.

Somit ist die freie Enthalpie G im koagulierten Zustand um den Betrag ΔG niedriger als im stabilen Sol (siehe Abbildung 14). Während der Partikelkollision ändern sich Oberflächenspannung und die Größe der Grenzfläche⁹⁶.

3. Stand des Wissens

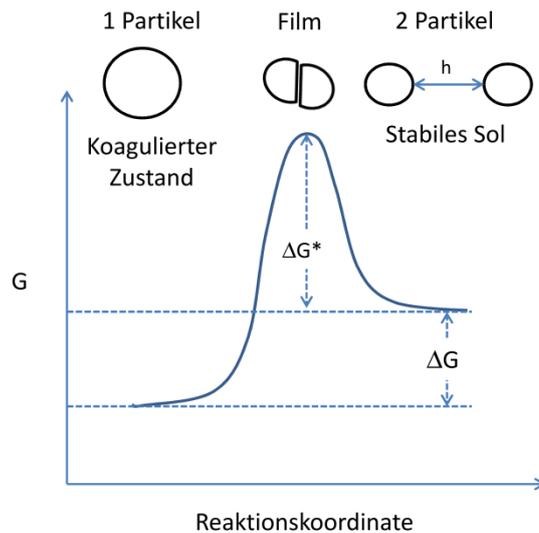


Abbildung 14: Graphische Veranschaulichung der thermodynamischen „Metastabilität“ von Latices⁹⁶.

Die Höhe der Barriere der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* wird beschrieben durch die Gibbs-Helmholtz-Gleichung:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (1)$$

Darin ist ΔG^* die freie Aktivierungsenthalpie, ΔH^* die Aktivierungsenthalpie, T die Temperatur und ΔS^* die Aktivierungsentropie.

Es liegen dann drei mögliche Fälle vor in denen ein Sol bzw. hier spezieller ein Latex stabil ist⁹⁴:

- 1.) Enthalpische Stabilisierung: ΔH^* und $\Delta S^* > 0$, und $\Delta H^* > T\Delta S^*$

Die Erhöhung der Enthalpie ist noch größer als der Gewinn durch die Erhöhung der Entropie.

- 2.) Entropische Stabilisierung: ΔH^* und $\Delta S^* < 0$ und $|T\Delta S^*| > |\Delta H^*|$

Die Erniedrigung der Entropie ist bei gegebener Temperatur ist von noch größerem Einfluss als die Erniedrigung der Enthalpie.

- 3.) Enthalpisch-Entropische Stabilisierung: $\Delta H^* > 0$ und $\Delta S^* < 0$

Sowohl die Enthalpie als auch die Entropie verhindern eine Aggregation der Partikel.

Wenn $\Delta G^* = T\Delta S^*$ ist, dann befindet sich das Sol an der Grenze zwischen Stabilität und Instabilität.

3. Stand des Wissens

Tabelle 3: Verschiedene kolloidale Stabilisierungsarten im Vergleich. Einfluss der steigenden Temperatur auf die kolloidale Stabilität nach Blackley⁸⁴.

Art der kolloidalen Stabilisierung	ΔH^*	ΔS^*	$ \Delta H^*/T\Delta S^* $	Einfluss der Temperatur auf die kolloidale Stabilisierung
Enthalpisch	> 0	> 0	> 1	T↑: Kolloidale Stabilität nimmt ab
Entropisch	< 0	< 0	< 1	T↑: Kolloidale Stabilität nimmt zu
Enthalpisch-Entropisch	> 0	< 0	> oder < 0	T↑: Kolloidale Stabilität nimmt zu

3.3.2 Koagulation und Ostwaldreifung

Es werden grundsätzlich zwei Arten von Destabilisierungsmechanismen der Latices unterschieden: Die Koagulation und die Ostwaldreifung⁸⁸ (siehe Abbildung 15).

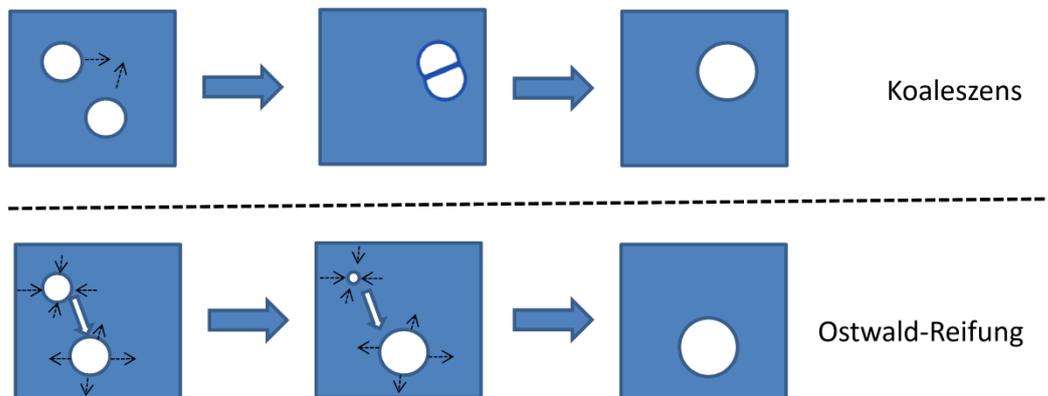


Abbildung 15: Ostwaldreifung und Koaleszenz im Vergleich.

Bei der Koagulation vereinigen sich in etwa gleich große Partikel zu einem größeren Gesamtpartikel. Dieser Prozess setzt sich solange fort bis eine Grenzkonzentration erreicht ist und das Polymer aus dem Latex ausflockt. Die Ostwaldreifung ist ein Prozess, bei dem kleinere Partikel zugunsten von größeren Partikeln verschwinden. Hier findet ein kontinuierlicher Transport der Monomere durch die wässrige Phase statt, so dass kleinere Partikel immer kleiner werden und größere Partikel an Monomer zunehmen. Dieser Mechanismus funktioniert, wenn der Stoff, der im Partikel enthalten ist, zu einem geringen Prozentsatz im Lösungsmittel löslich ist⁸⁸. Mit zunehmender Partikelgröße und abnehmender Partikelanzahldichte nimmt die Tendenz zur Ostwaldreifung ab⁸⁸.

Die Destabilisierung kann auf verschiedene Weisen erfolgen:

- durch Temperaturerhöhung
- durch Temperaturerniedrigung bis zum Schmelzpunkt der flüssigen Phase
- durch mechanische Konvektion
- durch Zugabe chemischer Reagenzien

Über die Koagulationsgeschwindigkeit von Latices⁸⁹ wurde gefunden, dass der Einfluss der Fällungsmittelart gering ist. Ob mit Säure oder Salz gefällt wurde erbrachte kaum Unterschiede. Auch

3. Stand des Wissens

die Konzentration hat ab einem Grenzpunkt keinen Einfluss mehr auf die Koagulationszeit. Ab diesem Grenzpunkt ist die Koagulationszeit unabhängig von der Konzentration des Koagulationsmittels. Großen Einfluss hat die Verdünnung des Latex. Es wurden für SBR und NBR-Latices Koagulationszeiten von 300 – 800 ms gefunden⁸⁹.

3.3.3 Stabilisierung der Partikel

Es werden vier Arten von Stabilisierungsmechanismen unterschieden: Elektrische Stabilisierung, sterische Stabilisierung, Exklusionsstabilisierung und Solvatations-stabilisierung. Von diesen Stabilisierungsmechanismen wurden in der Forschung hauptsächlich die ersten beiden untersucht und sind am besten verstanden⁸⁴.

Bei der elektrischen Stabilisierung (siehe Abbildung 16) stoßen sich die Ladungen an der sog. diffusen Doppelschicht nach dem Gouy-Chapman-Modell^{90,91} ab.

Elektrische Stabilisierung

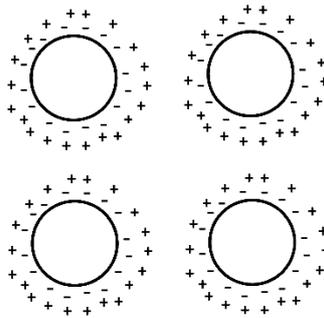


Abbildung 16: Elektrische Stabilisierung von Latices.

Die diffusen Doppelschichten bewirken aufgrund gleichnamiger Ladungen eine Trennung der Latexmicellen und verhindern so eine Koagulation des Systems. Amphiphile wie z.B. Tenside stellen wirksame Stoffe zur elektrischen Stabilisierung von Latices dar. An der Oberfläche der Micellen befinden sich negative Ladungen, welche von einer starr fixierten sog. „Stern-Schicht⁹²“ an entgegengesetzt geladenen Ionen flankiert werden (siehe Abbildung 17). Diese Ionen bilden eine Abschirmung und wirken auf die Doppelschicht ladungseindämmend. Für vereinfachte Betrachtungen wird die Stern-Schicht als Teil des Partikels gesehen, der somit an effektiver Ladung abnimmt und an Größe leicht zunimmt. Außerhalb dieser Stern-Schicht liegt eine diffuse Doppelschicht vor, deren Grenze wird vereinfacht ausgedrückt dort gemessen wo das elektrochemische Potential auf die $1/e$ des Ausgangswertes abgefallen ist. Realistischer ist allerdings ca. die doppelte Länge dieses Messwerts d.h. $2/\kappa$. κ beschreibt die Rate, mit der das elektrochemische Potential mit steigendem Abstand von der Oberfläche abfällt. Diese diffuse Doppelschicht, je nach Fall bestehend aus mehr Gegenionen oder

3. Stand des Wissens

Co-Ionen, trägt allein zur Stabilisierung des Sols bei. Nur an der Grenze zwischen den beiden Schichten findet nach diesem Modell Gleiten zwischen den Micellen und dem Dispersionsmedium Wasser statt.

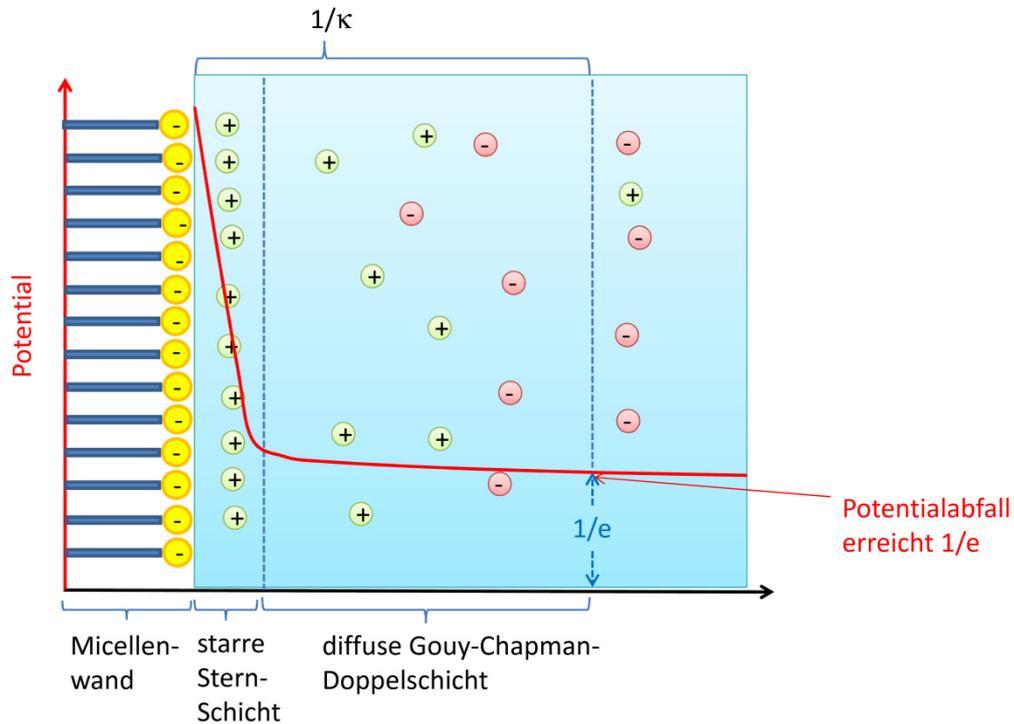


Abbildung 17: Vereinfachte Beschreibung des elektrischen Potentials in der Umgebung der Micellen.

Bei der sterischen Stabilisierung (siehe Abbildung 18) wird dieser Trenneffekt durch die räumliche Ausdehnung der Moleküle bewirkt. Langkettige Moleküle lagern auf der Oberfläche und verhindern eine Vereinigung der Latextröpfchen. Die langkettigen Moleküle müssen, damit eine sterische Stabilisierung hinreichend funktioniert, fest an den Latexpartikel gebunden sein oder lipophil genug sein um in genügend hoher Anzahl auf ihnen zu adsorbieren ohne zu desorbieren. Gleichzeitig müssen sie hydrophil genug sein, damit sie Ketten der Moleküle eine Konformation einnimmt, die weit in das wässrige Medium hineinreicht und sich nicht nur an der Oberfläche der Partikel anlagert. Da diese Stoffe nicht so sehr auf Veränderung der elektrischen Ladungsdichte als viel mehr auf die Veränderung der Temperatur reagieren, können so Latices hergestellt werden, die gegenüber der Zugabe von Elektrolyten viel stabiler sind, aber dafür viel empfindlicher auf Temperaturschwankungen reagieren.

3. Stand des Wissens

Sterische Stabilisierung

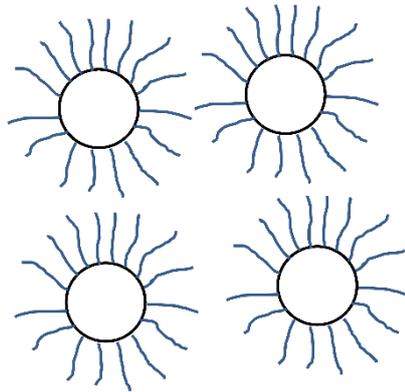


Abbildung 18: Sterische Stabilisierung von Latices.

Die auf beiden Mechanismen beruhende elektrosterische Stabilisierung (siehe Abbildung 19) beruht auf Molekülen, die sowohl elektrische Ladungen enthalten, als auch durch ihre räumliche Ausdehnung sterisch stabilisieren.

Elektrosterische Stabilisierung

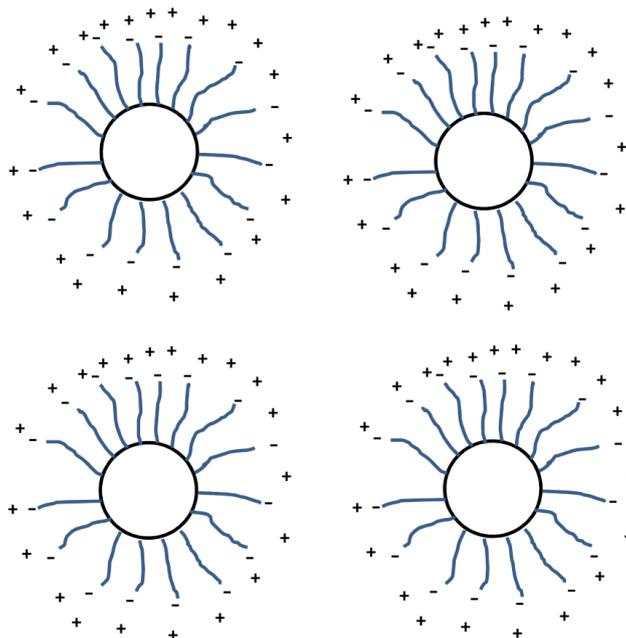


Abbildung 19: Elektrosterische Stabilisierung von Latices.

Bei der Betrachtung der Stabilisierung wird der Unterschied zwischen Ladungen, die auf der Oberfläche der Partikel, wie bei Micellen durch Adsorption belegt werden oder solchen, wie z.B. bei einigen carboxylierten Latices, die durch kovalente Bindungen zustande kommen vernachlässigt.

3. Stand des Wissens

Bei der Stabilisierung der anionischen, wässrigen Latices gilt grundsätzlich folgendes: Sulfate und Sulfonate stabilisieren besser gegen H^+ als Carboxylate. Die Zugabe von Basen erhöht die Latexstabilität. Die Zugabe von Säuren erniedrigt die Latexstabilität. Der Mechanismus der Koagulation ist komplexer, als allgemein angenommen. Der allgemein angenommene Mechanismus ist nicht in der Lage zu erklären warum die Kolloidstabilität in einem pH-Bereich abnimmt, der drei Größenordnungen höher ist als durch die Interaktion von H^+ mit Carboxylationen zu erwarten wäre⁸⁴.

Salze einwertiger Ionen reduzieren die Stabilität von Latices, bewirken jedoch keine Koagulation⁸⁴. Der Einfluss der Kationen auf die Destabilisierung nimmt in folgender Reihenfolge zu⁸⁴:



D.h. Lithiumionen destabilisieren einen Latex mehr als Natriumionen und noch mehr als Kaliumionen. Dieser Effekt lässt sich mit einer Zunahme der Ladungsdichte durch die abnehmende Kationengröße erklären. Da zweiwertige Salze wie Magnesium Latices bis zur Koagulation destabilisieren, ergibt sich auch durch die Schrägbeziehung im Periodensystem zwischen (z.B. Lithium und Magnesium) einen Hinweis, warum Lithiumionen Latices stärker zu destabilisieren vermögen als die weiteren Alkalimetalle, die sich stärker von den Erdalkalimetallen unterscheiden.

Latices können durch Zufügung von chem. Reagenzien, sogenannten Koagulier- oder Koagulationsmitteln gefällt werden. Koaguliermittel lassen sich in stark und spontan wirkende und in schwach und allmählich wirkende Koaguliermittel unterteilen⁸⁴. Schwache Koaguliermittel sind z.B. Ammoniumsalze, Zinkoxid oder Polyvinylmethylether⁹³. Starke Koaguliermittel sind Salze mehrwertiger Metalle, Säuren (Essigsäure, Ameisensäure, Schwefelsäure, Milchsäure) oder organische Salze⁸⁴. Die Kraft dieser Fällmittel hängt von der Höhe der Ladung und der Art und Größe des Kations ab. So nimmt die Fähigkeit einen Latex zu fällen in folgender Reihenfolge ab:



Die Mechanismen der Koagulation sind dabei sehr verschieden. Dies ist ersichtlich aus der Arbeit von Blackley und Emengo⁹⁵: Ein mit einer Carboxylseife stabilisierter SBR-Latex wurde durch Zugabe von Sulfat- und Sulfonatseifen unterschiedlicher Kettenlänge zusätzlich stabilisiert. Dabei zeigten sich zwei Effekte: 1.) Es zeigte sich ein deutlicher Unterschied zwischen der Koagulation mit Säure und mit mehrwertigen Ionen. 2.) Es zeigte sich, dass die Alkylkettenlänge einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung gegen die Destabilisierung mit H^+ -Ionen hatte. Die Tatsache, dass die Zugabe der Seifen keine zusätzliche Stabilisierung gegen mehrwertige Ionen ergab, wurde darauf zurückgeführt, dass entweder die mehrwertigen Ionen in die Sternschicht adsorbieren oder eine chemische Reaktion

3. Stand des Wissens

der mehrwertigen Ionen mit den Seifen stattfindet. Der Effekt, der größeren Stabilisierung der längeren Alkylkette gegen die Destabilisierung mit H⁺-Ionen wurde auf eine steigende Tendenz dieser Ketten in der Polymerwässrigen Schicht zu adsorbieren zurückgeführt.

3.3.4 Fließeigenschaften von Latices

Die Fließeigenschaften von Latices können maßgeblich von den Faktoren⁸⁴

- Konzentration der Polymerpartikel im Latex
- Breite der Partikelgrößenverteilung und Partikelgröße
- der Gegenwart von lyophilen Makromolekülen
- der Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen
- der Adsorption des Dispersionsmediums auf Polymerpartikeln
- der Gegenwart von elektrischen Ladungen an der Oberfläche der Latexpartikel, die von funktionellen Gruppen stammen, die fest mit dem Polymerpartikel verbunden sind

mit beeinflusst werden.

Der Einfluss der Konzentration der Polymerpartikel im Latex auf dessen Fließeigenschaften ist bei genügend hoher Verdünnung (< 25 Gew.-% Feststoffgehalt) sehr gering. Solche Latices können als Newtonsch beschrieben werden⁹⁶. Bei höheren Konzentrationen nimmt die Viskosität mit steigender Konzentration der Polymerpartikel im Latex zu.

Der Effekt der Polymerkonzentration auf die Fließeigenschaften von synthetisch hergestellten SBR-Latices kann empirisch folgendermaßen beschrieben werden^{84,97-99}:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\alpha\beta\phi}{1-\alpha\phi} \quad (4)$$

ϕ ist der Volumenfraktion des dispergierten Polymers

η ist die Viskosität des Latex

η_0 ist die Viskosität von Wasser

α, β sind Konstanten

3. Stand des Wissens

Falls der Latex genügend verdünnt ist kann die Viskosität auch durch eine Gleichung folgenden Typs beschrieben werden⁹⁴:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + [\eta]\phi \quad (5)$$

$$\text{mit } [\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \phi} \quad (6)$$

$[\eta]$ wird als intrinsische Viskosität der Partikel im dispergierten Latex bezeichnet.

Mit sinkender Partikelgröße¹⁰⁰ und mit engerer Molmassenverteilung steigt die Viskosität von Latices. Die Gegenwart von lyophilen Makromolekülen führt zu interaktiven Effekten, die generelle Aussagen über das daraus entstehende Fließverhalten erschweren. Brown und Garrett¹⁰¹ zeigen, dass das Fließverhalten zahlreicher Latex-Hydrokolloid-Paare hochspezifisch für das jeweils betrachtete Paar ist. Oberflächenaktive Substanzen, wie Tenside sind dann bei der Betrachtung der Fließeigenschaften von Latices wichtig, wenn durch sie Interpartikelstrukturen verändert werden. So führt die Zugabe von n-Hexamethyl-trimethylammoniumbromid zu einem anionisch stabilisierten Latex, wie NR-Latex durch Erniedrigung der elektrischen Ladungsdichte zur Bildung von Interpartikelstrukturen, was zu einer Zunahme der Viskosität führt⁸⁴. Die Adsorption des Dispersionsmediums durch die Polymerpartikel und die Anwesenheit von Ladungen an der Oberfläche der Polymerpartikel kann z.B. bei Polymerpartikeln mit Carboxylgruppen auf der Oberfläche zu merkbaren Effekten führen, da durch pH-Änderung einer Änderung der Ladungsdichte und somit auch der Viskosität erfolgen kann⁸⁴.

3.3.5 Trocknung von Latices

Die Trocknung von Latices, welche bei der Bildung von Latexfilmen beschrieben wurde, erfolgt in drei Stufen (siehe Abbildung 20):

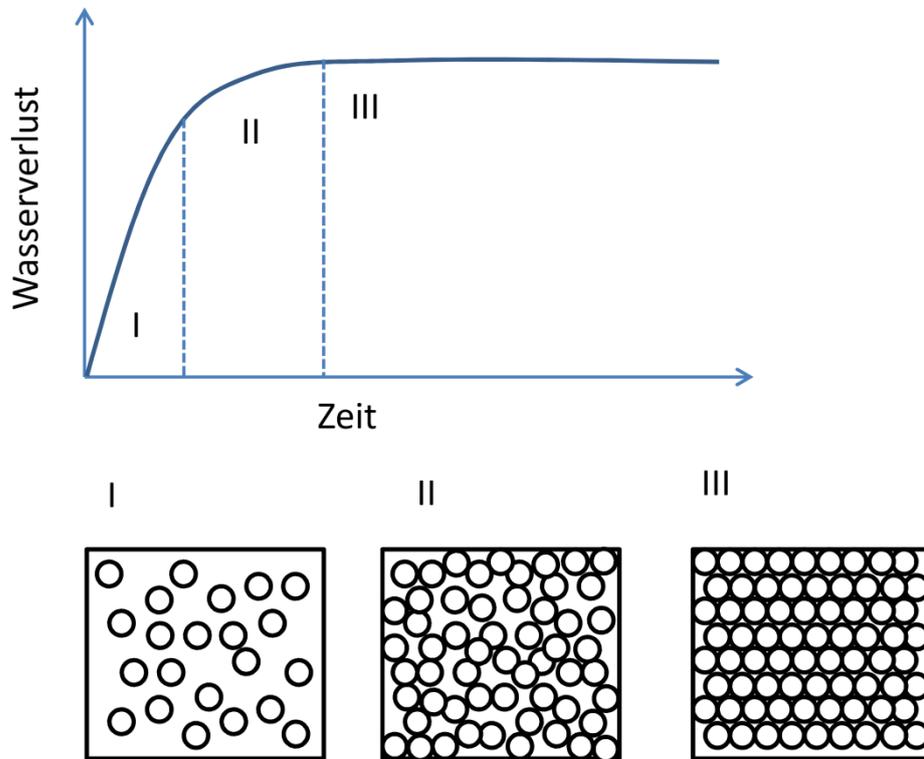


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Trocknung von Latices⁸⁴.

In der ersten Phase (I) verläuft der Verlust der Wassermenge linear, ähnlich wie es bei reinem Wasser, das verdampft, verlaufen würde. In der zweiten Phase (II), die in etwa beginnt, sobald die Polymerfraktion im Latex ein Volumen von 60-75 % erreicht, der Wasserverlust nur noch 5 – 10% der ersten Phase. In der dritten Phase (III) ist der Wasserverlust nur noch sehr gering bis zur endgültigen Trocknung.

3. Stand des Wissens

3.3.6 Naturkautschuk-Latex (NR-Latex)

Naturkautschuklatex (siehe Abbildung 21) ist eine kolloidale Polymer-Dispersion in Wasser bestehend aus cis-1,4-Polyisopren. Es wird aus dem Baum *Hevea brasiliensis* gewonnen, welcher ursprünglich aus dem Amazonasgebiet im Umkreis von 5 ° des Äquators stammt.

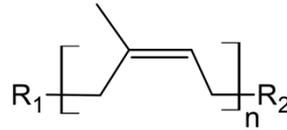


Abbildung 21: Strukturformel von cis-1,4-Polyisopren.

Die Qualität und Quantität des erhaltenen Produkts hängt von vielen Faktoren, wie Jahreszeit, Bodenbeschaffenheit, Düngung, Standort und dem Alter der Bäume ab⁹³.

Tabelle 4: Im Durchschnitt in Naturkautschuklatex enthaltene Stoffe⁹³.

Stoffe in NR-Latex	Zusammensetzung
Kautschuk	32 – 41 %
Wasser	52 – 61 %
Proteine	2 – 2,7 %
Harze	1 – 3,4 %
Mineralstoffe	0,5 – 1 %
Zucker	1,5 – 4,2 %

Heute liegen die größten Naturkautschukproduzenten mit Thailand, Indonesien, Malaysia, China und Indien in Asien. Der von dort erhaltene Naturkautschuk wird aus dem Baum durch Einritzen gewonnen und mit Ammoniak (~ 0,7 %) oder anderen Stabilisatoren stabilisiert. Anschließend wird er dann koaguliert und im Rauch getrocknet (sog. "smoked sheet"). Es existiert auch nach Waschen mit Wasser an der Luft getrockneter Naturkautschuk (sog. „pale sheet“). Die wässrige Phase des NR-Latex wird *Serum* genannt. Die feste Phase besteht aus feinverteilten Kautschukpartikeln, welche eine negative Ladung und durch eine äußere Schutzschicht aus Proteinen und natürlich vorkommenden Harzseifen stabilisiert werden⁹³.

Für den Transport und die Weiterverarbeitung ist es vorteilhaft den Latex, der mit einem Kautschukgehalt von ca. 30 Gew.-% vorliegt, zu konzentrieren. Dies erfolgt noch auf den Kautschukplantagen durch Zentrifugieren, Eindampfen oder Aufrahmen⁹³. Das am häufigsten angewendete Verfahren ist das Zentrifugieren. Dabei wird ein etwa 60-prozentiger Latex erhalten. Mit dem Serum wird dabei ein großer Bestandteil der Nichtkautschukanteile des Latex aus dem Produkt entfernt. Dieses Verfahren ist durch Verdünnen mit Wasser und anschließende erneutes Zentrifugieren wiederholbar. So können sehr reine Latices erhalten werden, die bei der Herstellung bestimmter Tauchartikel wie z.B. Elektrikerhandschuhe oder medizinischer Artikel Verwendung

3. Stand des Wissens

finden⁹³. Das Eindampfen führt zu einem Latex mit ca. 72 % Trockensubstanz. In diesen Latices sind alle Nichtkautschukbestandteile enthalten. Dies führt zu Latices, die etwas hygroskopisch sind aber sehr beständig gegenüber mechanischen oder chemischen Wirkungen. Diese Latices werden besonders zur Herstellung von Dispersionsklebern eingesetzt⁹³. Das Aufrahmen erfolgt durch Zusatz von Aufräumungsmitteln, welche eine reversible Agglomeration hervorrufen, so dass diese Teilchen an die Oberfläche steigen. Nach Ablass der unteren Serumschichten ergibt sich ein Latex mit ca. 66 % Feststoffgehalt. In diesen Latices sind nur geringe Nichtkautschukanteile enthalten und sie besitzen eine gute Spritzbarkeit, was vorteilhaft bei der Herstellung von Gummifäden ist⁹³.

3.3.7 Styrol-Butadien-Kautschuk-Latex (SBR-Latex)

Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) ist ein synthetisch hergestellter Kautschuk (siehe Abbildung 22). Er ist der in der Welt am weitesten verbreitete Synthesekautschuk⁹³. Es wird dabei zwischen E-SBR und L-SBR unterschieden. E-SBR wird durch Emulsionspolymerisation erhalten, während L-SBR durch Lösungspolymerisation hergestellt wird. In L-SBR sind weniger Verunreinigungen enthalten, da keine Rückstände von Emulgatoren etc. im gefällten Polymer vorhanden sind⁹³.

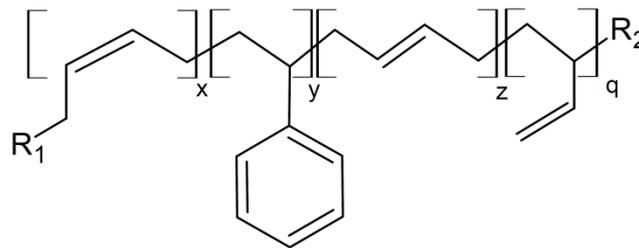


Abbildung 22: Formel für SBR. Zu beachten: Die cis-, trans-, 1-2-Doppelbindungen und die Styrolanteile liegen statistisch verteilt im Endpolymer vor.

Bei E-SBR gibt es sog. Warmkautschuk, der bei ca. 50 °C polymerisiert wird und Kaltkautschuk der bei ca. 5 °C polymerisiert wird⁹³. Kaltkautschuk besitzt gegenüber Warmkautschuk verbesserte Eigenschaften. SBR wird aus Styrol und Butadien im häufigsten Verhältnis von 23,5 % Styrolgehalt über Emulsionspolymerisation hergestellt. Dazu wird eine Tensidlösung verwendet. Die Micellen dieser Tensidlösung dienen der Reaktion als „Minireaktoren“ Das in Monomertröpfchen, in Micellen und frei in der Suspension sich bewegend vorliegende Monomer diffundiert, nachdem die Reaktion von den Initiator-molekülen gestartet wurde, in die Micellen, wo die Reaktion propagiert wird. Da es viel mehr Micellen als Monomertröpfchen gibt, findet die Reaktion vorwiegend in den Micellen statt, auch wenn einige gestartete Monomermoleküle in das Innere des Monomertröpfchens diffundieren. Am Ende der Reaktion liegen Latexkugeln mit einem Durchmesser von 40-50 nm als Latexdispersion vor. Vulkanisate aus synthetischen Latices sind im Normalfall gegenüber Vulkanisaten aus Naturkautschuklatex deutlich in ihren mechanischen Eigenschaften erniedrigt.

3. Stand des Wissens

Bei Kautschuken, vor allem bei SBR, bilden die ölgestreckten Typen eine wichtige Klasse⁹³. Diese Kautschuke enthalten 25-50 Gew.-% Weichmacher bezogen auf den Kautschuk. Der Weichmacher besteht aus naphthenischen, aromatischen oder aliphatischen Ölen und wird dem Latex vor der Koagulation zugesetzt⁹³. Der Zusatz bewirkt durch Streckung einerseits eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften andererseits eine Verbesserung der Kettenflexibilität und eine Reduktion der Kosten⁹³.

Eine weitere Klasse sind die sog. Ruß-Masterbatches, bei denen vor der Koagulation zum Latex 50 – 80 Gew.-% Ruß beigegeben werden⁹³. Dies ist als fertige Vormischung von vielen Kautschukproduzenten beziehbar.

SBR wird erst durch die Verwendung von verstärkenden Füllstoffen in seinem Eigenschaftsprofil zur breiten Verwendung interessant. Solche Vulkanisate zeigen in etwa ähnliche Eigenschaften wie die von Naturgummi, jedoch mit besserem Abriebwiderstand, besserer Hitzeflexibilität und Alterungsbeständigkeit⁹³. Die Elastizität und Kälteflexibilität jedoch, nehmen ab⁹³.

Verwendung findet SBR hauptsächlich in Reifenprodukten, aber auch in Schuhsohlen, Kabelummantelungen, Walzenüberzügen, Fördergurten, Fußbodenbelägen etc⁹³. Etwa 10 % der SBR-Produktion wird als Latex auf den Markt gebracht⁹³ und dient zur Beschichtung von Papier, Teppichrücken oder z.B. zur Herstellung von Schaumgummi und Farben⁹³.

3. Stand des Wissens

3.3.8 Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk-Latex (X-SBR-Latex)

Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR) ist ein synthetisch hergestellter Kautschuk aus Styrol, Butadien und Acrylsäure¹⁰² (siehe Abbildung 23).

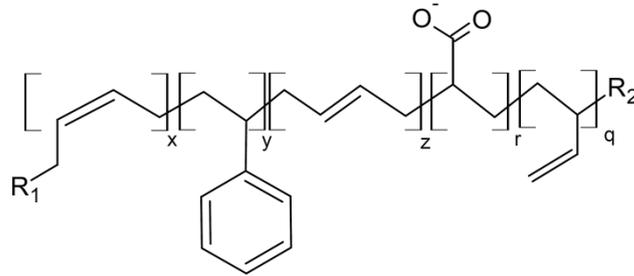


Abbildung 23: Formel für X-SBR = Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk. Zu beachten: Die verschiedenen Anteile liegen statistisch verteilt im Endpolymer vor.

X-SBR ist ein Copolymer¹⁰³. Durch die durchgängig am Polymer-„backbone“ enthaltenen Carboxylgruppen wird der Polaritätsunterschied zwischen unpolarem Polymer und polaren Füllstoffen wie z.B. Schichtsilikat reduziert. Zwischen der Kautschukphase und den Schichtsilikatplättchen besteht nun über die Carboxylgruppen die Möglichkeit einer Wasserstoffbrückenbindung. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen in Nanokompositen ist für X-SBR und Halloisit mittels X-ray photoelectron-Spektroskopie (XPS) und Attenuated Total Reflexion Fourier-Transformation Infrarot Spektroskopie (ATR-FTIR) nachgewiesen worden¹⁰². Durch die Carboxylgruppen ist X-SBR auch beständiger gegenüber unpolaren Lösungsmitteln¹⁰³.

Diese Art von Latices können bereits allein mit Zinkoxid ohne Zusatz von Schwefel und Beschleuniger und ohne erhöhte Temperaturen vulkanisieren⁹³. Auch kann X-SBR nur durch Zusatz von aktiviertem Zinkoxid ohne weitere Vernetzungsmittel vernetzt werden.¹⁰⁴ Verwendung findet X-SBR vor allem für den Vorstrich in der Teppichindustrie, als Klebstoff, in der Papierindustrie oder als Auflage für Kunstgrass¹⁰⁵.

3. Stand des Wissens

3.3.9 Sekundärlatices aus Lösungskautschuken

Sekundärlatices sind Latices bei denen der Kautschuk in einem gesonderten Schritt nach der Herstellung über andere Verfahren als eine Emulsionspolymerisation in einer wässrigen Phase dispergiert und zu einem Latex verarbeitet wird (siehe Abbildung 24).

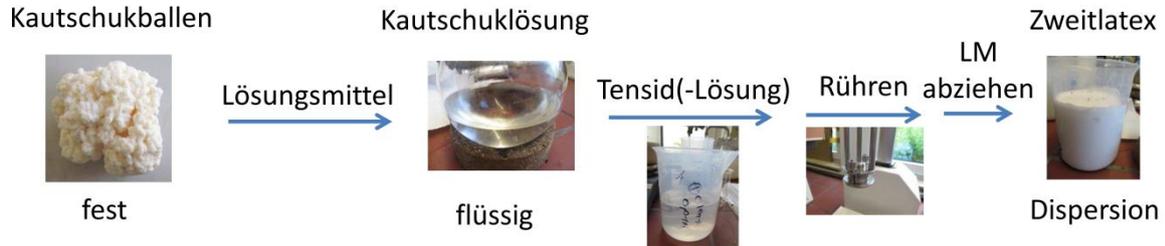


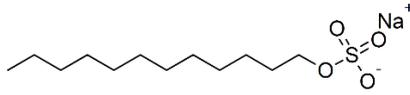
Abbildung 24: Herstellung von Sekundär-Latices.

Sekundärlatices können als Emulsionen oder Suspensionen bezeichnet werden, je nachdem ob der Kautschukpartikelanteil als viskos oder elastisch betrachtet wird. Sie liegen nicht aus dem Herstellungsverfahren oder der natürlichen Quelle begründet als Emulsion vor. Dazu können verschiedene Tenside verwendet werden (siehe Abbildung 25). Auf diese Weise ist es möglich aus Polymeren, welche nicht in Latexform vorliegen Latices herzustellen und diese zur Herstellung vielfältiger Produkte zu verwenden. Wichtigste Parameter bei der Herstellung von Sekundärlatices sind die Löslichkeit des Lösungsmittels für den Kautschuk, die Art und Konzentration der Tensidlösung, die Rührgeschwindigkeit und die Form des Rührwerkes.

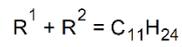
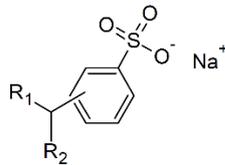
3. Stand des Wissens

Als Emulgatoren können Substanzen aus der Klasse der Fettsäuresalze, Glykolderivate oder organische Sulfonsäuresalze zum Einsatz kommen (siehe nachfolgende Abbildung 25).

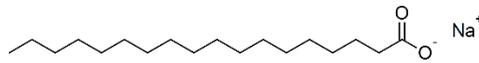
Natriumdodecylsulfat
(Natriumlaurylsulfat, SDS)



Natriumbenzododecylsulfonat
(SDBS)



Natriumstearat



Kaliumoleat

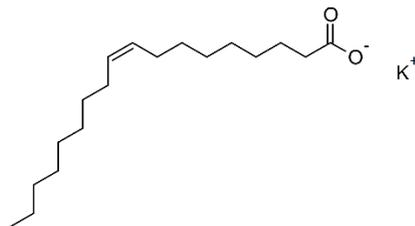


Abbildung 25: Tenside, welche zur Herstellung von Latices in dieser Arbeit verwendet wurden

3.4 Schichtsilikate

Silikate existieren in einer ganzen Reihe von Formen und Strukturen und haben große Bedeutung für die Mineralogie, da ca. 75 % der Erdkruste Silicium und Sauerstoff enthalten¹⁰⁶. Von Insel- über Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band- und Schichtsilikaten bis zu Gerüst- und amorphen Silikaten existieren verschiedenste Typen (siehe Abbildung 26-29).

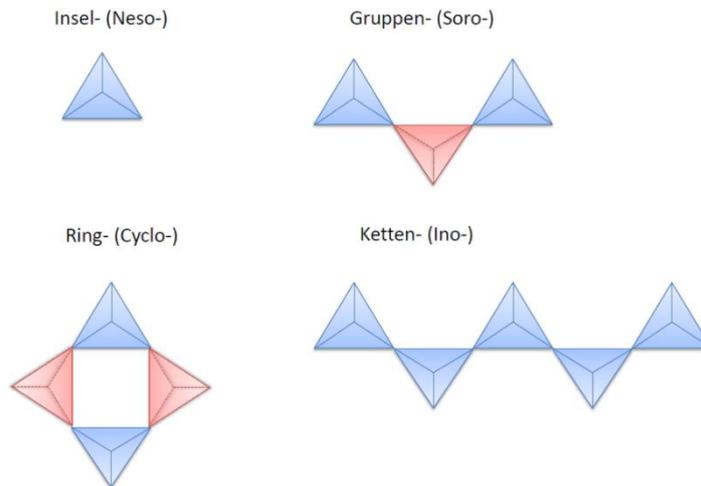


Abbildung 26: Struktur von Insel-, Gruppen-, Ring- und Kettensilikaten. Blaues Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach oben. Rotes Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach unten. Dargestellt sind die SiO_4 -Tetraeder jeweils als Tetraeder. Jede Ecke entspricht einem Sauerstoffatom. Das zentrale Siliciumatom ist aus der Graphik nicht ersichtlich¹⁰⁷.

Ihnen gemeinsam sind die SiO_4 -Tetraeder, welche sich in vielfältigen Formen aneinanderreihen können. Diese Tetraeder bestehen aus einem zentralen Siliciumatom und vier tetraedrisch darum angeordneten Sauerstoffatomen.

Band- (Ino-)

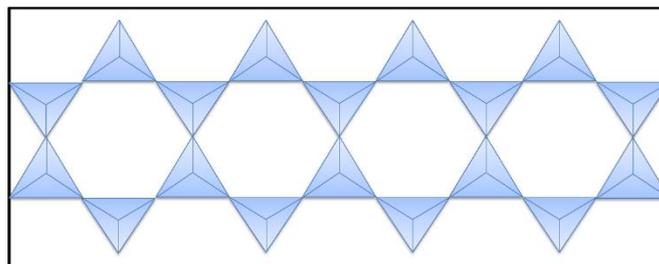


Abbildung 27: Struktur von Bandsilikaten¹⁰⁷.

Die Bindungslänge der Silicium-Sauerstoffbindung beträgt 162 pm. Wird die Silicium-Sauerstoffbindung als rein kovalent oder rein ionisch betrachtet so werden höhere Bindungslängen erwartet. Diese gegenüber rein ionischer oder kovalenter Bindung verkürzte Bindungslänge ist durch einen teilweisen Doppelbindungscharakter dieser Bindung erklärbar. Der Bindungswinkel am Sauerstoff beträgt ca. 140° . Alumosilikate werden für gewöhnlich als kovalente Strukturen behandelt.

3. Stand des Wissens

Es ist allerdings auch möglich Silikate als dichteste Kugelpackungen von Oxidionen anzusehen in denen Si^{4+} -Ionen die Tetraederlücken besetzen und die Metallionen entweder die Oktaederlücken oder ebenfalls Tetraederlücken¹⁰⁶ besetzen.

Gerüst- (Tecto-)

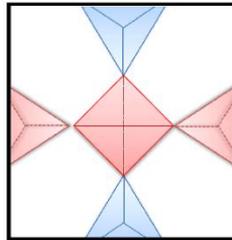


Abbildung 28: Struktur von Gerüstsilikaten. In der Mitte: Alle vier Ecken sind mit SiO_4 -Tetraedern verbunden. Blaues Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach oben. Rotes Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach unten¹⁰⁷.

Die Klassifizierung dieser Silikate lässt sich an der Konnektivität der SiO_4 -Tetraeder vornehmen, welche auch durch das Verhältnis von Sauerstoff- zu Siliciumatomen beschrieben werden kann (siehe Tabelle 5). Unterschieden wird auch zwischen Silikaten mit begrenzter und unbegrenzter Anionengröße¹⁰⁸.

Tabelle 5: Einteilung von Silikaten¹⁰⁷

Silikatart	Verhältnis Atome zu Si-Atome	O- Anionengröße
Insel-	4	begrenzt
Gruppen-	3,5	begrenzt
Ring-	3	begrenzt
Ketten-	3	unbegrenzt
Band-	2,75	unbegrenzt
Schicht-	2,5	unbegrenzt
Gerüst-	2	unbegrenzt

3. Stand des Wissens

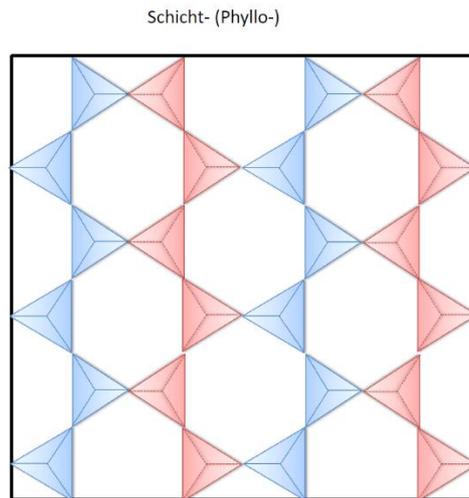


Abbildung 29: Struktur von Schichtsilikaten. Blaues Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach oben. Rotes Dreieck: Die Spitzen der SiO_4 -Tetraeder zeigen nach unten¹⁰⁷.

Montmorillonit (MMT) gehört aufgrund seiner Schichtstruktur zu der Gruppe der Schichtsilikate (siehe Abbildung 30). Diese werden auch Phyllosilikate genannt. Es ist Hauptbestandteil von Bentonit, welches 60-80 % Montmorillonit enthält und aufgrund seiner thixotropen oder Benetzungseigenschaften in der Bau-, Bergbau- und Bohrindustrie sowie in der Kosmetik, Keramik und als Trocknungsmittel Verwendung findet¹⁰⁹. Die Namen Montmorillonit und Bentonit sind abgeleitet von Fundorten an denen Hauptlagerstätten bestehen: *Montmorillon* in Frankreich und eine Fundstätte in den Wyoming/USA bei Ford *Benton*¹¹⁰. In Deutschland sind Hauptlagerstätten in Bayern im Raum Moosburg – Landshut – Mainburg zu finden¹¹¹.

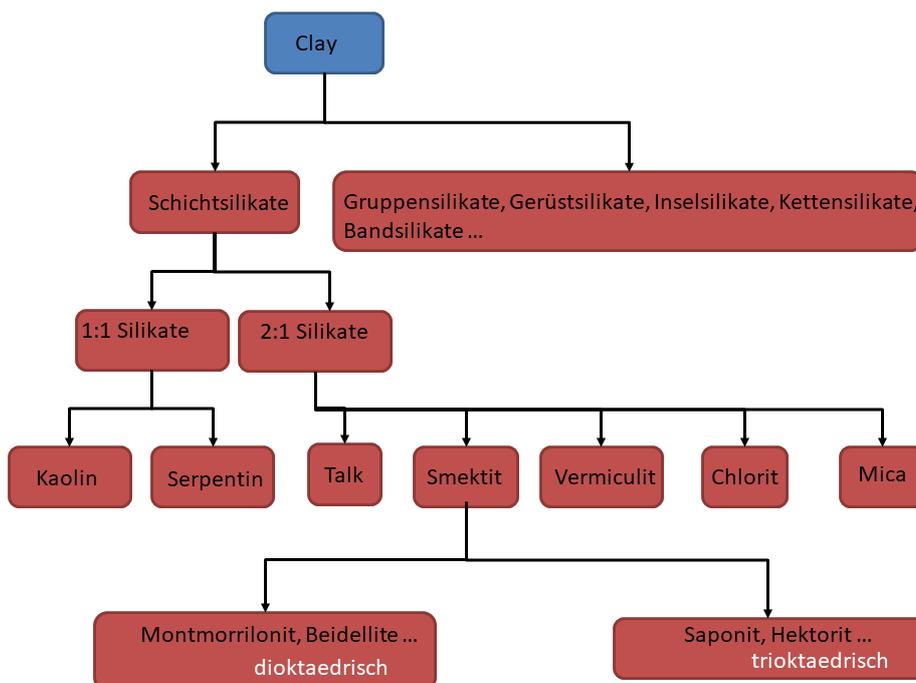


Abbildung 30: Einordnung von Montmorillonit in der Gruppe der Silikate.¹¹²

3. Stand des Wissens

Wird Montmorillonit mit anderen ähnlichen Schichtsilikaten verglichen (siehe Abbildung 32) ergeben sich folgende Besonderheiten: Im Gegensatz zu Kaolinit und Halloysit, bei denen die Oktaeder nur auf einer Seite mit SiO_4 -Tetraedern verbunden sind und deren anderen Seite mit OH-Gruppen belegt ist, sind Muskovit, Montmorillonit und Chlorit auf beiden Seiten von SiO_4 -Tetraedern flankiert. Während im Muskovit 2/3 der Oktaederlücken mit Aluminium besetzt ist und das restliche 1/3 leer ist, ist im Montmorillonit 2/3 – alle Oktaederlücken mit Aluminium und Magnesium gefüllt. Der sich daraus ergebende negative Ladungsüberschuss wird durch Ca^{2+} - und Na^+ -Ionen in den Zwischenräumen ausgeglichen. Bei Chlorit, das aus Vierschichtpaketen besteht, sind alle Oktaederlücken vorwiegend mit Magnesium und teilweise auch mit Aluminium gefüllt.

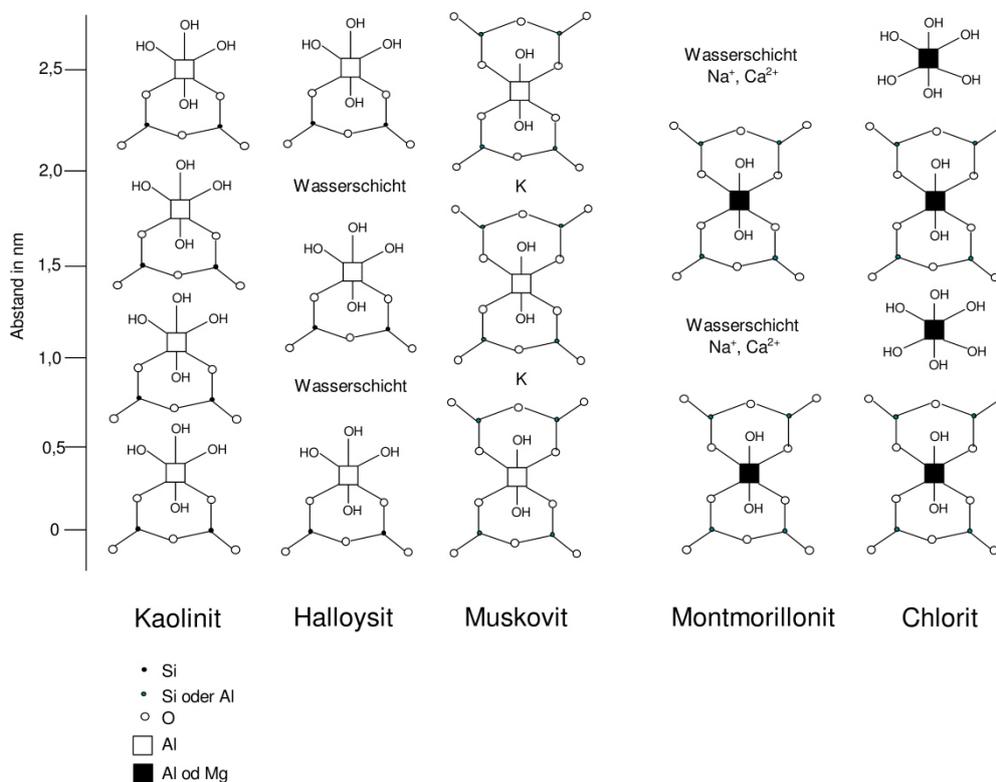


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Aufeinanderfolge der Grundeinheiten einiger Tonminerale im Vergleich¹¹⁵.

In natürlichen Abbaugebieten finden sich ausschließlich Rohstoffe, welche der theoretischen Formel von $\text{Mg}_{0.33}\text{Al}_{1.67}[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2](\text{Ca},\text{Na})_x(\text{H}_2\text{O})_n$ nur unzureichend entsprechen und in neutralem Milieu und bei milden Temperaturen verwitterungsresistent sind¹¹⁶. Grund für dieses Abweichen der Zusammensetzung von der theoretischen Formel sind Verunreinigungen, wie z.B. die Verunreinigung mit Erdalkalitionen und Eisenionen, welche die Eigenschaften der abgebauten Rohstoffe maßgeblich beeinflussen können.

3. Stand des Wissens

Typische Werte für die spezifische Oberfläche von Natrium-Montmorillonit (BET-Methode mit Stickstoff) sind $\sim 94 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ¹¹⁷. Die Quellung der Schichtsilikate in Wasser¹¹⁸ und polaren organischen Lösungsmitteln¹¹⁹ ist in der Literatur beschrieben. Für die Quellung von Natriummontmorillonit in Wasser wird ein Zwischenschichtabstand von $>$ als 9 nm gemessen¹²⁰. Das heißt es liegt vollständige Exfolierung der Silikatplättchen im Wasser vor. Es ist möglich die Erdalkalimetallkationen in den Zwischenschichten der Schichtsilikate durch Alkalimetallkationen mit Hilfe von Ionenaustauschreaktionen zu ersetzen. Typische Konzentrationen von Schichtsilikatsuspensionen für die Verwendung in Nanokompositen liegen bei 3 %¹²¹ oder weniger^{19,122}.

Die organische Modifizierung der Schichtsilikate ist eine Ionenaustauschreaktion. Es werden natürliche im Schichtsilikat vorhandene Kationen, welche sich in den Zwischenräumen, zwischen den Schichten befinden gegen organische Kationen ausgetauscht. Verwendung finden hierbei vor allem quarternäre Ammoniumionen¹²³, seltener Phosphonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumionen. Organische Kationen weiten durch ihren langkettigen organischen Rest den Zwischenraum zwischen den Schichten auf und verändern die Polarität der Schichten von hydrophil hin zu hydrophob. Auch durch Funktionalisierung der auf der Oberfläche der Schichtsilikatplättchen vorhandenen Hydroxylgruppen werden Schichtsilikate mit hydrophoben Oberflächen erhalten^{73,124}. Durch diese Umkehrung der Polarität durch welche das Schichtsilikat mit der unpolaren Polymermatrix kompatibler wird, ist es möglich die Schichten besser in einer unpolaren Matrix zu dispergieren¹²⁵. Diese sogenannten „Organoclays“ sind eine Möglichkeit zu einer guten Delaminierung der Schichten zu gelangen. Die Vereinzelung der unmodifizierten Plättchen geschieht möglichst effektiv durch eine Suspension der Plättchen in Wasser bei verdünnten Bedingungen. Da für die org. Modifizierung oft quartäre Ammoniumionen verwendet werden, ist zu beachten, dass diese die Vulkanisation beeinflussen können.

In den unmodifizierten Schichtsilikatplättchen liegen fünf verschiedene Domänen vor, die nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften unterschieden werden können⁷⁴:

- Isomorphe Substitutionsstellen
- gebrochene Kanten
- neutrale Siloxan Stellen
- Metallkationen welche die Zwischenräume zwischen den Plättchen besetzen
- Wassermoleküle welche, die Metallkationen zwischen den Plättchen umgeben

Schichtsilikatsuspensionen können bei Überschreitung einer kritischen Konzentration Gelbildung²⁸ aufweisen. Unter sauren Bedingungen werden die an der Oberfläche negativ geladenen MMT-

3. Stand des Wissens

Schichten neutralisiert¹⁹ und es findet eine Koagulation der Silikatplättchen statt¹⁹. Es kommt ebenfalls durch Ecken-Kanten-Verknüpfungen zur Ausbildung einer Kartenhausstruktur^{19,126}. Vor allem die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen führt zu einer Bänderstruktur¹⁹. Dies hat eine erhöhte Viskosität der Suspension zur Folge.

Die Kartenhaus- oder Bänderstrukturen können durch Einwirkung mechanischer Energie oder Erhöhung des pH-Wertes wieder aufgelöst werden. Das Netzwerk bildet sich aber nach Ende der mechanischen Einwirkung schnell wieder aus. Auch die Zugabe von kationischen oder anionischen Amphiphilen beeinflusst die Kartenhausstruktur von Schichtsilikaten in acidischen Medien. Während die Zugabe von kationischen Amphiphilen die Kartenhausstruktur auflöst, festigt eine geringe Konzentration an anionischen Amphiphilen die Kartenhausstruktur¹²⁷. Hohe Konzentrationen an anionischen Amphiphilen lösen die Kartenhausstruktur auf¹²⁷. Schichtsilikatsuspensionen neigen bei Erhöhung des Salzgehaltes des Wassers vermehrt zur Aggregation¹²⁰.

3.5 Schichtsilikat-Nanokomposite in der neuesten Forschung

Zu Schichtsilikat-Nanokompositen sind einige Reviews^{7,16,40,114,117,128-130} und Bücher⁴⁴ erschienen, die den neuesten Stand der Forschung beschreiben. Es existieren auch Patente¹³¹. Schichtsilikate werden in der Literatur als Ersatz für Ruß in Gummimischungen¹³² oder als zusätzlicher Füllstoff in Hybridsystemen diskutiert¹⁹.

Zhang et al.¹³³ haben durch ein Latexverfahren SBR/MMT-Nanokomposite mit 20 phr Füllstoffgehalt hergestellt, und gezeigt, dass der Einbau von Schichtsilikat sowohl die Flammenschutzwirkung als auch die mechanischen Eigenschaften deutlich verbesserte. Zu der Latex/Schichtsilikat-Mischung wurde dabei allerdings noch der Phasenvermittler $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{Br}^-$ hinzugefügt und es wurde in der Vulkanisationsmischung DPG verwendet.

Wu et al.¹³⁴ haben durch ein Latexverfahren SBR-, NR-, NBR- und X-NBR-Montmorillonit Nanokomposite hergestellt und einen Einfluss der Polarität der Polymermatrix gefunden. Je polarer die Polymermatrix war desto weiter wurde der Schichtabstand zwischen den Schichtsilikatlagen aufgeweitet.

Abdolahi et al haben durch ein Latexverfahren sowohl SBR/MMT-Nanokomposite¹³⁵ als auch X-SBR/MMT-Nanokomposite¹³⁶ und NR/MMT-Nanokomposite¹³⁷ hergestellt und vollständige Exfolierung bei geringen Füllstoffmengen < 10 phr gefunden. Bei höherem Füllstoffgehalt wurden sowohl exfolierte Strukturen als auch nicht-exfolierte Strukturen gefunden. Mit zunehmendem

3. Stand des Wissens

Schichtsilikatgehalt wurden auch höhere mechanische Werte erhalten. Es wurde in der Vulkanisationsmischung 0,5 phr DPG verwendet.

Wang et al¹³⁴ haben mittels des Latexverfahrens sowohl NR/MMT-Nanokomposite als auch CR/MMT-Nanokomposite mit einem Füllstoffgehalt von 5 - 30 phr hergestellt und gezeigt, dass sie sowohl mechanische Eigenschaften als auch die Gasundurchlässigkeit verbessern.

Galembeck et al¹³⁸ haben NR/MMT-Nanokomposite mit einem Füllstoffgehalt von 5 – 50 phr Schichtsilikat hergestellt. Ihre Herstellungsmethode geht von einem Latexverfahren aus bei dem die Schichtsilikatsuspension mit einem Ultraturax unter sehr hoher Umdrehungszahl gemischt wird und anschließend das Wasser aus der Mischung entzogen wird. Die erhaltenen Nanokomposite wiesen eine hohe Verstärkung der mechanischen Eigenschaften auf.

Zhang et al¹³⁹ haben SBR/MMT-Nanokomposite mit guter Verstärkung und ohne die Verwendung eines Phasenvermittlers hergestellt sowie den Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften beschrieben. Auch in dieser Vulkanisationsmischung wurde DPG verwendet.

Stephen et al¹⁴⁰ haben das rheologische Verhalten von NR- und X-SBR-Nanokompositen untersucht und gefunden, dass Latices in der Gegenwart von Schichtsilikat eine Zunahme der Viskosität aufgrund der Bildung eines Netzwerks zeigten und diese bei zunehmender Temperatur sinkt.

Das et al⁸⁷ haben über Schmelzcompounding X-NBR-, NBR-, CR- und SBR-Schichtsilikat-Nanokomposite hergestellt und den Einfluss der Vernetzung auf die Auffächerung der Schichten untersucht. Dabei haben sie festgestellt, dass ein definitiver Unterschied zwischen Peroxidvernetzung und Schwefelvernetzung besteht. Die mit Schwefelvulkanisation hergestellten Nanokomposite wiesen gegenüber den Peroxidvernetzten eine Aufweitung des Schichtabstandes auf.

Klafke de Azeredo¹⁴¹ et al haben das „Continuous Dynamic Latex Compounding“-Verfahren (CDLC) zum ersten Mal beschrieben und damit NR-, NBR-, HNBR- und SBR-Schichtsilikat-Nanokomposite hergestellt. Dabei wurde eine höhere Verstärkungswirkung für HNBR-, NBR- und NR-Nanokomposite als für SBR-Nanokomposite gefunden.

Schellenberg¹⁹ hat das „Continuous Dynamic Latex Compounding“-Verfahren (CDLC) weiterentwickelt und auf NBR-Schichtsilikat-Nanokomposite angewendet. Sowohl und NBR-Schichtsilikat-

Nanokomposite als auch Hybridsysteme mit konventionellen Füllstoffen wurden hergestellt, die verbesserte mechanische Eigenschaften aufwiesen.

3.6 CDLC-Reaktorsysteme

Die Untersuchung wie sich unterschiedlich starke Dehnströmungen auf die Eigenschaften der erhaltenen Nanokomposite auswirkt, lässt sich in Reaktoren durchführen, in denen eine Latex-MMT-Suspension aus einem Behälter unter Druck in eine sich verjüngende Kapillare gepresst wird. Am Ende der sich verjüngenden Kapillare wird die Mischung mit einem Fällmittel versetzt und dann in einem Behälter aufgefangen (siehe Abbildung 33). Es liegen zwei verschiedene Reaktorformen vor. Einmal eine Kapillarenform mit

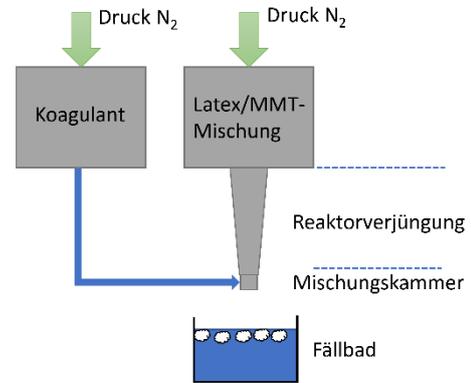


Abbildung 33: Prinzip des CDLC-Reaktors

Stufen und eine Reaktorkapillare ohne Stufen (siehe Abbildung 34). Die Reaktorform ohne Stufen hat den Vorteil, dass sich an den Kanten keine Reste verfängen und unnötige Turbulenzen in der Dehnströmung vermieden werden.

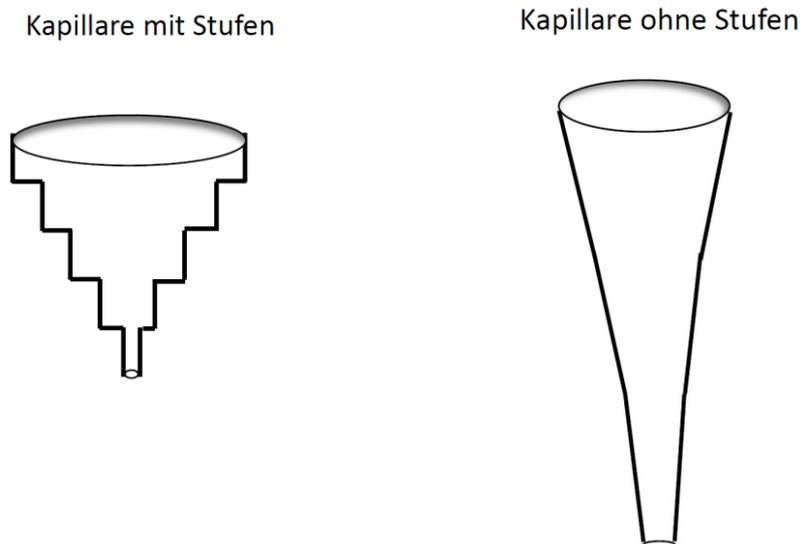


Abbildung 34: Unterschiedliche Kapillarenformen von CDLC-Reaktorverjüngungen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

Es sind unterschiedliche Mischkammergeometrien bei der Hinzufügung des Fällmittels möglich. Die in dieser Arbeit verwendeten Mischkammern sind im experimentellen Anhang beschrieben.

3.7 Strömungsverhältnisse in Rohren

Für die Betrachtung der Strömungsverhältnisse in CDLC-Reaktorsystemen ist die Betrachtung der Strömungslehre^{142,143} notwendig. Es wird zwischen laminarer und turbulenter Strömung unterschieden (siehe Abbildung 35). Laminare Strömung liegt bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten vor. Die Strömung verläuft in Schichten, die sich nicht miteinander mischen. Es liegt ein parabelförmiger Geschwindigkeitsgradient in der Strömungsröhre vor, der in der Mitte des Rohres am größten ist. Bei turbulenter Strömung vermischen sich die Schichten, so dass der Strömungswiderstand wesentlich größer ist. Die Geschwindigkeitsverteilung in der Strömung ist im Inneren im Wesentlichen gleich, an der Rohrwand fällt sie steil ab. Die Reynoldszahl, welche das Verhältnis der Trägheitskraft zur Reibungskraft darstellt, ist gegeben durch:

$$Re = \rho U d / \mu = U d / \nu \quad (7)$$

Re = Reynoldszahl

U = Strömungsgeschwindigkeit

d = Durchmesser des Strömungsrohres

ρ = Dichte

μ = Viskosität

ν = kinematische Viskosität

Die kritische Reynoldszahl $R_{krit} \approx 2300$ gibt den Wert an, bei dem unter normalen Bedingungen aus einer laminaren Strömung eine turbulente Strömung wird.

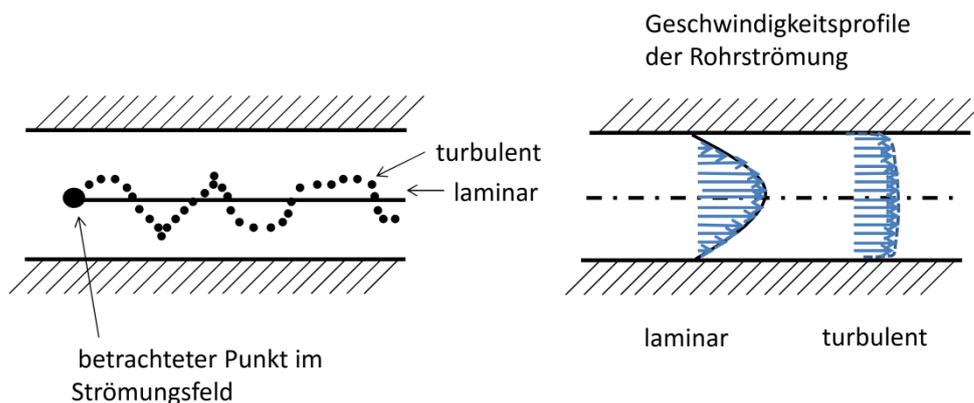


Abbildung 35: Veranschaulichung der Unterschiede zwischen laminarer und turbulenter Strömung¹⁴².

3. Stand des Wissens

Bei Dehnströmungen durch sich verjüngende kreisförmige Rohre kommt es zu einer Verringerung der Querschnittsfläche (siehe Abbildung 36). Für den vereinfachten Fall der reibungsfreien Strömung gilt dafür folgende Kontinuitätsgleichung:

$$A_1 \cdot v_1 = A_2 \cdot v_2 \quad \text{bzw.} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{A_2}{A_1} \quad \text{im kreisförmigen Rohr gilt:} \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{d_2^2}{d_1^2} \quad (8)$$

A_1 = Querschnittsfläche des Ausgangsrohres

A_2 = Querschnittsfläche des verjüngten Rohres

d_1 = Durchmesser des Ausgangsrohres

d_2 = Durchmesser des verjüngten Rohres

v_1 = Strömungsgeschwindigkeit im Ausgangsrohr

v_2 = Strömungsgeschwindigkeit im verjüngten Rohr

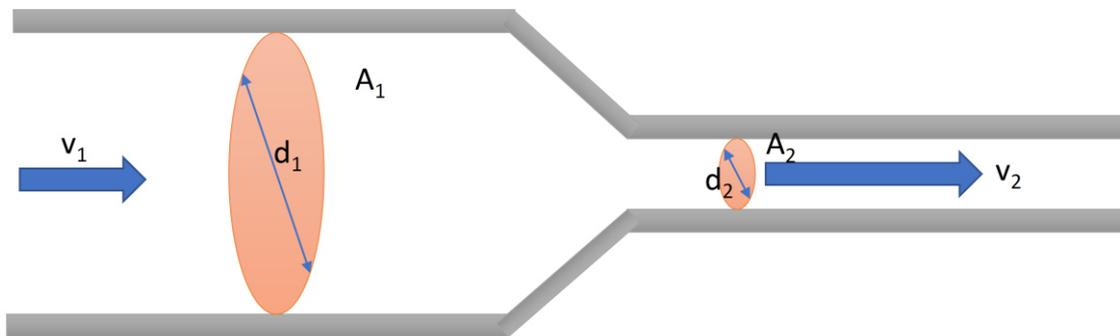


Abbildung 36: Strömungsverhältnis in sich verjüngenden kreisförmigen Rohren.

Bei Verringerung der Querschnittsfläche von A_1 nach A_2 erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit des Mediums im gleichen Verhältnis von v_1 auf v_2 . Das bedeutet, dass in der Mischkammer am Ende der sich verjüngenden Kapillare die höchste Strömungsgeschwindigkeit vorliegt. Bei realen Flüssigkeiten tritt Reibung in zwei Arten beim Strömen auf. Erstens gleiten Flüssigkeitsschichten mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten aneinander vorbei. Das wird innere Reibung genannt. Zweitens strömt die Flüssigkeit an der Gefäßwand entlang, dort entsteht eine Rohrwandreibung. Für turbulente Strömungen und glatte Oberflächen an der Rohrrinnenwand gilt das Widerstandsgesetz für Rohrströmungen¹⁴³:

$$u_m^+ = \frac{1}{\kappa} \ln Re_\tau + C^+ - 3,04 \quad (9)$$

u_m^+ = die über dem Rohrquerschnitt gemittelte Geschwindigkeit

κ = Karmankonstante

Re_τ = Reynoldszahl mit u_τ gebildet

C^+ = universelle Konstante der turbulenten Wandschicht

Das bedeutet, dass die mittlere Geschwindigkeit der Strömung im Rohr für turbulente Strömungen von der Reynoldszahl Re_τ abhängt.

3.8 Mischung in der Flüssigphase

Der CDLC-Prozess ist ein Prozess, bei dem die Mischung der Komponenten in der flüssigen Phase passiert. Ein ähnlicher Prozess zur Herstellung eines NR/CB-Masterbatches über einen Mischungsprozess in der flüssigen Phase aus Füllstoff-slurry und NR-Latex wurde von Meng-Jiao¹⁴⁴ beschrieben. Dabei wird Carbon Black in Wasser suspendiert und der erhaltene Füllstoff-slurry anschließend mit NR-Latex koaguliert. Nach Entwässerung und Trocknung wird der NR/CB-Masterbatch erhalten.

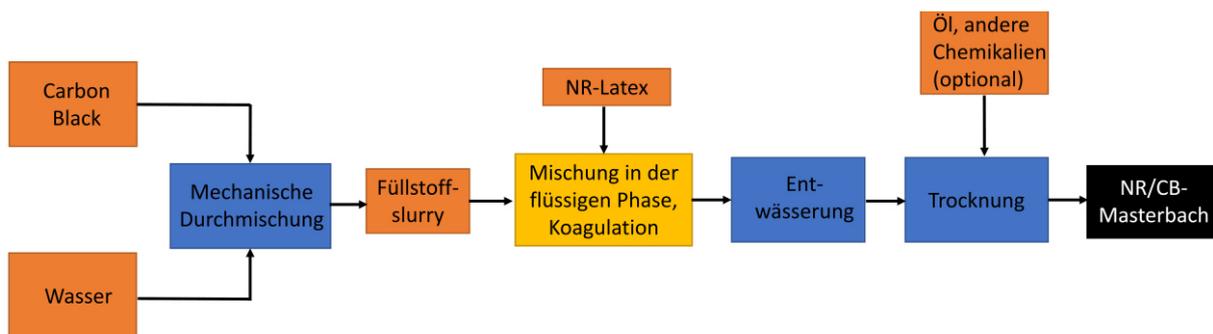


Abbildung 37: Prozess zur Herstellung eines NR/CB-Masterbatches über einen Füllstoff-slurry. Graphik nach Shaw¹⁴⁵.

Der Mischprozess in der Flüssigphase hat den Vorteil, dass Strukturen, die im Lösungsmittel quellen im aufgeweiteten Zustand koaguliert werden und eine bessere Dispersion des Füllstoffs in der Matrix erreicht werden kann. Es ist jedoch ein aufwändiges Trocknungsverfahren notwendig. Demgegenüber hat der Standardprozess des Einarbeitens des Füllstoffs in der Trockenphase auf der Walze oder im Extruder den Vorteil, dass der entstandenen Mischung kein Lösungsmittel entzogen werden muss.

Bei der Mischung von Latex mit der Suspension von Schichtsilikat in Wasser liegen neben der flüssigen Phase Wasser auch Latexpartikel sowie deren gelöste Detergenzien und vereinzelt Schichtsilikatplättchen vor. Bei der Zugabe von Koagulationsmittel, die in einem Lösungsmittel gelöst sind kommt es zu einer Mischung der flüssigen Phasen. Ist das Lösungsmittel des Fällmittels Wasser so ist vollständige Mischbarkeit gegeben. Ist das Lösungsmittel etwas anderes, z.B. Ethanol, kann ein Mischungsdiagramm die Vereinigung der flüssigen Phasen beschreiben.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Reaktorentwicklung

Es wurde ein Reaktor entwickelt und konzipiert, der ohne Stufenform auskommt und eine Dehnströmung erzeugt (siehe Abbildung 38 rechts). Ausgehend vom Reaktor 750 ml, der mit stufenförmiger Verjüngung und t-förmigem Zulaufstück ausgestattet ist, wurde ein neuer Reaktor 4000 ml entwickelt, der eine kontinuierliche Verjüngung besitzt und ein sternförmiges Zulaufstück enthält. Unter Druck wird dabei das suspendierte Medium durch eine Kapillare mit kontinuierlicher Verjüngung gepresst. Dieser Reaktor hat eine sternförmige Zulaufgeometrie des Fällmittels und ist einfach zu handhaben und zu reinigen, da er ohne den Einsatz von Werkzeug geöffnet und in seine Einzelteile zerlegt werden kann. Er besitzt mit 4000 ml Reaktorvolumen ein mehr als fünfmal so hohes Ausgangsvolumen als der ursprüngliche Prototyp-Reaktor mit 750 ml. Im Gegensatz zum Ursprungsreaktor, der auf Volumenstromwerte von ~ 30 ml/s erst bei ≥ 6 Bar erreicht, kommt dieses Reaktorsystem auf solche Werte schon bei 4 Bar.

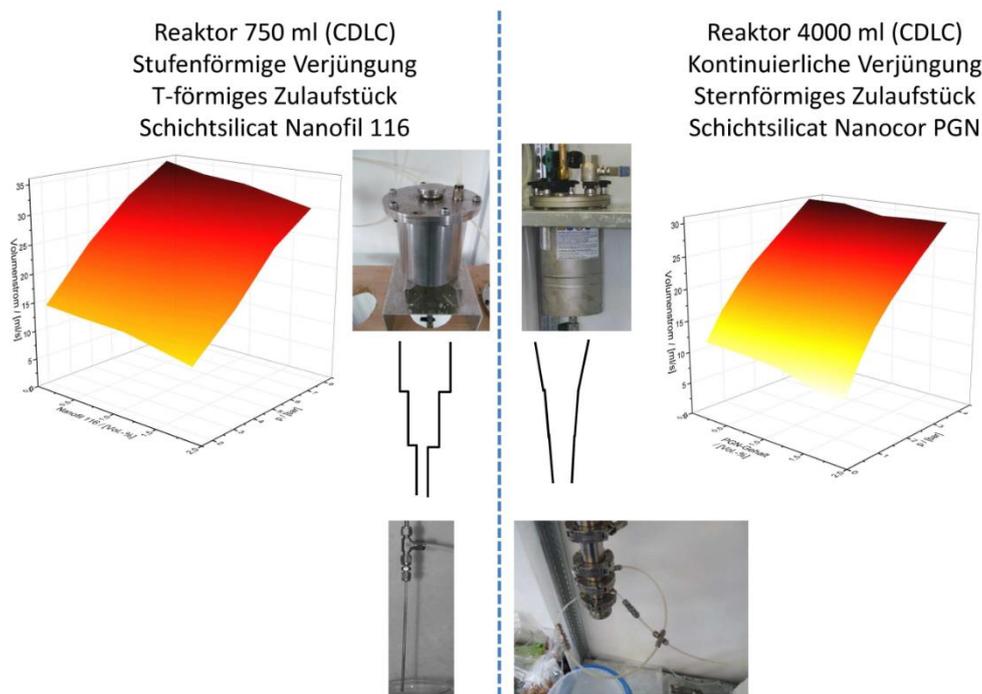


Abbildung 38: Vergleich der Strömungseigenschaften des CDLC-Reaktors 750 ml (links) und des weiterentwickelten CDLC-Reaktors 4000 ml (rechts). Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Druck und dem Feststoffgehalt an Montmorillonit.

Für eine genauere Beschreibung der verwendeten Reaktoren siehe im experimentellen Anhang.

4.2 Eigenschaften der Ausgangsstoffe

4.2.1. Auswahl und Charakterisierung der Montmorillonite

Es werden insgesamt folgende acht Schichtsilikate in die Auswahl einbezogen:

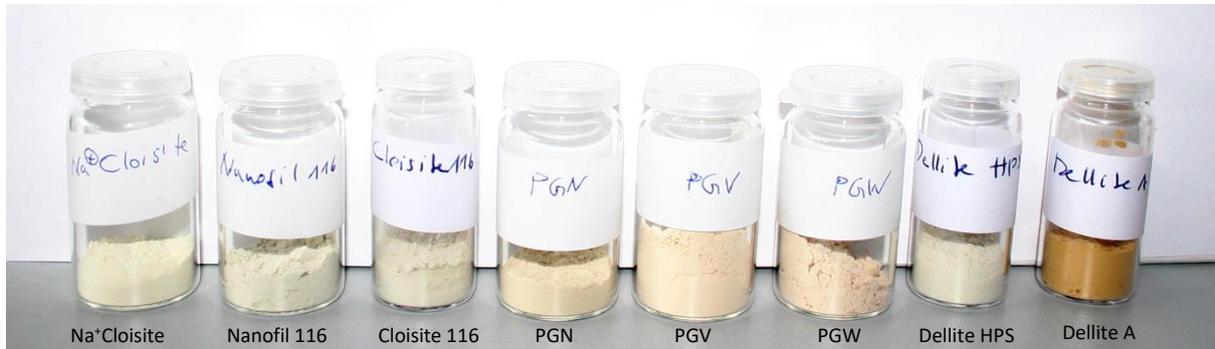


Abbildung 39: Montmorillonit aussehen im Vergleich.

Elementaranalyse mittel ICP-MS (Induktiv gekoppeltem Plasma-Massenspektrometer)

Die Analyse verschiedener Montmorillonite mittel ICP-MS zeigt den Unterschied in der Zusammensetzung dieser Schichtsilikate auf (siehe Tabelle 6). Der Calciumgehalt der Montmorillonite Nanocor PGN und Na⁺Cloisite ist am geringsten. Da Calcium im Gegensatz zu Magnesium nicht in die Schichten eingebaut wird, ist dies ein wichtiges Indiz und kann als Auswahlkriterium für Schichtsilikate für die Verwendung in Nanokompositen dienen. Der Magnesiumgehalt, welcher deutlich höher als der Calciumgehalt ist, ist ebenfalls bei Na⁺Cloisite und Nanocor PGN am geringsten. Der Calciumgehalt von Dellite A, Dellite HPS, Nanofil 116 und Cloisite 116 ist mit $\geq 1,2$ Gew.-% deutlich erhöht. Der hohe Calciumgehalt kommt aus dem Herstellungsprozess der Montmorillonite.

Der in manchen Lagerstätten vorhandenen Calcium-Montmorillonite werden durch eine Ionenaustauschreaktion in Natrium-Montmorillonite umgewandelt. Dabei werden die zwischen den Schichten vorhandenen Calcium-Ionen gegen Natrium-Ionen ausgetauscht^{19,146}:



Besonders der hohe Eisengehalt bei Dellite A ist auffallend. Dies zeigt sich auch in der rötlicheren Farbe des Pulvers in Abbildung 39. Das bedeutet: Entweder ist Eisen anstelle von Aluminium mit im Schichtsilikatgerüst in den Oktaederlücken der Mittelschicht eingebaut oder es liegen zusätzlich lösliche Eisenionen zwischen den Schichten vor. Zur erfolgreichen Verwendung dieses Schichtsilikates musste erst getestet werden ob das Schichtsilikat von Eisenionen befreit werden muss, da sie die Alterungsstabilität eines Kautschuks negativ beeinflussen könnten. Es wurde mittels Quellung und Untersuchung des Quellwassers herausgefunden, dass Eisenionen nicht aus dem Silikat diffundieren. Das ist ein Indiz dafür, dass Eisen anstelle von Aluminium im Schichtsilikatgerüst in der Mittelschicht

4. Ergebnisse und Diskussion

eingebaut vorliegt und nicht lösliche Eisenionen zwischen den Schichten vorliegen oder zumindest sehr fest gebunden sind. Für die Verwendung in Kautschuken wurde Dellite A aufgrund des hohen Eisengehalts aussortiert. So ist gewährleistet, dass die Altersstabilität des Gummis dadurch nicht negativ beeinflusst wird. Die Lithiumgehalte sind vergleichsweise gering und im Verhältnis zu den anderen Ionen nicht signifikant. Der Kaliumgehalt ist von geringer Bedeutung da einwertige Ionen zwischen den Schichten vorliegen und im Endprodukt nicht stören. Auffällig ist der hohe Anteil an Kalium bei Nanocor PGW. Der Natriumgehalt ist bei Nanofil 116, Cloisite 116, Na⁺Cloisite, Nanocor PGN und Nanocor PGV mit $\geq 3,3$ Gew.-% am höchsten. Die löslichen einwertigen Alkalikationen zwischen den Schichten sind eine Voraussetzung für gute Quellbarkeit des Montmorillonits. Der Aluminiumgehalt ist von untergeordneter Bedeutung da kein Aluminium zwischen den Schichten vorliegt. Vielmehr ist das Aluminium in den Schichten gebunden. Insgesamt zeigen die Schichtsilikate Nanocor PGN und Na⁺Cloisite den geringsten Erdalkalimetallgehalt aller acht untersuchten Schichtsilikate. Diese beiden Schichtsilikate erscheinen am geeignetsten zur Verwendung als Nanofüllstoffmaterial.

Tabelle 6: Elementaranalyse mittels ICP-MS.

	Nanofil 116 / [Gew.-%]	Nanocor PGN / [Gew.-%]	Cloisite 116 / [Gew.-%]	Na⁺Cloisite / [Gew.-%]
Calcium	1,3 ± 0,1	0,15 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,44 ± 0,1
Magnesium	3,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Eisen	3,9 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,2 ± 0,1
Kalium	3,0 ± 0,1	1,9 ± 0,1	4,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1
Lithium	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Natrium	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1	4,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1
Aluminium	7,00 ± 0,01	10,80 ± 0,01	6,20 ± 0,01	8,60 ± 0,01

	Nanocor PGV / [Gew.-%]	Nanocor PGW / [Gew.-%]	Dellite A / [Gew.- %]	Dellite HPS / [Gew.-%]
Calcium	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,8 ± 0,1
Magnesium	2,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,8 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Eisen	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	8,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1
Kalium	1,3 ± 0,1	5,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	1,4 ± 0,1
Lithium	0,16 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01
Natrium	3,9 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,4 ± 0,1
Aluminium	8,40 ± 0,01	11,00 ± 0,01	7,70 ± 0,01	9,30 ± 0,01

Infrarotspektroskopie von Schichtsilikatpulvern (IR)

4. Ergebnisse und Diskussion

Die IR-Spektroskopie der acht verschiedenen Montmorillonite sind in Abbildung 40 dargestellt.

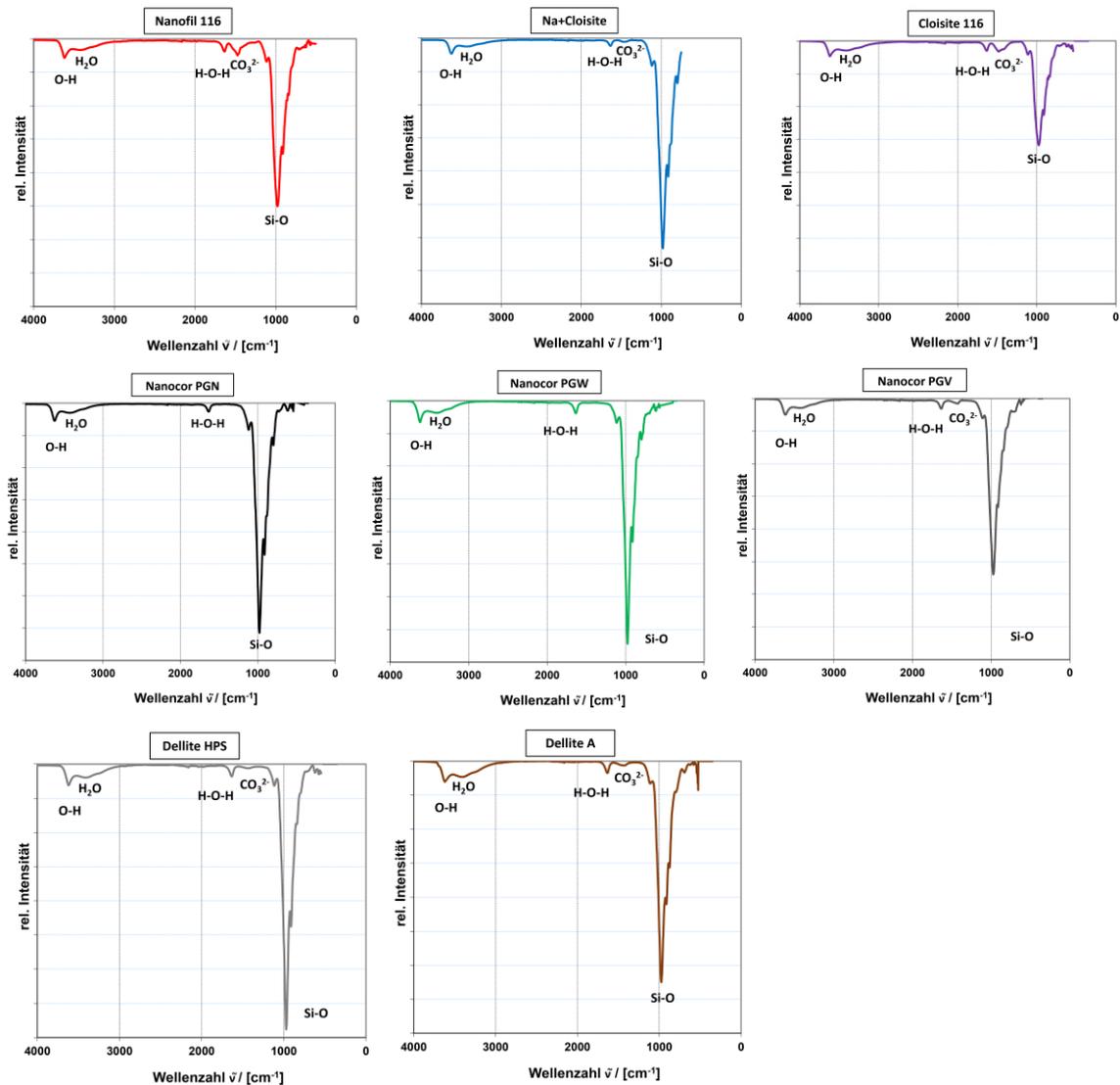


Abbildung 40: Infrarotspektren von Montmorilloniten.

Es ergeben sich bezüglich der Schwingungsbanden sehr ähnliche Spektren. Die in allen Spektren sehr große Bande bei der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ von ca. 1000 cm^{-1} ist der Si-O Streckschwingung zuzuordnen. Die Wasser-Absorptionsbanden bei 3450 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} sind für Schichtsilikate typisch¹⁴⁷ und liegen im normalen Bereich. Dies zeigt, dass zwischen Wasser zwischen den Schichten oder auf der äußeren Oberfläche benetzt vorliegt. Die Bande bei 3624 cm^{-1} ist eine Hydroxyl-Streckschwingung. Sie stammt von den OH^- -Gruppen welche auf der äußeren Oberfläche der Montmorillonite vorliegen und deren Ladung durch die Anwesenheit von Kationen ausgeglichen werden muss. Der größte Unterschied zwischen den Spektren ist die Bande bei $1450 - 1500 \text{ cm}^{-1}$. Sie stammt von den Valenzschwingungen des Carbonations (CO_3^{2-}). Es zeigt sich, dass Nanofil 116 und Cloisite 116 sehr viel Carbonat enthalten (siehe Abbildung 41). Diese zwei Schichtsilikate stammen aus einer Fundstätte in Bayern und sind sich in mehreren Eigenschaften sehr ähnlich. Na^+ Cloisite, Nanocor PGV,

4. Ergebnisse und Diskussion

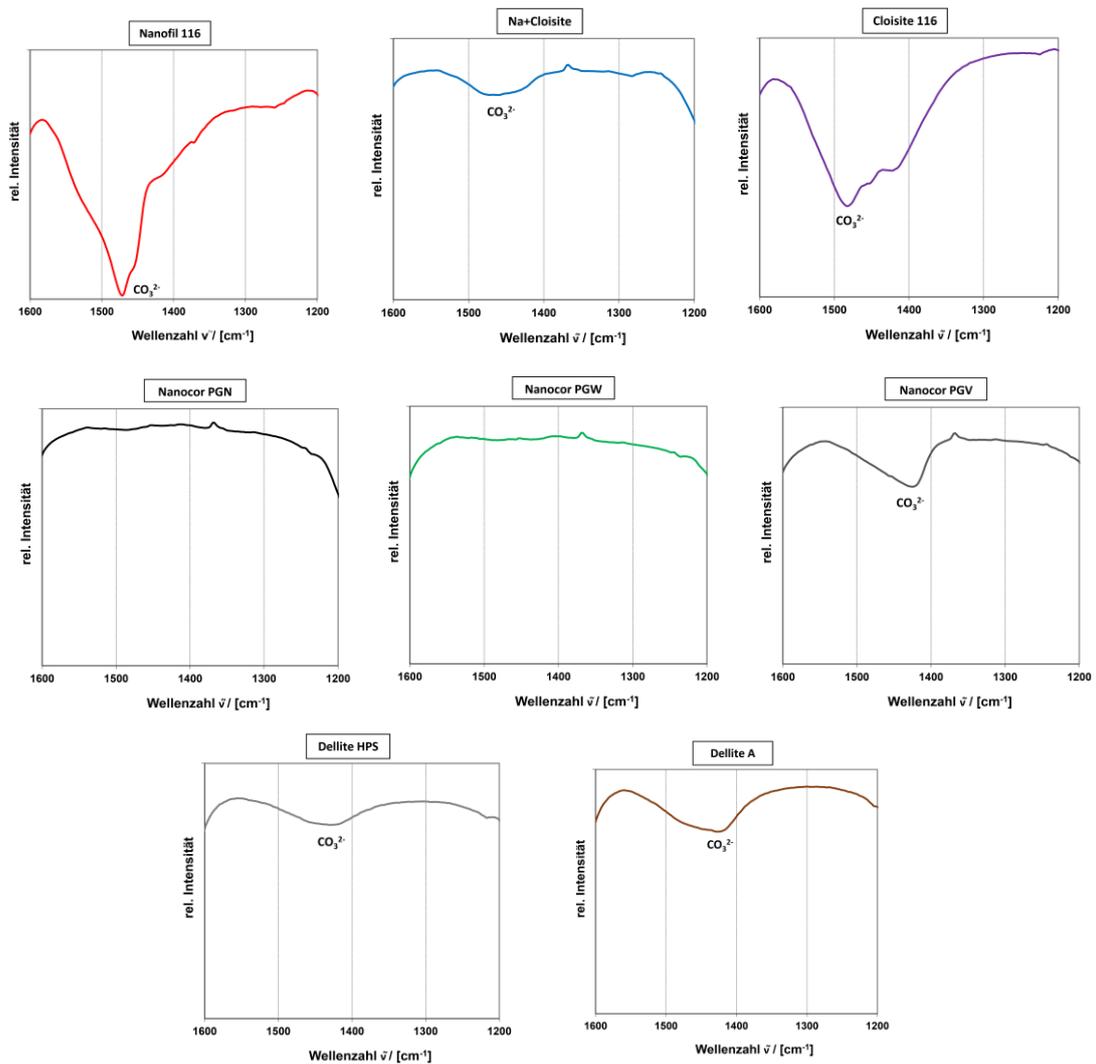


Abbildung 41: Ausschnitt und Vergrößerung der IR-Spektren bei 1200 – 1600 cm^{-1} .

Dellite A und Dellite HPS enthalten sehr viel geringere Anteile an Carbonat. Keinen messbaren Anteil an Carbonat enthalten die Schichtsilikate Nanocor PGN und Nanocor PGW. Dieser Unterschied ist in der Herstellung des Montmorillonits begründet.

Brookfield-Viskosität von Montmorillonit-Suspensionen

Um ein Maß für die Fluidität der Montmorillonit-Suspensionen und den maximalen Füllstoffgehalt dieser Suspensionen zu erhalten wurde deren Brookfield-Viskosität untersucht. Dazu wurden die Montmorillonite mit Wasser aufgeschlämmt und bei drei bis vier unterschiedlichen Konzentrationen vermessen (0,5 Vol.-%, 1,0 Vol.-%, 1,5 Vol.-% und bei einigen zusätzlich 1,8 Vol.-%). Es zeigte sich, dass fast alle verwendeten Montmorillonite bei einer Konzentration von $\geq 2,5$ Vol.-% zur Gelbildung neigten und ab dieser Konzentration für die Verwendung in einer Latexsuspension unbrauchbar sind. Die in

4. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 42 dargestellte Brookfield-Viskosität von Montmorillonit-Suspensionen zeigt für alle Montmorillonite exponentielle Anstiege der Brookfield-Viskosität mit zunehmendem Gehalt an MMT.

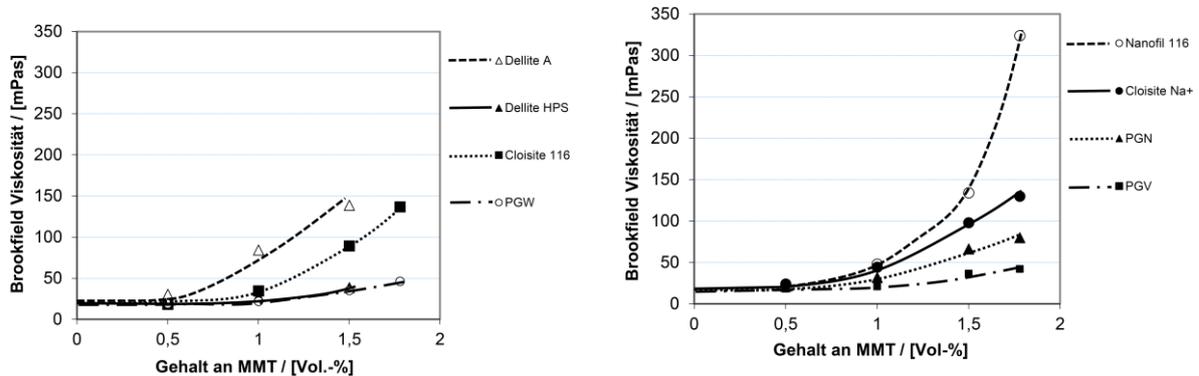


Abbildung 42: Brookfield-Viskosität von Montmorillonit-Suspensionen in Wasser.

Die Montmorillonite unterscheiden sich deutlich in der Höhe dieses Anstiegs. Während bei 0,5 Vol.-% sich die Viskosität der acht untersuchten Montmorillonit-suspensionen kaum unterscheidet, findet im Bereich zwischen 0,5 - 1,0 Vol.-% eine Auffächerung statt. In diesem Konzentrationsbereich steigt die Brookfield-Viskosität der Montmorillonite Na⁺Cloisite, Cloisite 116, Nanofil 116 und Dellite A stärker an, als die der anderen Montmorillonite. Bei höheren Konzentrationen an Montmorillonit von 1,5 Vol.-% und 1,8 Vol.-% verstärkt sich dieser Effekt noch weiter. Die Montmorillonite lassen sich dabei in folgender Reihenfolge nach steigender Viskosität bei hohen Konzentrationen ordnen:

$$\text{PGV} \approx \text{PGW} \approx \text{Dellite HPS} < \text{PGN} < \text{Cloisite 116} \approx \text{Na}^+\text{Cloisite} < \text{Dellite A} \approx \text{Nanofil 116} \quad (11)$$

Geringe Viskosität

bei hohen Konzentrationen

Hohe Viskosität

bei hohen Konzentrationen

Es ist auffällig, dass besonders die Montmorillonite mit hohem Eisengehalt Dellite A und Nanofil 116, welches zusätzlich einen hohen Carbonatgehalt enthält, am stärksten in der Viskosität zunehmen. Der Carbonatgehalt und der Gehalt an Erdalkalimetallionen konnte nicht eindeutig dem Viskositätsanstieg der Suspension zugeordnet werden. Der dramatische Anstieg der Brookfield-Viskosität bei Nanofil 116 und den anderen Montmorilloniten ist auf die Bildung eines Netzwerks der Schichtsilikatplättchen in der Suspension zurückzuführen. Die Quellfähigkeit von Schichtsilikaten und im Besonderen von Montmorillonit wird in der Literatur mit der Substitution der oktaedrischen Aluminiumatome in den Sandwich-Schichten durch Eisen- und Magnesiumatome in Zusammenhang gebracht¹⁴⁸. Je weniger Aluminiumatome in den Schichten vorhanden sind, und je mehr Eisen- und Magnesiumatome in den Schichten die fehlenden Aluminiumatome ersetzen, desto weniger quellfähig ist ein Montmorillonit in Wasser¹⁴⁸. Die Montmorillonite Nanocor PGN, Nanocor PGW, Dellite HPS, Na⁺Cloisite und Nanocor PGV enthalten geringe Anteile an Calcium, Magnesium, Eisen und zugleich einen hohen Anteil an

4. Ergebnisse und Diskussion

Aluminium (siehe Tabelle 6). Diese Montmorillonite zeigen bis auf Na⁺Cloisite sehr gute Quellbarkeit bei geringem Anstieg der Viskosität in wässrigen Suspensionen (siehe Abbildung 38). Die Montmorillonite Dellite A, Cloisite 116 und Nanofil 116 welche einen geringen Anteil von Aluminium und damit einen hohen Anteil an substituierenden Magnesium- und Eisenatomen enthalten (siehe Tabelle 7) zeigen schlechtere Quellbarkeit mit mittlerem bis sehr hohem Anstieg der Brookfield-Viskosität bei hohen Konzentrationen (siehe Abbildung 38). Nanofil 116 ist aufgrund seines geringen Anteils an Aluminium und seines hohen Anteils an Eisen, Magnesium, Calcium und seines hohen Carbonatgehalts und der damit verbundenen schlechten Quellbarkeit nicht als Nanofüllstoff in einem Latexverfahren geeignet. Cloisite 116 ist aufgrund seines geringen Anteils an Aluminium und seines hohen Anteils an Magnesium, Calcium und seines hohen Carbonatgehalts nicht als Nanofüllstoff in einem Latexverfahren geeignet. Nanocor PGW besitzt mit einem guten Anteil an Aluminium, einen geringen Eisen- und Calciumanteil und ohne Carbonat eine gute Quellbarkeit. Nanocor PGW enthält einen sehr hohen Kaliumgehalt. Nanocor PGN ist bestens als Nanofüllstoff in einem Latexverfahren geeignet. Es besitzt einen hohen Anteil an Aluminium, einen mittleren Anteil an Eisen, einen geringen Anteil an Erdalkalimetallen und es enthält kein Carbonat. Besonders der geringe Anteil Calcium ist auffällig. Nanocor PGV enthält einen mittleren Anteil an Carbonat und einen etwas erhöhten Anteil an Magnesium. Dellite A ist aufgrund seines geringen Gehaltes an Aluminiumatomen und seines hohen Gehaltes an substituierenden Eisenatomen und der damit verbundenen schlechten Quellbarkeit nicht als Nanofüllstoff für ein Latexverfahren geeignet. Dellite HPS besitzt gute Quellbarkeit, enthält aber einen sehr hohen Anteil an Calcium. Der Sonderfall Na⁺Cloisite enthält ähnlich Nanocor PGN sehr geringe Mengen an Erdalkalimetallkationen.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Gehalt an Aluminium, Eisen, Magnesium, Calcium und Carbonat für die acht untersuchten Montmorillonite. Kritische Gehalte sind rot dargestellt. Niedrige Gehalte sind grün dargestellt.

MMT	Aluminium- gehalt / [Gew.-%]	Eisen- gehalt / [Gew.-%]	Magnesium- gehalt / [Gew.-%]	Calcium- gehalt / [Gew.-%]	Carbonat- gehalt / [Gew.-%]
Nanofil 116	7,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	3,4 ± 0,1	1,2 ± 0,1	Hoch
Cloisite 116	6,2 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,5 ± 0,1	1,9 ± 0,1	Hoch
Nanocor PGW	11,0 ± 0,1	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	0,8 ± 0,1	Kein
Nanocor PGN	10,8 ± 0,1	2,1 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,15 ± 0,1	kein
Nanocor PGV	8,4 ± 0,1	1,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	mittel
Dellite A	7,7 ± 0,1	8,5 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	mittel
Dellite HPS	9,3 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	gering
Na ⁺ Cloisite	8,6 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,44 ± 0,1	gering

Als Kriterium für die Auswahl eines Montmorillonits für die Verwendung im Latexverfahren lässt sich festhalten: Der Montmorillonit soll gut in Wasser quellbar sein und daher möglichst geringe Anteile an Eisen, Magnesium und Calcium enthalten. Gleichzeitig soll der Anteil an oktaedrisch koordiniertem Aluminium in den Schichten möglichst hoch sein und der Anteil an Carbonat möglichst niedrig. Damit ergeben sich zwei Montmorillonite, die für das weitere Vorgehen von besonderer Bedeutung sind: Nanocor PGN und Na⁺Cloisite.

Röntgenbeugungsmessungen an Montmorilloniten

Es wurden die Montmorillonite mittels Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) untersucht mit dem Ziel den Schichtabstand der Montmorillonitplättchen zu bestimmen (siehe Tabelle 8 und Abbildung 43). Die Messung der reinen Pulver ergab Unterschiede im Schichtabstand der Silikatplättchen: Nanocor PGV weist gegenüber den anderen Schichtsilikaten einen um ca. 0,2 nm signifikant erhöhten Schichtabstand auf. Dieser erhöhte Schichtabstand geht mit einer erhöhten Menge an Kaliumionen einher. Dieser Befund lässt sich mit in der Literatur zu findenden Ionenradien und Hydratationsradien¹⁴⁹ nur unzureichend erklären. Zhang¹⁵⁰ et al schließen bei Montmorilloniten mit ähnlichem Schichtabstand von ca. 1,50 nm darauf, dass Kationen zwischen die Schichten eingelagert werden. Als Begründung wird herangezogen, dass dieser Schichtabstand selbst gegenüber Organoclay verringert ist (> 1,7 nm) und Montmorillonite mit hohem Calcium- oder Magnesium-Gehalt einen Schichtabstand von 1,52 bis 1,55 nm aufweisen können¹⁵¹.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8: Schichtabstand und 2 θ Winkel von Schichtsilikaten. Der Schichtabstand wird im Spektrum im ersten Peak bei kleinem Winkel gemessen.

MMT	Schichtabstand / [nm]	2 θ – Winkel	Intensität / Counts
Nanofil 116	1,26	6,969	379
Na ⁺ Cloisite	1,23	7,168	383
Cloisite 116	1,26	6,994	782
Nanocor PGN	1,24	7,107	226
Nanocor PGW	1,33	6,643	288
Nanocor PGV	1,51	5,849	413
Dellite A	1,27	6,954	482
Dellite HPS	1,26	7,018	469

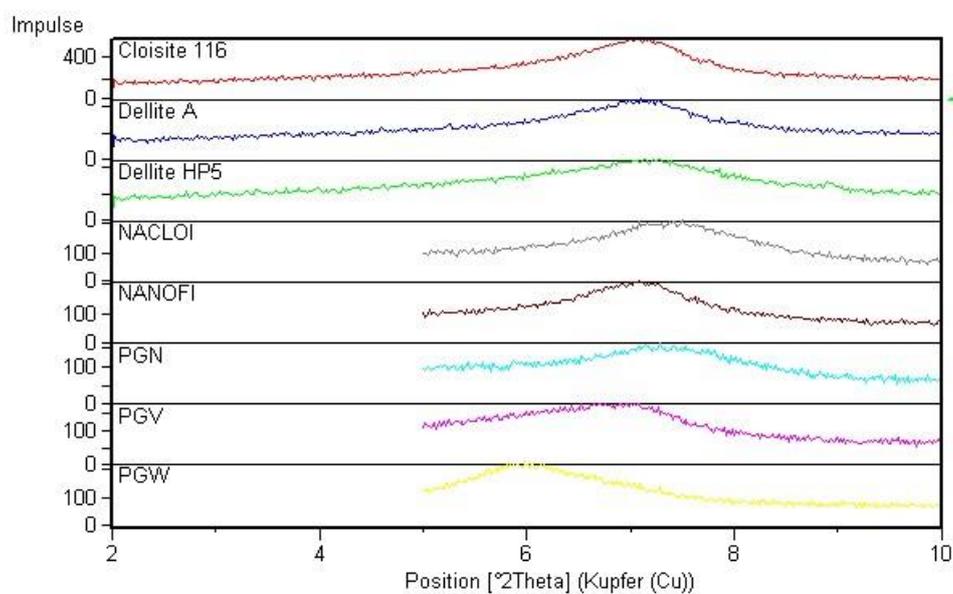
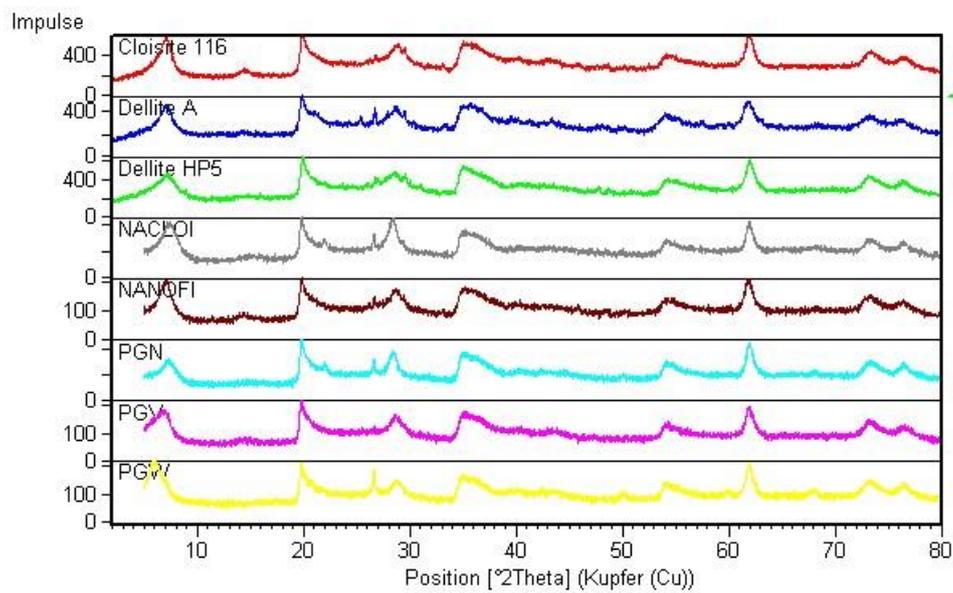


Abbildung 43: Röntgenbeugungsdiffraktogramme von verschiedenen Schichtsilikatpulvern. Oben: gesamtes Spektrum. Unten: Ausschnitt des Bereichs 2-10 °.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Montmorillonite Nanofil 116 und Na⁺Cloisite nachdem sie mit den Koagulationsmitteln Calciumchlorid (CaCl₂) und Schwefelsäure (H₂SO₄) aufgeschlämmt und anschließend getrocknet wurden, ergab folgendes:

Es zeigte sich, dass nach lang andauernder Trocknung (im Ofen bei 50 °C über mehrere Wochen unter Luftatmosphäre) der aufgeschlämmten Pulver ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Schichtsilikaten Nanofil 116 und Na⁺Cloisite vorhanden war (siehe Tabelle 9 und Abbildung 44). Bei Proben von Na⁺Cloisite liegen zwei unterschiedliche Schichtabstände vor. Der erste Schichtabstand entspricht ca. dem Ausgangsschichtabstand, der zweite einem deutlich höheren Schichtabstand von ~1,65 nm. Bei Nanofil 116 ist dies nicht der Fall. Hier wurde nur ein Schichtabstand beobachtet, der in der Größenordnung des Ausgangsschichtabstands oder sogar darunter liegt. Nanofil 116 lässt sich daher durch moderate Trocknung bei Luftatmosphäre wieder zum Ausgangszustand mit dem Schichtabstand 1,26 nm zurückbringen. Bei Na⁺Cloisite dagegen ist dies nicht ohne weiteres machbar. Es bleibt ein erweiterter Schichtabstand von ~1,65 nm bestehen.

Tabelle 9: Schichtabstand und 2 θ Winkel von Proben, welche mittels H₂O, H₂SO₄ und CaCl₂ aufgeschlämmt und anschließend wieder getrocknet wurden im Vergleich zum unaufgeschlämmten Pulver.

MMT / Fällungsmittel	Schichtabstand / [nm]	2 θ – Winkel	Intensität / Counts
Nanofil 116 Pulver/ -	1,26	6,969	379
Nanofil 116 / H ₂ O	1,17	7,504	68
Nanofil 116 / H ₂ SO ₄	1,19	7,239	50
Nanofil 116 / CaCl ₂	1,27	6,974	56
Na ⁺ Cloisite Pulver / -	1,23	7,168	383
Na ⁺ Cloisite / H ₂ O	1,25	7,041	391
	1,68	5,252	284
Na ⁺ Cloisite / H ₂ SO ₄	1,28	6,908	205
	1,64	5,385	134
Na ⁺ Cloisite / CaCl ₂	1,32	6,643	281
	1,66	5,319	166

4. Ergebnisse und Diskussion

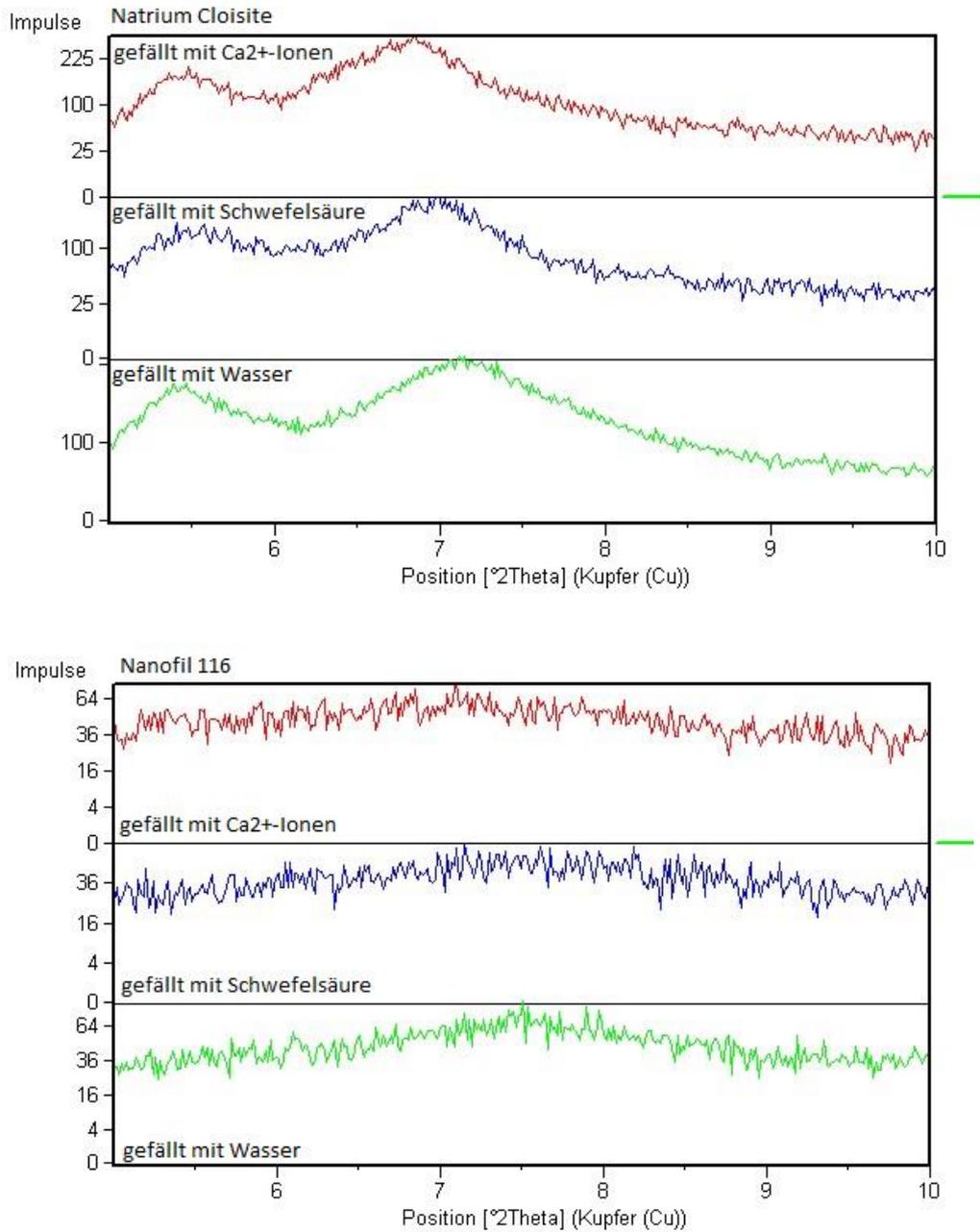


Abbildung 44: Röntgenbeugungsdiagramme von den Montmorilloniten Na⁺Cloisite (oben) und Nanofil 116 (unten). Variiert wurde das Fällungsmittel. Nach Aufschlämzung im Fällungsmittel (Wasser, Schwefelsäure oder Calciumchloridlösung) wurden sie anschließend im Ofen bei Luftatmosphäre getrocknet.

Dynamische Lichtstreuung an Montmorilloniten

Es wurden verdünnte Montmorillonit-Suspensionen mittels dynamischer Lichtstreuung in Abhängigkeit vom pH-Wert vermessen. Da die Montmorillonite anders als Latices nicht in sphärischer Form vorliegen kann keine eindeutige Zuordnung der Messdaten zu einer Plättchengröße erfolgen. Es existiert offensichtlich noch keine Theorie zur Auswertung plättchenartiger Systeme. Doch werden „Ellipsoide“ rotierender Plättchen im zeitlichen Mittel gemessen. Die Reaggregation der Plättchen bei

4. Ergebnisse und Diskussion

entsprechendem pH-Wert ist deutlich zu erkennen. Die Messdaten zeigen einen leichten Unterschied zwischen den Montmorilloniten Na⁺Cloisite, Nanocor PGN und Dellite HPS (siehe Abbildung 45).

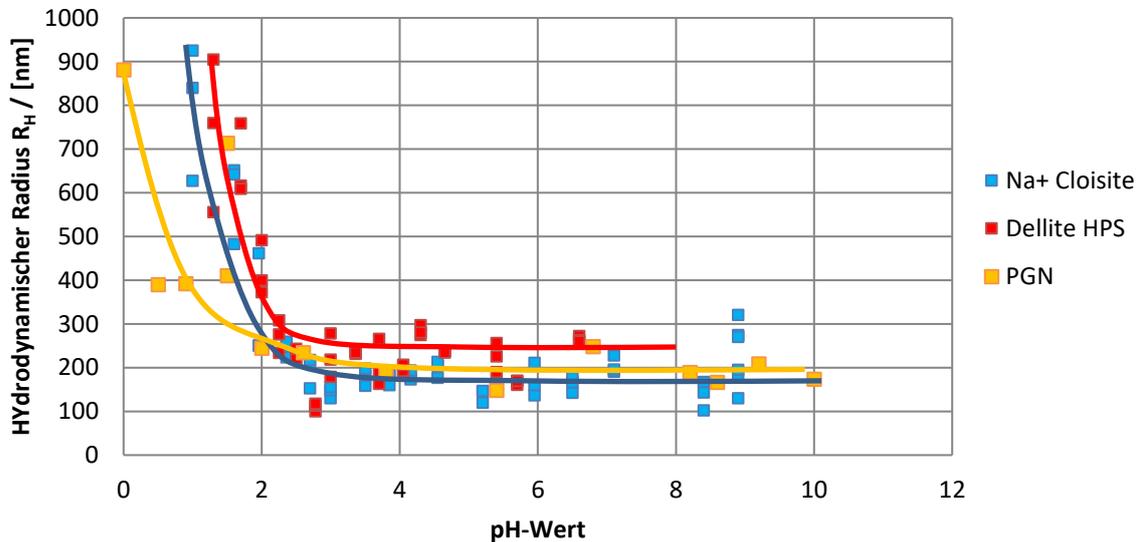


Abbildung 45: Messung des hydrodynamischen Radius der MMT-Plättchenellipsoide in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Schichtsilikate Na⁺Cloisite, Dellite HPS und Nanocor PGN.

Die Ellipsoide von Dellite HPS haben einen leicht höheren Wert als die von Na⁺Cloisite. Es ist nicht eindeutig festzustellen, ob dieser Unterschied signifikant ist oder im Rahmen des Fehlerbereichs liegt. Die einsetzende Reaggregation der MMT-Plättchen ab einem pH-Wert kleiner als 3 und der exponentielle Anstieg sind deutlich erkennbar. Die Steigung des hydrodynamischen Radius bei der Reaggregation ist bei allen Montmorilloniten vergleichbar. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Geschwindigkeit der Reaggregation bei den untersuchten Schichtsilikaten ähnlich schnell verläuft.

4.2.2. Latices

Verdünnungsreihe von NR-Latex

Es wurde Naturkautschuk-Latex (Centex FA) mit einem Feststoffgehalt von 60 Gew.-% mit Wasser verdünnt und in einer Verdünnungsreihe die Brookefield-Viskosität aufgenommen (siehe Abbildung 46). Die Ergebnisse zeigen, dass ab einer Verdünnung von 2 Teilen Wasser und einem Teil Latex nur noch eine sehr geringe Änderung der Viskosität stattfindet. Aus obigen Ergebnissen wurde daher für das weitere Verfahren und die Fällung mit dem CDLC-Verfahren und zur Vergleichbarkeit auch mit den anderen Latices eine Verdünnung des NR-Latex von 3:1 (drei Teile Wasser: ein Teil NR-Latex) gewählt. So war der Feststoffgehalt des NR-Latex mit dem des SBR-Latex (Taktene Buna SE 1502) vergleichbar.

4. Ergebnisse und Diskussion

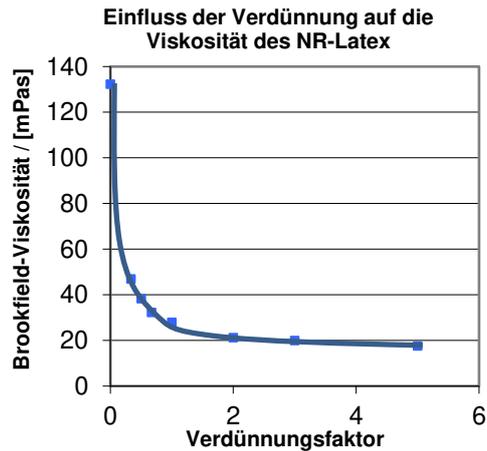


Abbildung 46: Einfluss der Verdünnung des NR-Latex auf die Viskosität des Latex.

Dynamische Lichtstreuung (DLS) an Latices

Es wurde die pH-Abhängigkeit der Koagulation des reinen SBR- und NR-Latex mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert. Sowohl der hydrodynamische Radius als auch das Zeta-Potential wurden aufgenommen (siehe Abbildung 47 und Abbildung 48).

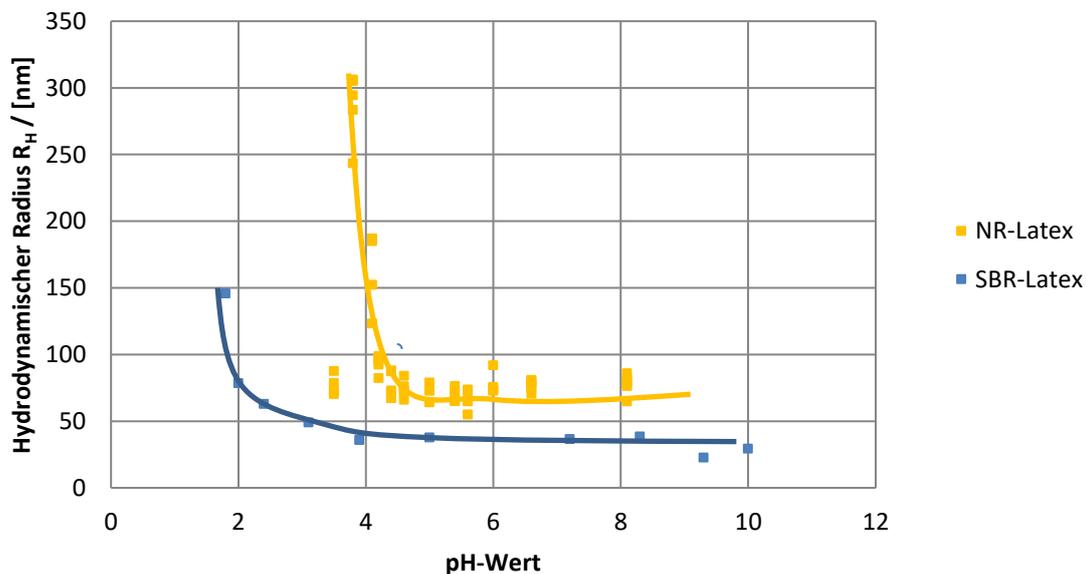


Abbildung 47: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Latices Centex FA (NR-Latex) und Taktene Buna SE 1502 (SBR-Latex).

Zwischen dem NR- und dem SBR-Latex zeigten sich deutliche Unterschiede. Der hydrodynamische Radius des SBR-Latex liegt bei ca. 33 ± 6 nm während der von NR-Latex bei ca. 73 ± 7 nm mehr als doppelt so groß ist. Die Koagulation beginnt bei NR-Latex schon bei einem pH-Wert $> 4,5$ während sie bei SBR-Latex erst bei einem pH-Wert ~ 3 beginnt und wesentlich langsamer einsetzt (siehe Abbildung

4. Ergebnisse und Diskussion

47). Auch die Messung des Zeta-Potentials dieser beiden Latices zeigt ähnliche Ergebnisse (siehe Abbildung 48).

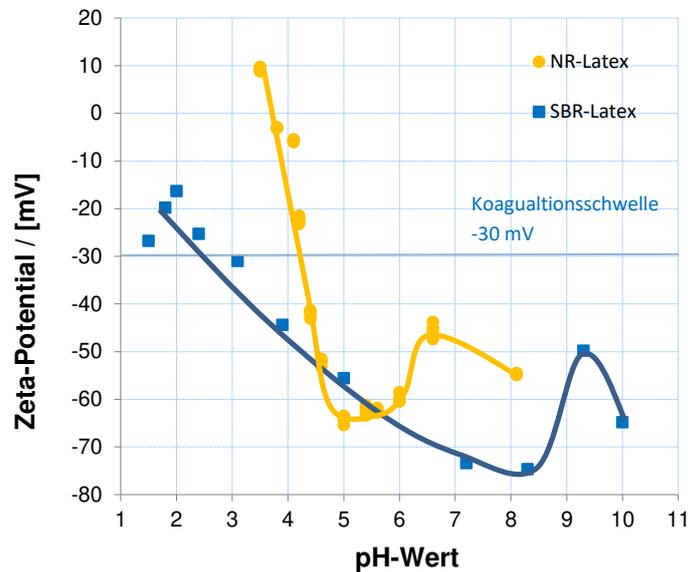


Abbildung 48: Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Latices Centex FA (NR-Latex) und Taktene Buna SE 1502 (SBR-Latex).

Es ist deutlich sichtbar, dass die Schwelle an der die Doppelschicht zusammenbricht (~ -30 mV), bei SBR- und bei NR-Latex bei unterschiedlichen pH-Werten durchlaufen wird. Bei SBR ist er bei $\text{pH} \sim 3$, während er bei NR bei $\text{pH} \sim 4,3$ liegt. Auch die Steigung beider Kurven verläuft sehr unterschiedlich und ist für NR viel steiler, was auch ein Indiz auf eine kinetisch schneller verlaufende Koagulationsreaktion ist.

Daraus ergibt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen dem SBR- und dem NR-Latex: Während NR-Latex beim pH-Wert von ca. 4 ausfällt, fällt SBR-Latex erst beim pH-Wert von ca. 3 aus. Im Vergleich dazu liegt der Reaggregationspunkt der MMT-Suspensionen beim pH-Wert von ca. 3. Das bedeutet, dass der SBR-Latex in etwa bei gleichem pH-Wert koaguliert bei dem auch die Reaggregation des Montmorillonits stattfindet. Im Fall der SBR-Latex / MMT-Mischung ist daher zu erwarten, dass die Konkurrenzreaktion zwischen Latexkoagulation und Silikatplättchen-Reaggregation nicht von der Latexkoagulation gewonnen wird. Das bedeutet, dass es im Falle des SBR-Latex deutlich schwieriger sein sollte homogene, exfolierte Silikatplättchen zu erhalten, da anders als im Falle von NR-Latex der Abstand zwischen dem Koagulationspunkt des Latex und dem Reaggregationspunkt des Schichtsilikats nur sehr gering ist.

Es wurde ein NR-Latex mit dem Fällmittel Magnesiumchlorid gefällt und die Fällung mittels DLS untersucht (siehe Abbildung 49).

4. Ergebnisse und Diskussion

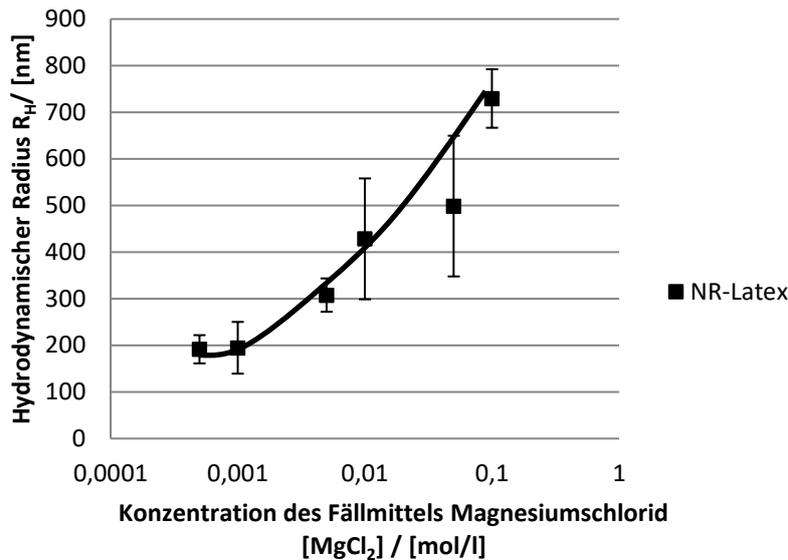


Abbildung 49: Zunahme des hydrodynamischen Radius von NR-Latex bei der Zugabe des Koagulationsmittels MgCl₂.

Für die Fällung mittels MgCl₂ wurde im Falle von NR-Latex folgendes gefunden: Die Zunahme des hydrodynamischen Radius des NR-Latex zeigt, dass schon ab einer Konzentration von 0,005 mol/l der hydrodynamische Radius des NR-Latex signifikant steigt und eine Koagulation stattfindet.

Auswahl des Tensids zur Stabilisierung der Sekundär-Latices

Zur Herstellung von Sekundär-Latices wurden vier Tenside ausgewählt und diese auf Stabilität gegen pH-Wert Erniedrigung geprüft um daraus das Beste dieser Tenside für das CDLC-Verfahren zu verwenden. Ausgewählt wurden je zwei Tenside mit Sulfat bzw. Sulfonatgruppe und zwei mit Carboxylatgruppen. Die Alkylreste dieser Tenside unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Länge und dem Gehalt an Doppelbindungen bzw. eines Arylrings (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: Struktur der eingesetzten Tenside im Vergleich.

Tensid	Funktionelle Gruppe	Alkylrest
Natriumdodecylsulfat (SDS)	-SO ₄ ⁻ Na ⁺	-C ₁₂ H ₂₅
Natriumdodecylsulfonat (SDBS)	-SO ₃ ⁻ Na ⁺	-Aryl-, „C ₁₁ H ₂₄ “
Natriumstearat	-COO ⁻ Na ⁺	-C ₁₇ H ₃₅
Kaliumoleat	-COO ⁻ K ⁺	-C ₁₇ H ₃₃ , cis-Doppelbindung an C9-C10

Es zeigte sich bei den unterschiedlichen Latices ein Unterschied zwischen den Carboxylat- und den Sulfat- bzw. Sulfonatseifen. So stabilisieren Natriumdodecylsulfat (SDS) und Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS) die Latices sehr stark und diese fallen erst bei sehr niedrigen pH-Werten < 1 aus (siehe Abbildung 50). Daher sind sie für das CDLC-Verfahren ungeeignet, da Schichtsilikatsuspensionen schon bei viel höheren pH-Werten zur Aggregation neigen und so nur unzureichend vereinzelte Nanokomposite erhalten werden können. Das Ziel eine möglichst gute Destabilisierung des Latex bei der Zugabe des Koagulationsmittels zu erhalten kann so nicht erreicht

4. Ergebnisse und Diskussion

werden. So kann keine schnelle Koagulation erhalten werden, die vor einer Reaggregation der Silikatplättchen in Lösung bevorzugt ist. Natriumstearat dagegen war am instabilsten gegenüber pH-Wert-Erniedrigung. Dieses Tensid bietet die Chance, dass noch vor der Reaggregation der Silikatplättchen die Koagulation des Latex erfolgt. Daher wurde Natriumstearat zur weiteren Verwendung ausgewählt. Die Trends der Reihenfolge der Fällung in Abhängigkeit der Tensidart sind für alle drei untersuchten Latices identisch: Bei einer Konzentration des Tensids von 0,01 mol/l führen bei höherem pH-Wert Natriumstearat, gefolgt von Kaliumoleat, SDS und SDBS zur Koagulation.

$$\text{Na}^+\text{Stearat} > \text{K}^+\text{Oleat} > \text{SDS} \approx \text{SDBS} \quad (12)$$

pH höher (3,5) pH sehr niedrig (< 1)

Latices bestehend aus Na⁺Stearat koagulieren schon ab einem pH-Wert von 3,5. Wird dagegen die Reaggregation der Schichtsilikate bei pH ≈ 3 angesetzt, so ist deutlich warum nur dieses Tensid für die weitere Verwendung ausgewählt werden konnte. Die hydrodynamischen Radien der erhaltenen Latices unterscheiden sich kaum. Einzig Latices aus SDBS haben einen leicht erhöhten Durchschnittswert.

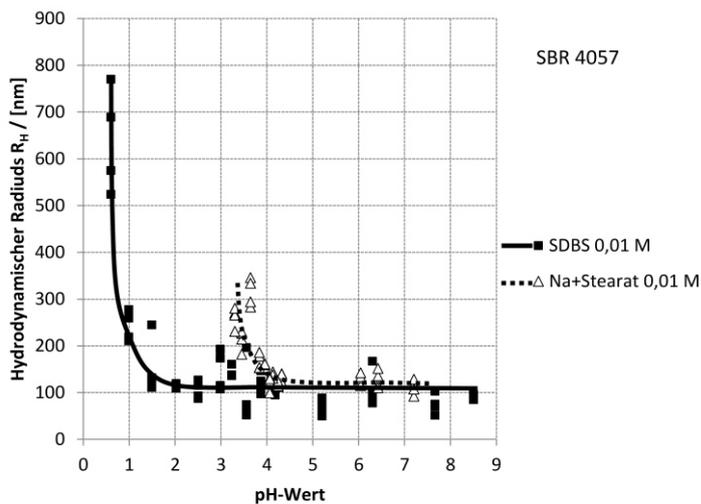


Abbildung 50: Hydrodynamischer Radius des SBR – Latex SBR VSL PBR VP 4057 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der Latex ist wurde unter Verwendung von vier unterschiedlichen Tensiden stabilisiert. Hier sind beispielhaft die Tenside SDBS und Natriumstearat dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.2.3. Latex/MMT-Mischungen

Die Brookfield-Viskosität von Latex/MMT-Mischungen (Cloisite 116 wurde als Modell verwendet) zeigen bei steigendem Schichtsilikatgehalt im ersten Bereich bis zu 4 Vol.-% Feststoffgehalt einen stetigen Anstieg (siehe Abbildung 51).

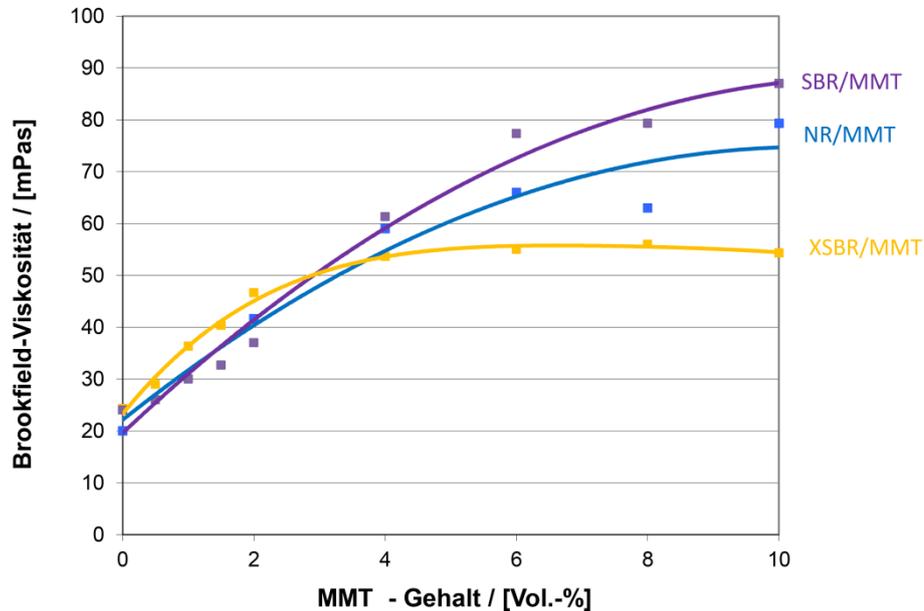


Abbildung 51: Einfluss des Füllstoffgehaltes des Schichtsilikates Cloisite 116 auf die Viskosität der Gesamtmischungen. NR/Cloisite 116 (blau), X-SBR/Cloisite 116 (gelb) und SBR/Cloisite 116 (violett).

Ab 4 Vol.-% Feststoffgehalt flacht die Kurve allmählich ab und geht in ein Plateau über. Diese Abflachung geschieht bei den verschiedenen Latices verschieden schnell. Während X-SBR im Bereich kleiner Füllstoffveränderung die höchste Steigung besitzt, geht die Mischung am schnellsten in ein Plateau über und ist bei hohen Füllstoffgehalten die Mischung mit der geringsten Gesamtviskosität. NR-Mischungen ergeben in dieser Rangfolge das Mittelfeld, während SBR-Mischungen zu Beginn die kleinste Steigung aufweisen aber gegen Ende hin noch die größte Steigung aufweisen. Im Allgemeinen sind die Viskositäten der Latex/Schichtsilikat-Mischungen deutlich geringer als die der reinen Schichtsilikat-Wasser-Suspensionen was durch die Anwesenheit von Emulatoren im Latex zu erklären ist.

In der DLS lässt sich kein Unterschied zwischen purem SBR und der SBR/MMT-Mischung feststellen (siehe Abbildung 52). Daraus folgt, dass die Schichtsilikatsuspension das Latexgleichgewicht nicht stört. Die Zugabe der MMT-Suspension zum Latex führt nicht dazu, dass der pH-Wert der Koagulation des Latex sich verschiebt.

4. Ergebnisse und Diskussion

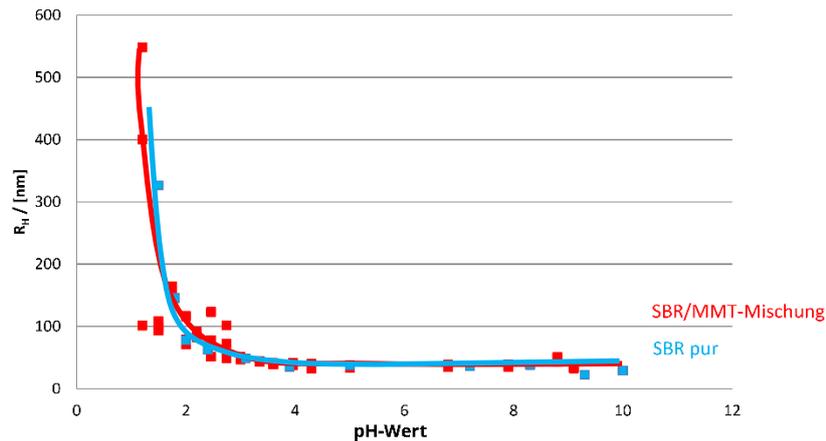


Abbildung 52: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit vom pH-Wert. Vergleich von purem SBR und SBR/MMT – Mischung.

4.2. Nanokomposite aus Naturkautschuk (NR)

4.3.1. Einfluss der Konzentration des Fällmittels

Die RPA-Ergebnisse zeigen (siehe Abbildung 53), dass je kleiner die Konzentration des Fällmittels (Koagulanten) Magnesiumchlorid-hexahydrat ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) desto größer ist die Verstärkung der Nanokomposite im unvernetzten Zustand.

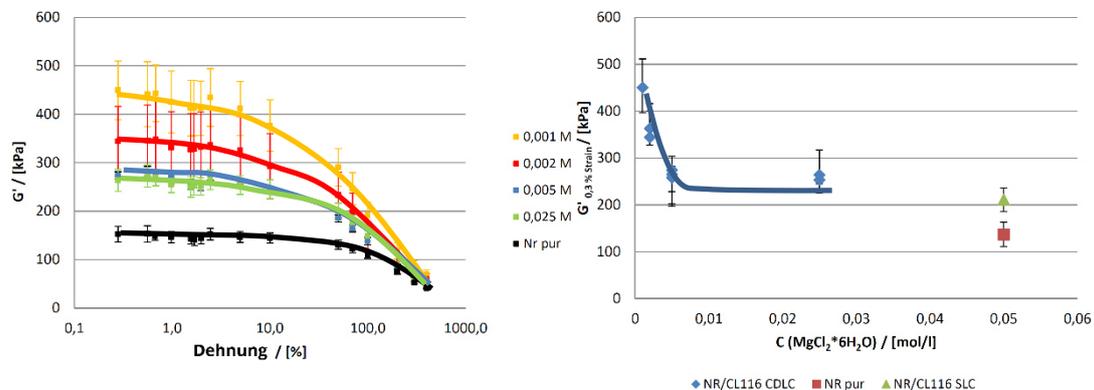


Abbildung 53: Links: RPA-Kurven für NR/Cloisite 116-Nanokomposite. Rechts: Einfluss der Koagulant-Konzentration. Koagulant ist Magnesiumchloridhexahydrat.

Es wurde aber bei der Koagulation sichtbar, dass bei einer Konzentration $\leq 0,002$ M nur ein Teil der Latex/Schichtsilikat-Mischung koagulierte. Aus diesem Grund wurde eine Konzentration von 0,005 M als Kompromiss gewählt, bei der vollständige Koagulation erfolgte. Diese Konzentration ist nicht optimal in Bezug auf die Verstärkung, aber garantiert vollständigen Umsatz.

Die Rheometerkurven zeigen (siehe Abbildung 54) eine Zunahme des Drehmomentes mit zunehmender Konzentration. Gleichzeitig ist eine Zunahme der t_2 - und t_{90} -Zeit erkennbar. Daraus ergibt sich, dass die Konzentration des Koagulanten einen merklichen Einfluss auf die Vulkanisation ausübt und dieser möglichst klein gehalten werden muss. Aus diesem weiteren Grund wurde für die

4. Ergebnisse und Diskussion

Koagulation die geringstmögliche Konzentration des Koagulanten gewählt. Weiter wurde das erhaltene unvernetzte Nanokomposit mehrfach mit demineralisiertem Wasser gewaschen bis der Wert des Waschwassers eine Leitfähigkeit von $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ unterschritt. Ein weiteres Indiz welches aus diesen Ergebnissen gezogen werden kann ist, dass das Fällmittel bei reinen Naturkautschuk ohne Verwendung von Schichtsilikat keinen so merklichen Einfluss auf die Vulkanisation hat, da der Naturkautschuk, welcher hierzu verwendet wurde, ebenso aus dem NR-Latex mit einer Fällmittelkonzentration von $0,05 \text{ mol/l}$ gefällt wurde. Daraus ergibt sich folgende Schlussfolgerung: Das Fällmittel Magnesiumchlorid in Verbindung mit dem Montmorillonit bewirkt eine Verlangsamung der Vulkanisation.

Die Rheometerkurven zeigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Herstellungsverfahren (siehe Abbildung 50). Vor allem die Form der Kurve unterscheidet sich. Es lässt sich jedoch weder in der t_2 - noch in der t_{90} -Zeit oder in $S'_{\text{max}}-S'_{\text{min}}$ ein eindeutiger Trend für alle Montmorillonite ablesen.

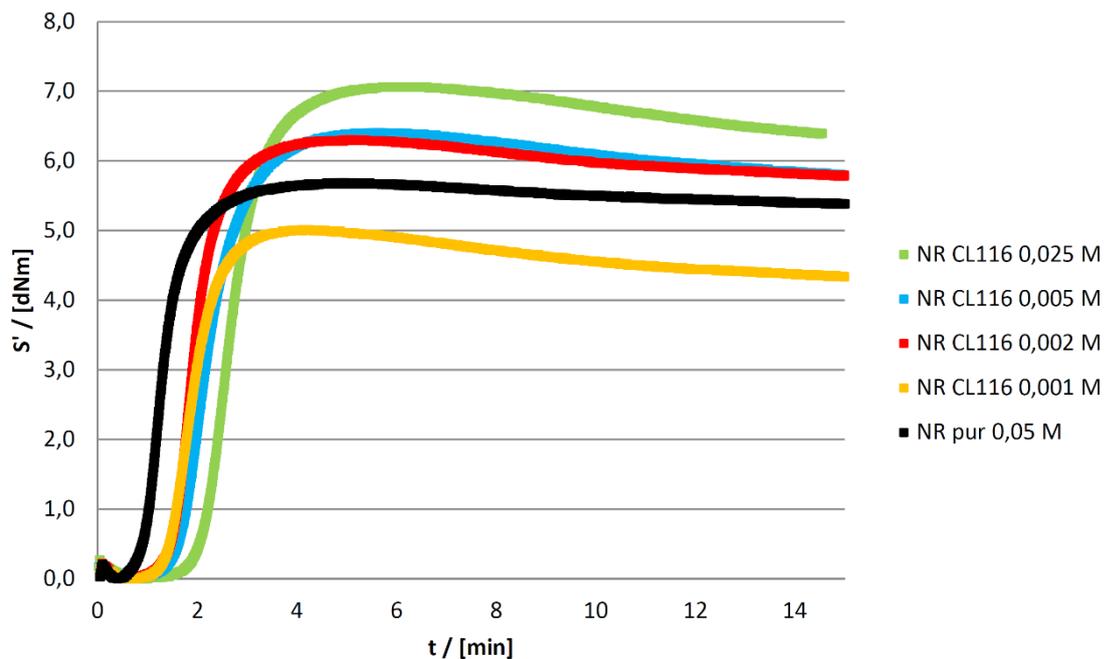


Abbildung 54: Rheometerkurven. Einfluss der Koagulantkonzentration.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.2. Einfluss der Herstellungsmethode

NR / Cloisite 116 - Nanokomposite

Die Auswertung der RPA-Kurven zeigt, dass die mechanische Einmischung von Cloisite 116 keine signifikante Verstärkung gegenüber dem Ausgangskautschuk ohne Einmischung von Schichtsilikat ergibt (siehe Abbildung 55 schwarze und gelbe Kurve). Signifikante Verstärkung ergibt sich für das Statische Latex Compounding (SLC) und das Kontinuierlich Dynamische Latex Compounding (CDLC). Dabei ist nicht signifikant zwischen den einzelnen Fällungsarten CDLC und SLC noch zwischen verschiedenen Fällgeometrien bei der CDLC-Methode (Stern-Endstück und t-Endstück) zu unterscheiden.

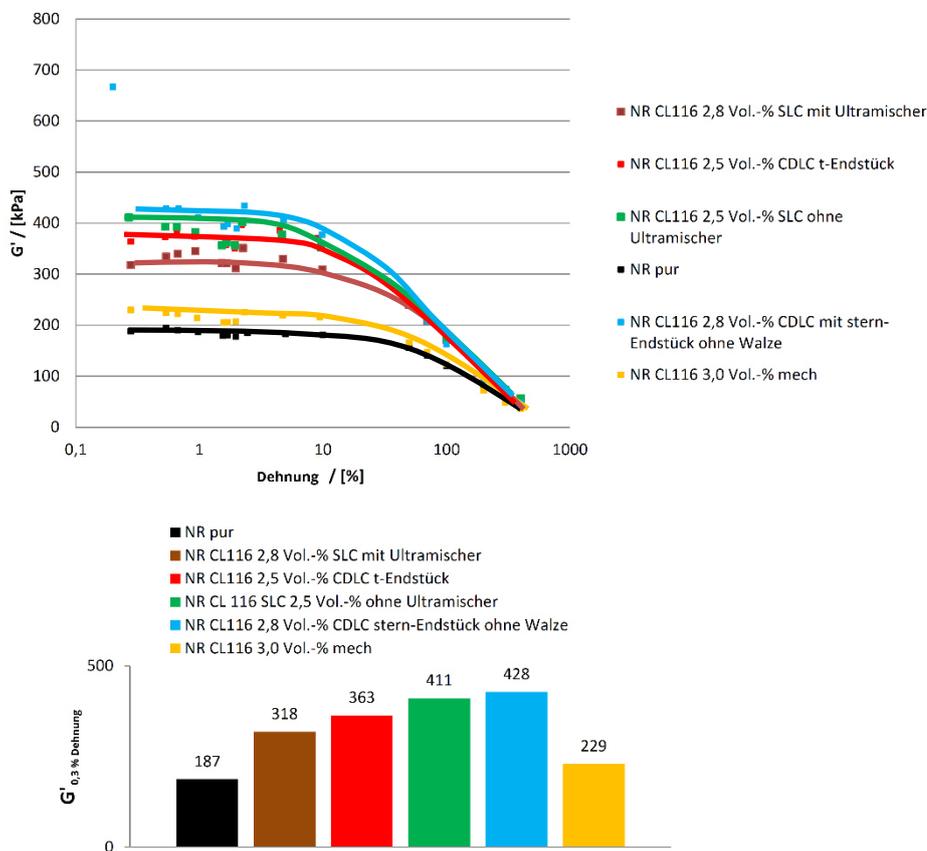


Abbildung 55: RPA-Kurven bei 0,3 % Deformation und Auswertung für NR/Cloisite 116 Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.

Die Rheometerkurven der NR/Cloisite 116 Nanokomposite zeigen für die mechanische Einmischung einen erhöhten $S'_{\max}-S'_{\min}$ -Wert bei ähnlich niedriger t_{90} -Zeit (siehe Abbildung 56 rote und gelbe Kurve). Dies zeigt, dass das im Fällprozess eingesetzte Koagulationsmittel, die Vulkanisation verlangsamt, da alle anderen t_{90} -Zeiten signifikant höher liegen. Hier lässt sich anhand der t_{90} -Zeit zwischen SLC und CDLC differenzieren. SLC zeigt eine erhöhte t_{90} -Zeit und ein niedrigeren $S'_{\max}-S'_{\min}$ -Wert. Dies ist

4. Ergebnisse und Diskussion

vermutlich auf die Koagulationsmittelrückstände zurückzuführen, die bei der Fällung im Material trotz Waschens verblieben sind.

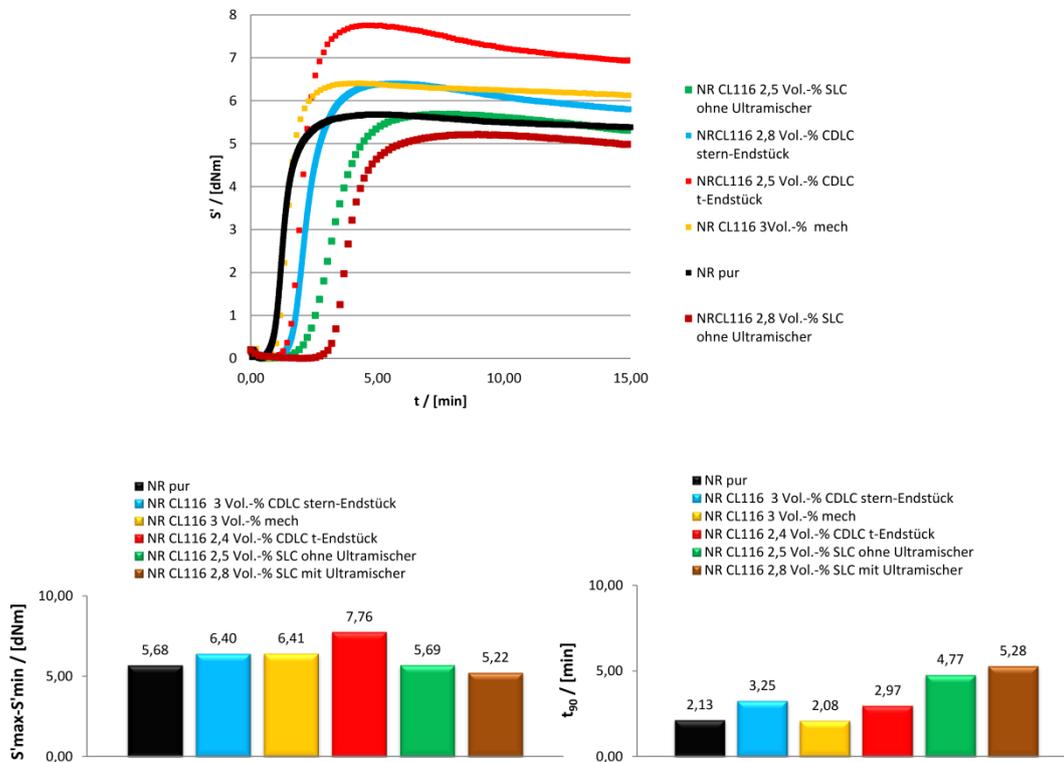


Abbildung 56: Rheometerkurven und deren Auswertung für NR / Cloisite 116 Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.

Die Zug-Dehnungskurven zeigen für alle NR/Cloisite 116 Mischungen eine Verstärkung der Zugfestigkeit und eine Erhöhung der Bruchdehnung gegenüber dem ungefüllten Naturkautschuk (siehe Abbildung 57 - 58). Dabei zeigt das CDLC-Verfahren die signifikanteste Verstärkung. Das SLC-Verfahren zeigt die zweitbeste Verstärkung. Auch das durch mechanische Einmischung erhaltene Komposit zeigt eine Verstärkung gegenüber dem ungefüllten Naturkautschuk. Während sich die verschiedenen Verfahren bei $\sigma_{200\%}$ nicht signifikant unterscheiden sticht hier das durch CDLC-Verfahren mit Stern-Endstück gewonnene Nanokomposit heraus.

4. Ergebnisse und Diskussion

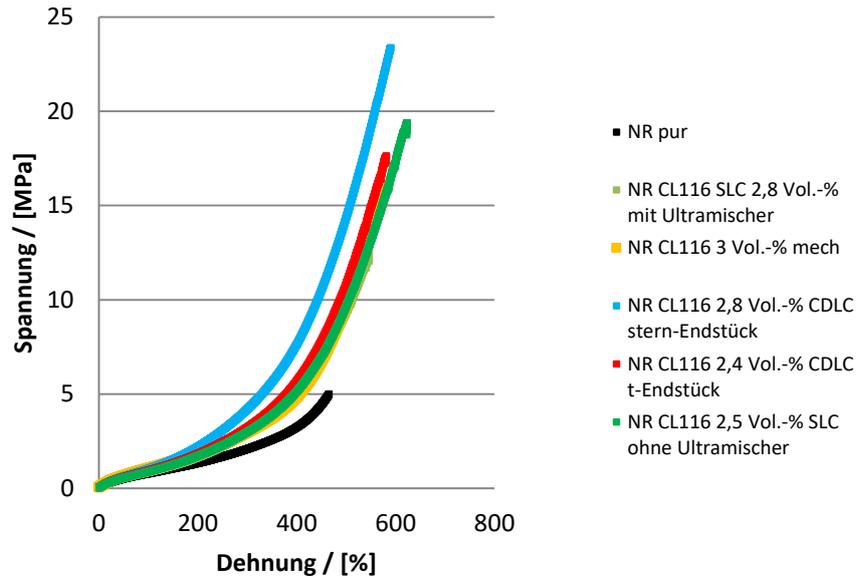


Abbildung 57: Zug-Dehnungskurven von NR/Cloisite 116 – Nanokompositen. Einfluss der Herstellungsmethode.

Auch in der Zugfestigkeit ist dieses Nanokomposit in der Verstärkung besser als diejenigen die durch andere Verfahren gewonnen wurden.

NR / Cloisite 116 - Nanokomposite

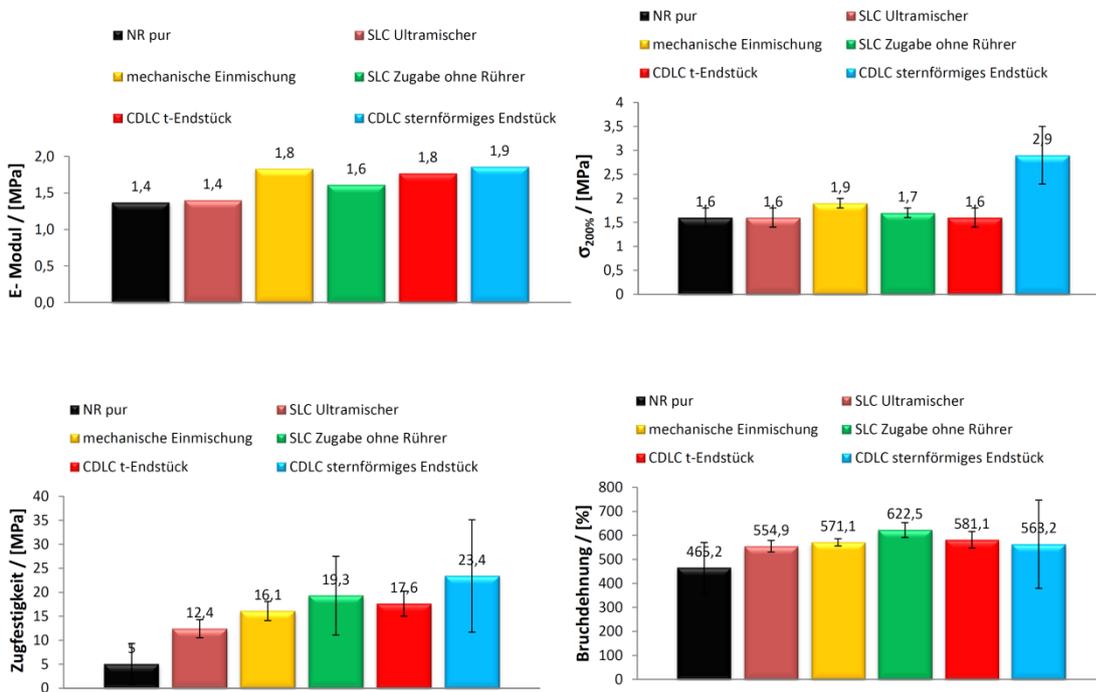


Abbildung 58: Auswertung der Zug-Dehnungskurven für NR/Cloisite 116-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.

4. Ergebnisse und Diskussion

NR / PGN – Nanokomposite

Für NR/PGN-Nanokomposite ergibt sich keine signifikante Verstärkung der RPA-Werte für Proben, welche durch mechanische Einmischung erhalten wurden (siehe Abbildung 59).

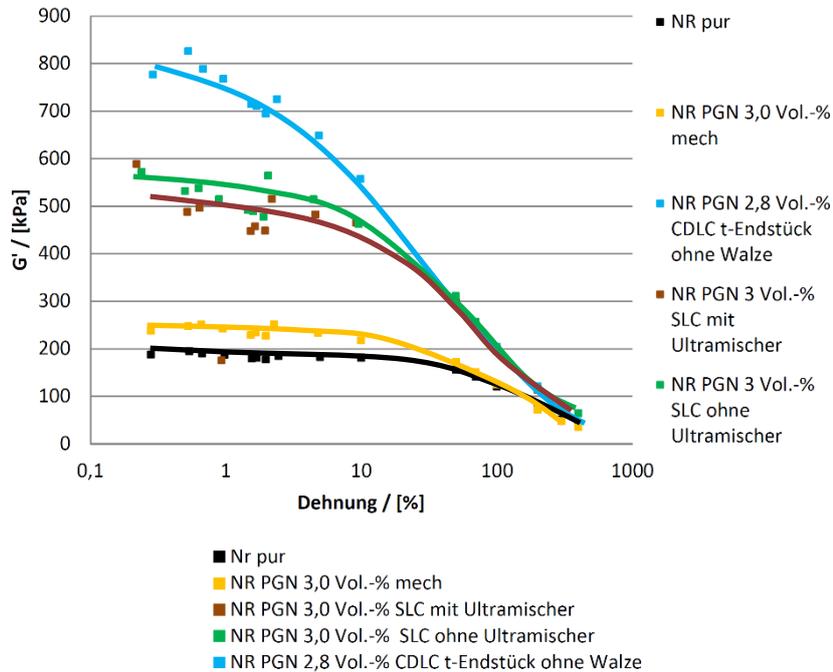


Abbildung 59: RPA-Kurven und deren Auswertung für NR/PGN-Nanokomposite. Einfluss der Herstellermethode.

Alle anderen Herstellungsverfahren SLC und CDLC ergeben deutlich signifikante Verstärkungswerte. Allerdings ist der CDLC-Wert, der hier gemessen wurde noch etwas zu hoch, da er die Messung einer Probe beschreibt, die nicht zuvor auf einer Walze homogenisiert wurde. Daher ist auch hier eine Differenzierung zwischen den einzelnen Methoden per RPA nicht möglich.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Rheometerkurven der NR/PGN-Nanokomposite ergeben die geringste t_{90} -Zeit für die mechanische Einmischung (siehe Abbildung 60, gelbe Farbe).

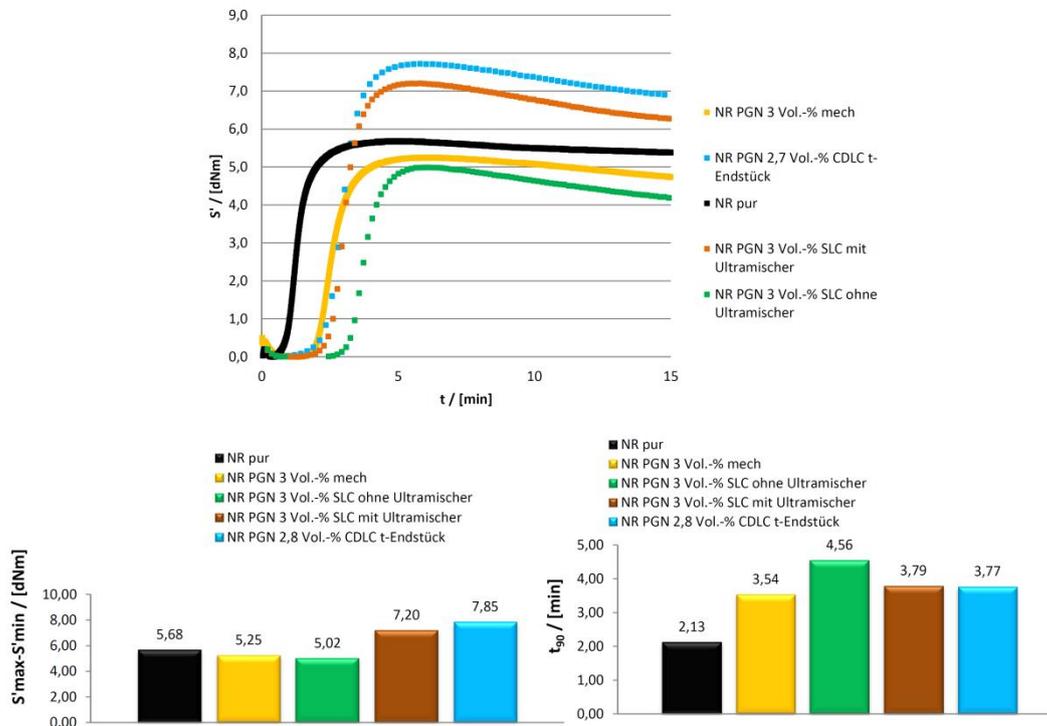


Abbildung 60: Rheometerkurven und deren Auswertung für NR/PGN-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.

Dass die mechanische Einmischung immer noch im Vergleich zum reinen NR eine hohe Vulkanisationszeit ergibt liegt daran, dass hier Naturkautschuk verwendet wurde, welcher vorher aus dem NR-Latex gefällt wurde. Für CDLC und SLC mit Ultramischer ergibt sich der höchste $S'_{max} - S'_{min}$ -Wert. Für SLC ohne Ultramischer dagegen ein sehr niedriger Wert.

Die Zug-Dehnungskurven ergeben für die mechanische Einmischung keine Verstärkung und für SLC ohne Verwendung des Ultramischers leichte Verstärkung. Hieran ist erkennbar, dass die Exfolierung der Silikatplättchen im Wasser bei entsprechend geeignetem Schichtsilikat selbst ohne weitere Scherung einen Vorteil gegenüber der mechanischen Einmischung ergibt. Für das CDLC-Verfahren oder das SLC-Verfahren bei Anwendung des Ultramischers ergeben sich noch weiter verbesserte Werte (siehe Abbildung 61 und 62). Diese beiden Verfahren sind signifikant verstärkend. Auch wenn die Zugfestigkeit der aus dem CDLC-Verfahren gewonnenen Probe etwas höher ist, kann nicht zwischen der Güte der Verfahren unterschieden werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

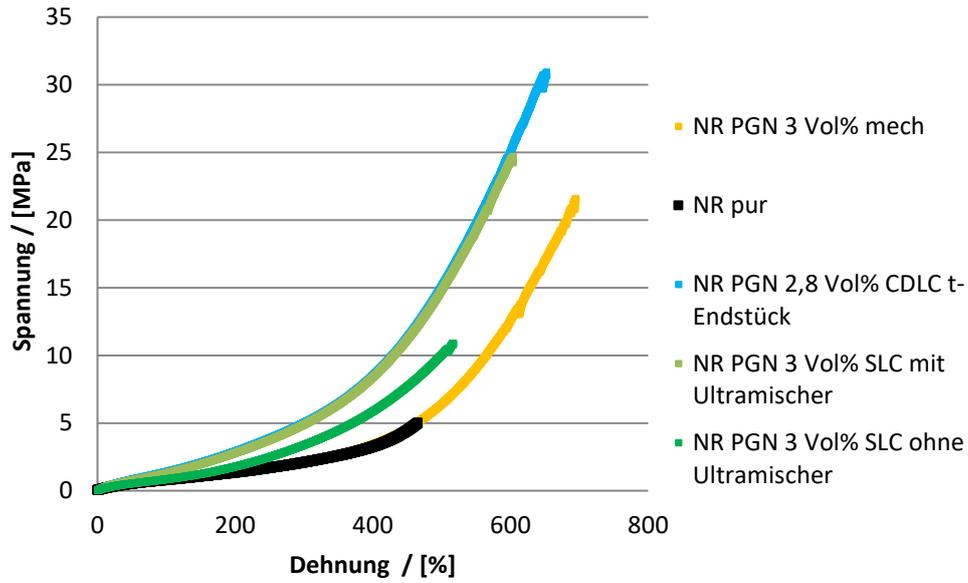


Abbildung 61: Zug-Dehnungskurven von NR/PGN-Nanokompositen. Einfluss der Herstellungsmethode.

Die Nanokomposite sowohl des SLC- als auch des CDLC-Verfahrens zeigen in diesem Experiment gleich verstärkende Wirkung.

NR / PGN - Nanokomposite

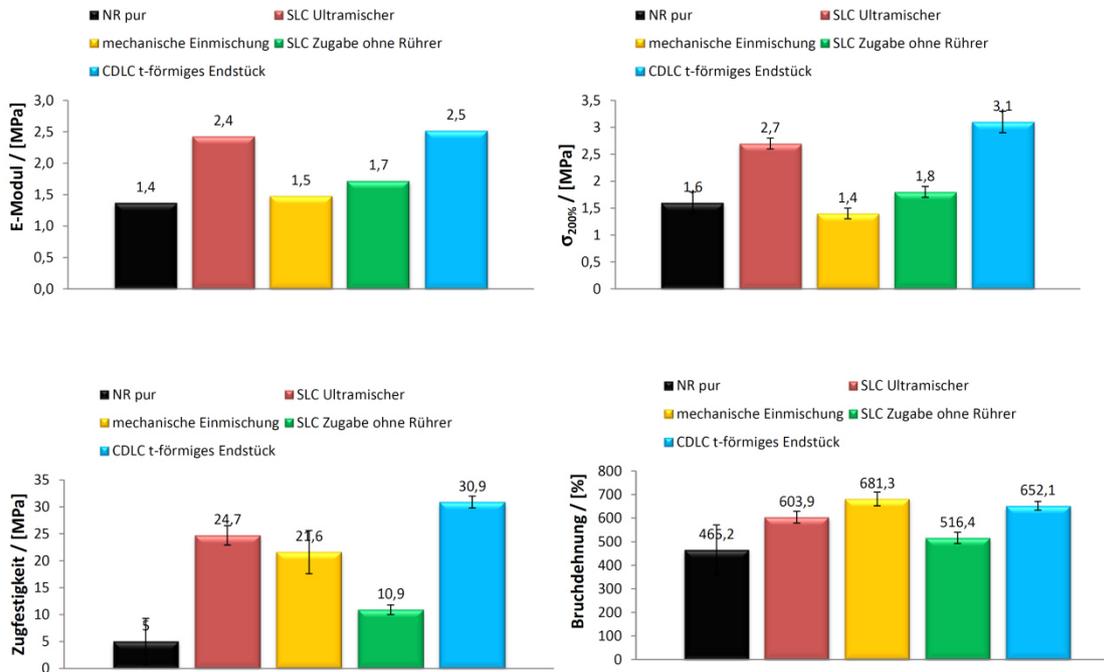


Abbildung 62: Auswertung der Zug-Dehnungskurven für NR/PGN-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.3. Einfluss der Montmorillonitart und des Vernetzungssystems

Für verschiedene NR/MMT-Nanokomposite, welche durch CDLC hergestellt wurden, zeigt die RPA einen starken Einfluss des Montmorillonittyps (siehe Abbildung 63). Von den vier verwendeten Schichtsilikaten ergeben Nanocor PGN und Na⁺Cloisite die besten Nanokomposite. Dellite A hat etwas geringere und besonders Cloisite 116 fällt stark gegenüber diesen besseren Silikaten ab. Die hohen Fehlerbalken ergeben sich aus der Tatsache, dass hier die Nanokomposite ohne zusätzlichen Homogenisierungsschritt auf einer Walze vermessen wurden.

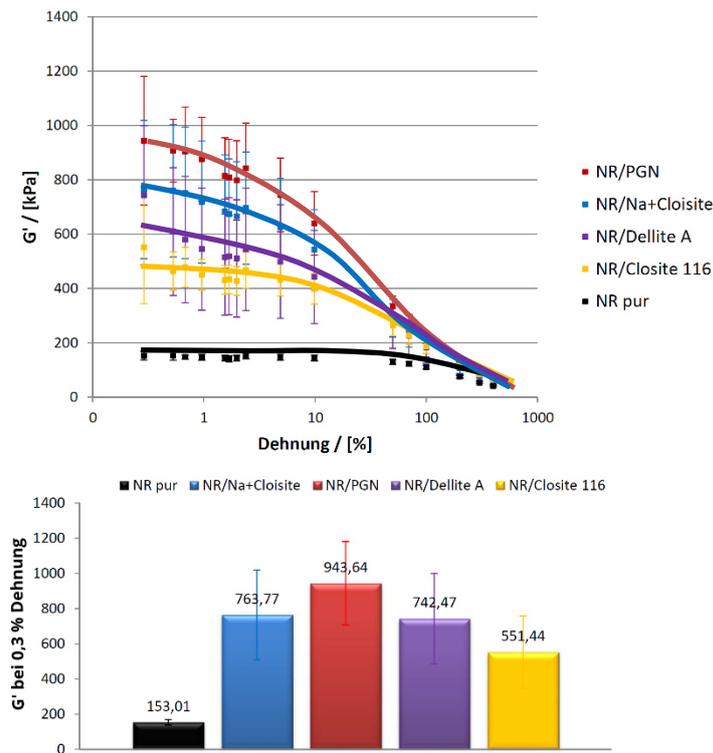


Abbildung 63: RPA-Ergebnisse. NR-Nanokomposite aus verschiedenen Montmorilloniten im Vergleich.

Die Ergebnisse der Rheometerkurven zeigen einen starken Einfluss des Vernetzungssystems (siehe Abbildung 64). Wird in der Mischung 1 phr Diphenylguanidin (DPG) verwendet (siehe Tabelle 11), gleichen sich die Rheometerkurven der gefüllten Systeme der Kurve von ungefülltem NR in der Höhe des Drehmoments an. Alle gefüllten Systeme haben eine leichte Reversion, eine höhere t_2 - und eine höhere t_{90} -Zeit als der ungefüllte Naturkautschuk. Ohne die Verwendung von DPG zeigen die gefüllten Systeme eine erhöhte t_2 - und eine erhöhte t_{90} -Zeit. Dies ist zu erwarten, weil DPG als äußerst starke Base beschleunigend auf die Vulkanisation einwirkt. Alle Systeme sind gegenüber dem ungefüllten NR verlangsamt. Das bedeutet, dass unabhängig von der Zugabe von DPG die Anwesenheit von gefülltem Schichtsilikat mit Einschluss von Koagulant den Vulkanisationsprozess verlangsamen.

4. Ergebnisse und Diskussion

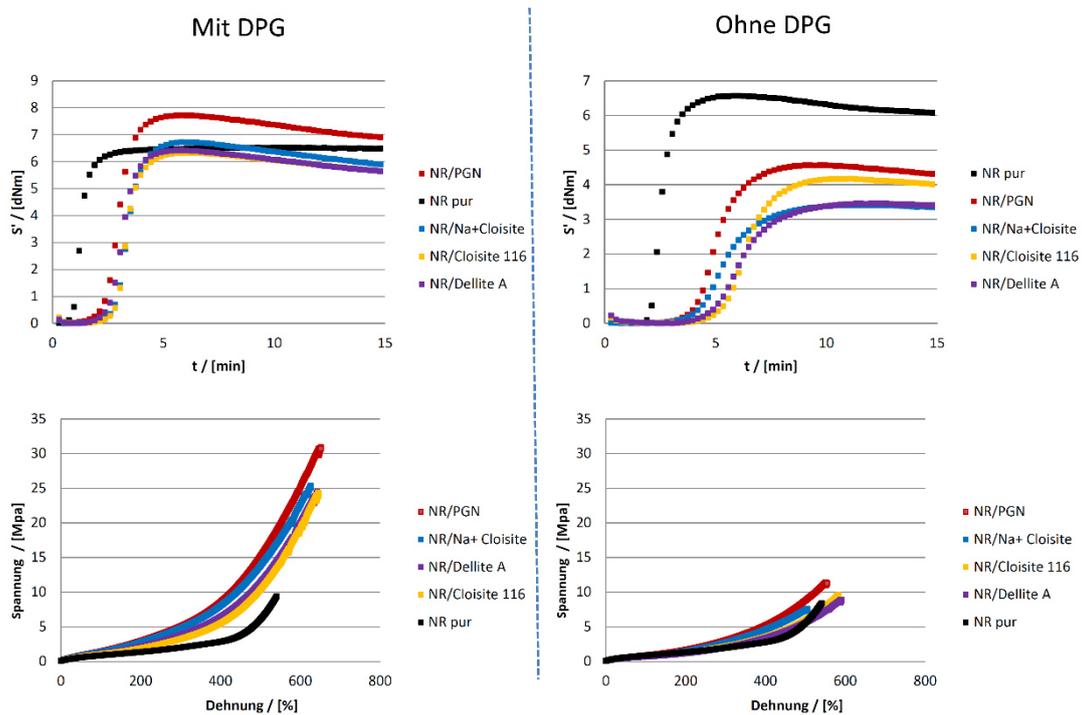


Abbildung 64: Rheometerkurven und Zug-Dehnungskurven von NR-Nanokompositen hergestellt mit unterschiedlichen Schichtsilikaten. Einfluss der Schichtsilikatart und des Vulkanisationssystems.

Tabelle 11: Vernetzungssysteme im Vergleich.

Stoff	Vernetzungssystem mit DPG [phr]	Vernetzungssystem ohne DPG [phr]	Vernetzungssystem Peroxid [phr]
NR	100	100	100
MMT	variabel	variabel	variabel
Zinkoxid	3	3	-
Stearinsäure	1	1	-
Schwefel	1,5	1,5	-
CBS	1,5	1,5	-
Vulkanox BHT	1	1	-
Diphenylguanidin	1	-	-
Perkadox BC40K-PD	-	-	2
TAIC 50	-	-	2

Der Unterschied im Drehmoment zwischen den gefüllten Systemen und dem ungefüllten NR ist signifikant. Zum Teil weisen die gefüllten Systeme ein um die Hälfte niedrigeres Drehmoment auf als der ungefüllte Naturkautschuk. Aus diesem Ergebnis lässt sich schliessen, dass im Fällprozess bei Verwendung der Silikate Komponenten zurückbleiben, die einen Einfluss auf die Vulkanisation ausüben. Dieser Einfluss wird durch die Verwendung der starken Base DPG überdeckt. Ohne die

4. Ergebnisse und Diskussion

Verwendung von DPG sind Unterschiede zwischen den Schichtsilikaten sichtbar, besonders in der t_2 - und t_{90} -Zeit. Bei der Verwendung von DPG werden diese Unterschiede eher minimiert.

Die Zug-Dehnungswerte zeigen einen sehr deutlichen Unterschied zwischen den Systemen welche DPG und den Systemen welche kein DPG verwenden. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 65. Während Nanokomposite mit DPG eine Zugfestigkeit von 25-30 MPa erreichen und einen Verstärkungsfaktor von 2,5 aufweisen, erreichen die gleichen Nanokomposite ohne DPG nur 8-12 MPa und einen Verstärkungsfaktor ≤ 1 . Während Nanokomposite mit DPG einen $\sigma_{300\%}$ - Wert von 3-5 MPa und einen Verstärkungsfaktor von 1,5 - 2,5 aufweisen, erreichen die gleichen Nanokomposite ohne DPG nur 2-3 MPa und einen Verstärkungsfaktor von 1 - 1,5 auf. Bei einer Spannung von $\sigma_{300\%}$ ist die deutlichste Verstärkung für das Nanokomposit aus Naturkautschuk und dem Schichtsilikat PGN gegeben. Danach folgt das Nanokomposit aus Naturkautschuk und dem Schichtsilikat Na⁺Cloisite. Die anderen Nanokomposite bestehend aus Naturkautschuk und den Schichtsilikaten Cloisite 116 und Dellite A liegen in ihren Verstärkungswirkungen unter den oben genannten Nanokompositen. Auch der E-Modul zeigt einen ähnlichen Trend so dass der Nanokomposite aus Naturkautschuk und Na⁺Cloisite oder PGN am besten verstärken. Selbst die Bruchdehnung nimmt bei Verwendung von DPG leicht zu.

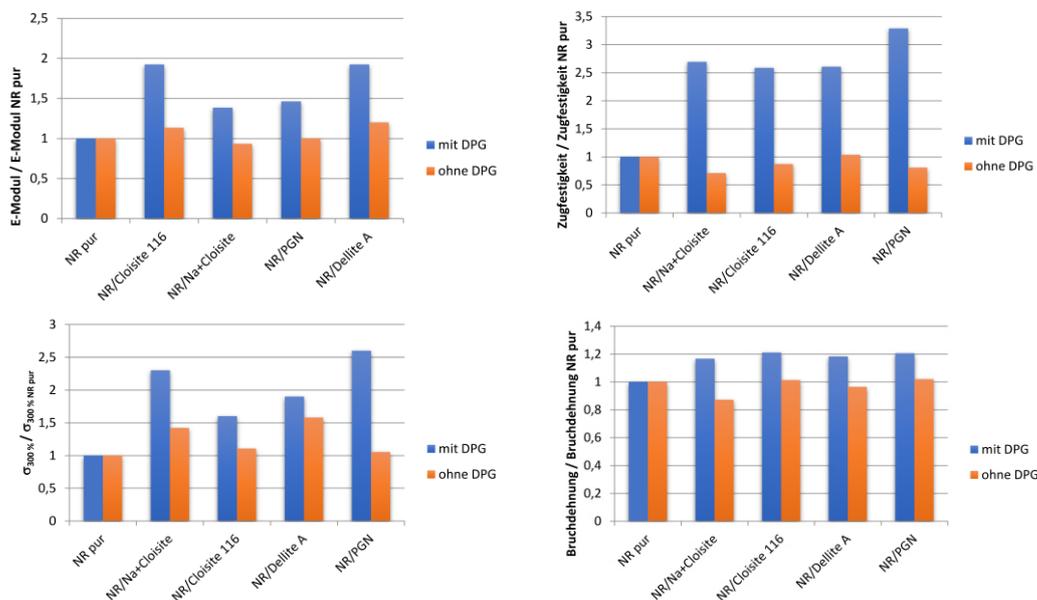


Abbildung 65: Auswertung der Zug-Dehnungskurven von NR-Nanokompositen verschiedener Montmorillonite. Vergleich der Mischungen mit und ohne Diphenylguanidin (DPG). Die Werte werden bezogen auf die Werte des puren NR ohne MMT-Füllung, so dass aus den Diagrammen der Verstärkungsfaktor abgelesen werden kann.

Peroxidvernetzung

Um zu vermeiden, dass der Koagulant nachteilige Effekte auf die Vernetzung ausübt, wurde eine Vernetzung mit einem Peroxid durchgeführt. Die Vernetzung der oben dargestellten Proben mit dem Peroxid „Perkadox BC40K-PD“ ergibt, dass unabhängig vom Vulkanisationstyp alle mit Schichtsilikat

4. Ergebnisse und Diskussion

gefüllten Proben verstärkend wirken. Die Verstärkung durch die Montmorillonite Nanocor PGN und Na⁺Cloisite ist am größten. Es zeigt sich bei diesen beiden Schichtsilikaten eine Verstärkung des E-Moduls auf das doppelte des Ausgangswertes. Während die Zugfestigkeit um das 1,4-fache steigt, sinkt die Bruchdehnung auf ca. 2/3 des Ausgangswertes ab. Am deutlichsten ist die Verstärkung an der Spannung $\sigma_{200\%}$ zu sehen: Der Wert für die gefüllten Nanokomposite steigt mit 1,7 MPa (bei den Schichtsilikaten Nanocor PGN und Na⁺Cloisite) auf mehr als das Doppelte des Ausgangswertes 0,7 MPa für reinen Naturkautschuk an (siehe Abbildung 66 und Abbildung 67).

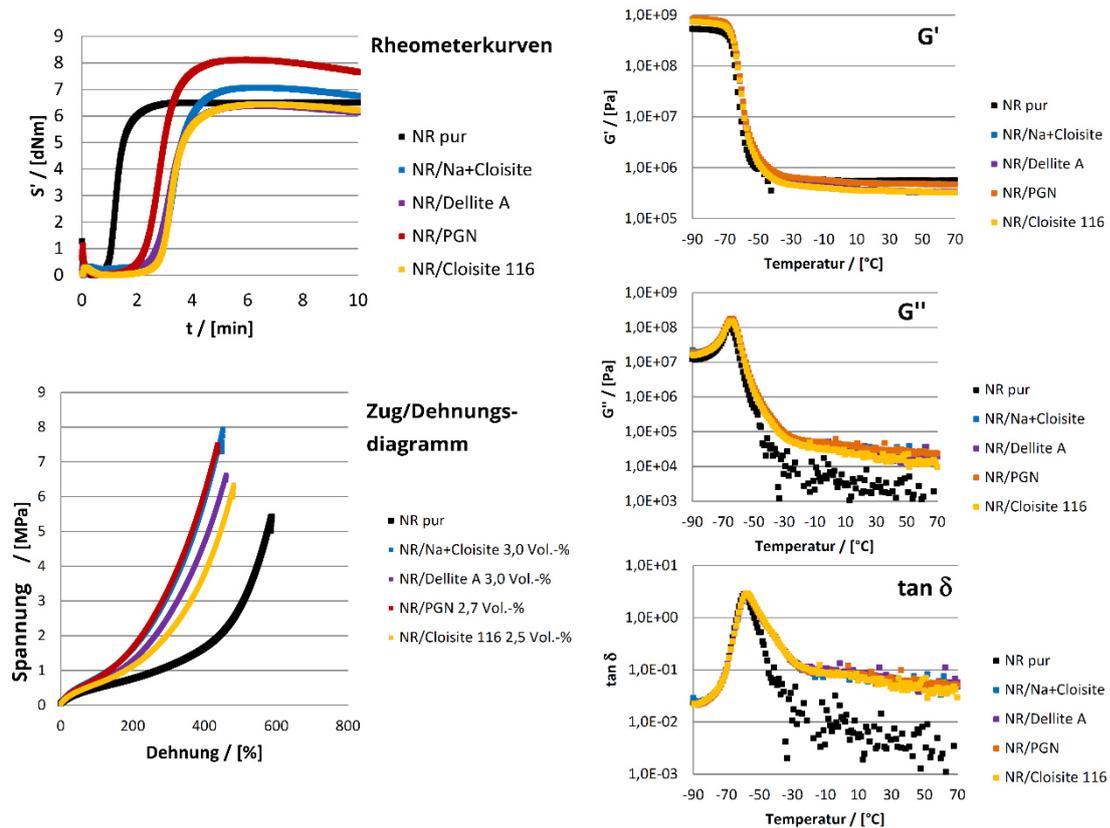


Abbildung 66: Rheometerkurven, Zug-Dehnung und RDA-Ergebnisse von NR-Nanokompositen welche mittels eines peroxidschen Vernetzungssystem vernetzt wurden.

Die Rheometerkurven bei der Peroxidvernetzung zeigen eine leichte Zunahme des Drehmomentes und eine Zunahme der t_{2-} und t_{90} -Zeit (siehe Abbildung 66 links oben).

4. Ergebnisse und Diskussion

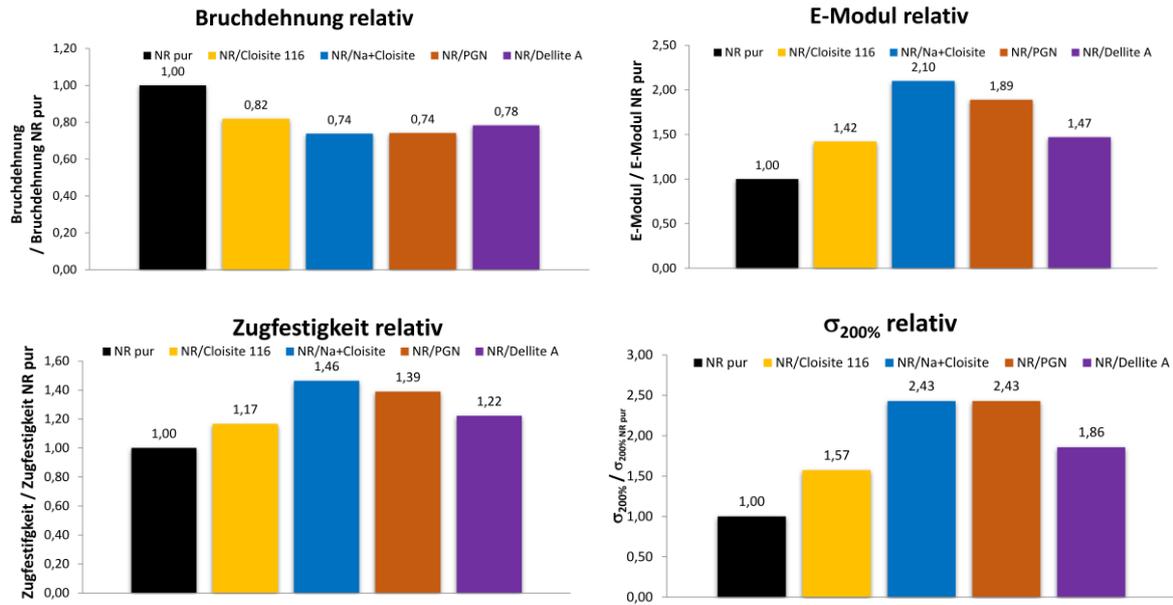


Abbildung 67: Auswertung der Zug-Dehnung von NR-Nanokompositen welche mittels eines peroxidschen Vernetzungssystem vernetzt wurden. Relative Auftragung: Bezugspunkt ist der pure NR ohne MMT-Füllstoff. Die Werte über den Säulen sind die Verstärkungsfaktoren.

Das deutet darauf hin, dass das Peroxidsystem anders als die Vernetzung mit Schwefel stabiler gegenüber dem Einfluss von Restsalzen im Nanokomposit ist. Dies ergibt hier eine bessere Vergleichbarkeit des Effektes der Schichtsilikate.

Die RDA-Ergebnisse zeigen, dass die Hinzufügung von ca. 3 Vol.-% Schichtsilikat bei der Peroxidvernetzung nur einen marginalen Effekt auf die Glasübergangstemperatur T_g hat. Diese wird um ca. 1 °C angehoben.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ (bei 20 °C) der entsprechenden Nanokomposite steigt auf etwa den 8-10 fachen Wert des ungefüllten Kautschuks und ist bei den Schichtsilikaten Dellite A und PGN am höchsten. Dieser Wert ist ein Indiz für die Nassrutschfestigkeit.

Tabelle 12: Rheometerkurven.

	Füllstoffgehalt / [Vol.-%]	$S'_{\max} - S'_{\min}$ / [dNm]	T_2 / [min]	T_{90} / [min]
NR	-	3,2	0,7	19,3
NR/PGN	2,7	3,7	0,4	14,5
NR/Na ⁺ Cloisite	3	3,6	0,3	15,8
NR/Dellite A	3	3,4	0,6	15,7
NR/Cloisite 116	2,5	3,5	0,6	17,2

Gleichzeitig steigt aber auch der Verlustfaktor $\tan \delta$ (bei 60 °C) auf etwa den 15-25-fachen Wert (siehe Abbildung 60 und Tabelle 13). Dieser Wert ist ein Indiz für den Rollwiderstand.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 13: Rubber Dynamic Analysis.

	T_g / [°C]	tan δ bei 20 °C	tan δ bei 60 °C
NR	-65,1	0,008	0,002
NR/PGN	-64,1	0,075	0,053
NR/Na ⁺ Cloisite	-64,3	0,066	0,033
NR/Dellite A	-64,1	0,079	0,051
NR/Cloisite 116	-64,0	0,067	0,034

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.4. Einfluss des Füllstoffgehalts

Der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungseigenschaften wurde anhand der Schichtsilikate Na⁺Cloisite und Dellite HPS untersucht.

Tabelle 14: Vulkanisationssystem, das für die Herstellung dieser Nanokomposite verwendet wurde.

	Na ⁺ Cloisite	Dellite HPS
NR	100 phr	100 phr
MMT	Variabel	Variabel
Zinkoxid	3	3
Stearinsäure	1	1
Schwefel	1,5	1,5
CBS	1,5	1,5
Vulkanox BHT	-	1
Vulkanox BKF	1	-

Für das Schichtsilikat Dellite HPS zeigte sich, dass obwohl bei dem geringen Füllstoffgehalt von bis zu 1,5 Vol.-% keine Verstärkungswirkung im unvernetzten Zustand zu erkennen war, im vernetzten Zustand eine geringe Erhöhung der Verstärkungswirkung erzielt wurde (siehe Abbildung 68).

Nanokomposit aus NR und Dellite HPS

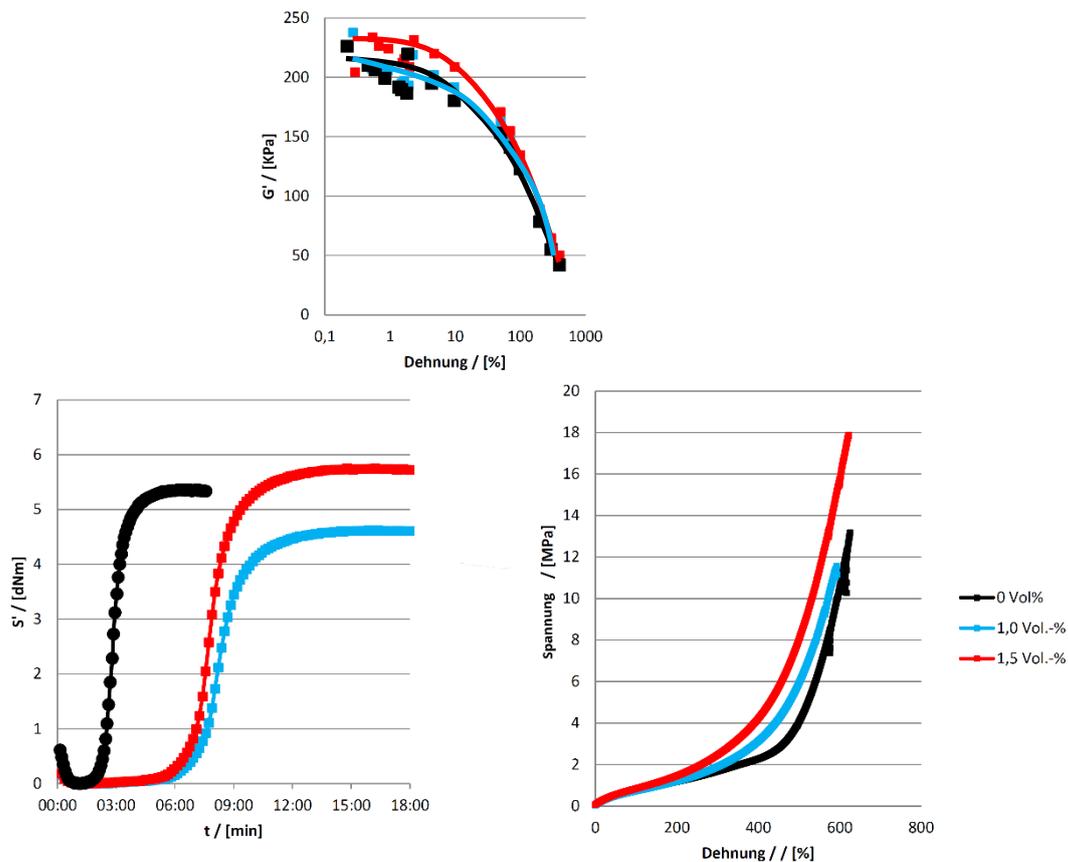


Abbildung 68: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungseigenschaften für den Montmorillonit Dellite HPS. Oben: Unvernetzter Kautschuk. Links unten: Rheometerkurven. Rechts unten: Zug-Dehnung.

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei diesen Systemen wurde ohne die Zugabe von DPG gearbeitet. Für den Montmorillonit Na⁺Cloisite wurden Nanokomposite mit höherem Füllstoffgehalt hergestellt. Im vernetzten Zustand wird eine deutliche Verstärkungswirkung beobachtet. Je mehr Montmorillonit im Nanokomposit eingebaut ist, desto höher ist die Verstärkungswirkung (siehe Abbildung 69).

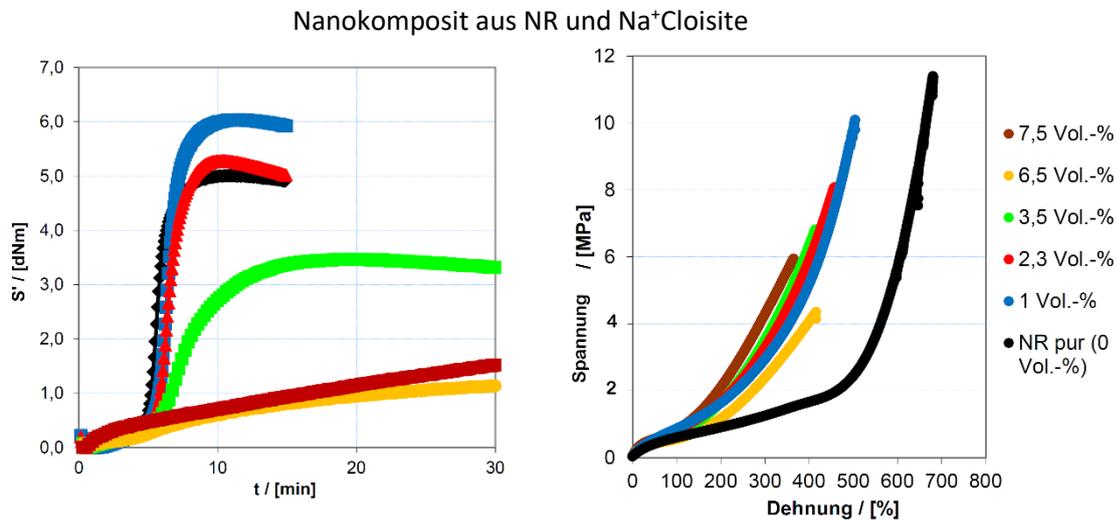


Abbildung 69: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Rheometrie und auf die Verstärkungseigenschaften für den Montmorillonit Na⁺Cloisite.

Bei der Vulkanisation zeigt sich bei geringem Füllstoffgehalt nur geringe Beeinflussung der Vulkanisationseigenschaften im Vergleich mit dem ungefüllten Kautschuk. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass nur wenig MMT im Nanokomposit enthalten ist und so die Vulkanisation nur wenig gestört wird. Mit zunehmendem Füllstoffgehalt wird jedoch die Vulkanisation immer langsamer. Das heißt je mehr MMT im Nanokomposit eingebaut wird, desto stärker wird die Vulkanisation gestört. Dies ist ein Indiz dafür, dass zwischen den MMT-Plättchen befindliches Koagulat bei der Scherung und Vulkanisation austritt und eine Verlangsamung der Vulkanisation bewirkt. Dieser Effekt kann wie oben dargestellt durch Hinzufügen von Diphenylguanidin (DPG) kompensiert werden. Bei geringem Füllstoffgehalt ist die Verstärkungswirkung sehr hoch. Auch ist in diesem Fall die Vulkanisation noch nicht wesentlich beeinträchtigt. Bei hohen Füllstoffgehalten wird gegenüber den geringen Füllstoffgehalten nur noch ein marginaler Verstärkungseffekt gefunden. Dies ist auf zwei unterschiedliche Effekte zurückzuführen: Auf die Verschlechterung der Vulkanisationseigenschaften durch den hohen Koagulatgehalt und auf die Tatsache, dass der hohe Füllstoffgehalt nur eine Teilvereinzelung der Schichten bewirkt, während der geringe Füllstoffgehalt im statistischen Mittel eine bessere Vereinzelung bewirkt.

4. Ergebnisse und Diskussion

NR/Na⁺Cloisite - Nanokomposite

Die Messung der dynamischen Eigenschaften der NR/Na⁺Cloisite-Nanokomposite zeigt eine Erhöhung des Speichermoduls G' und eine Erhöhung des Verlustmoduls G'' bei höherem Füllstoffgehalt (siehe Abbildung 70).

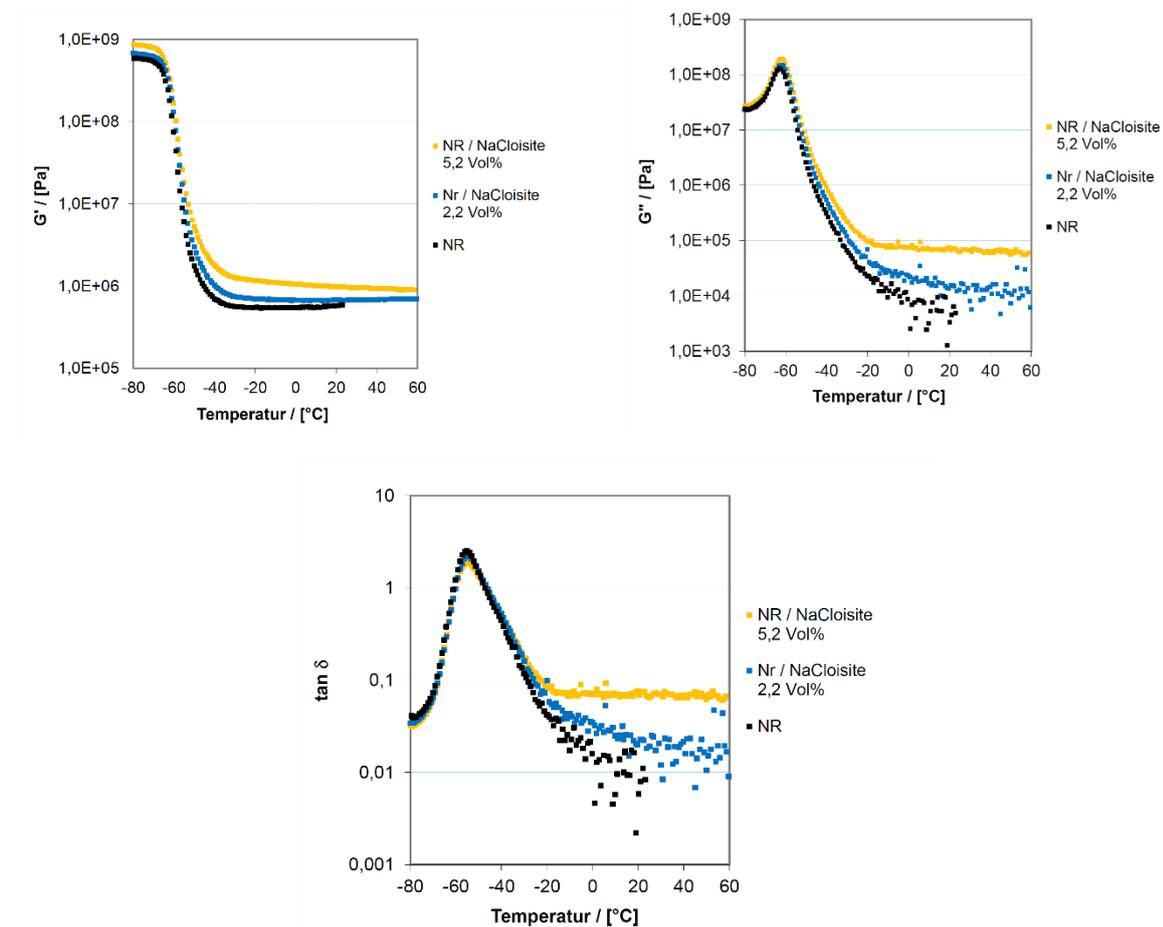


Abbildung 70: RDA-Werte von NR und NR/Na⁺Cloisite-Nanokompositen.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ist für $T \geq 20$ °C um so höher, je höher der Füllstoffgehalt der Probe ist. Das bedeutet, dass bei steigendem Füllstoffgehalt eine höhere Energiedissipation entsteht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der größeren Anzahl an Silikatplättchen und damit an Polymer-Füllstoff-Reibungsflächen eine höhere innere Reibung entsteht. Dabei liegt eine höhere Anzahl an zu spaltenden und rekombinierenden Polymer-Füllstoffbindungen vor.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3.5. Vereinzelung der Silikatplättchen

TEM-Aufnahmen zeigen für eine Probe von NR mit Na⁺Cloisite mit 2,2 Vol.-% Füllstoffgehalt, eine nur teilweise Vereinzelung der Silikatplättchen. Neben vereinzelt vorliegenden dünnen Schichten liegen auch ca. 500 nm größere Domänen mit Schichtsilikat vor, bei denen die Vereinzelung nicht gelungen ist (siehe Abbildung 71).

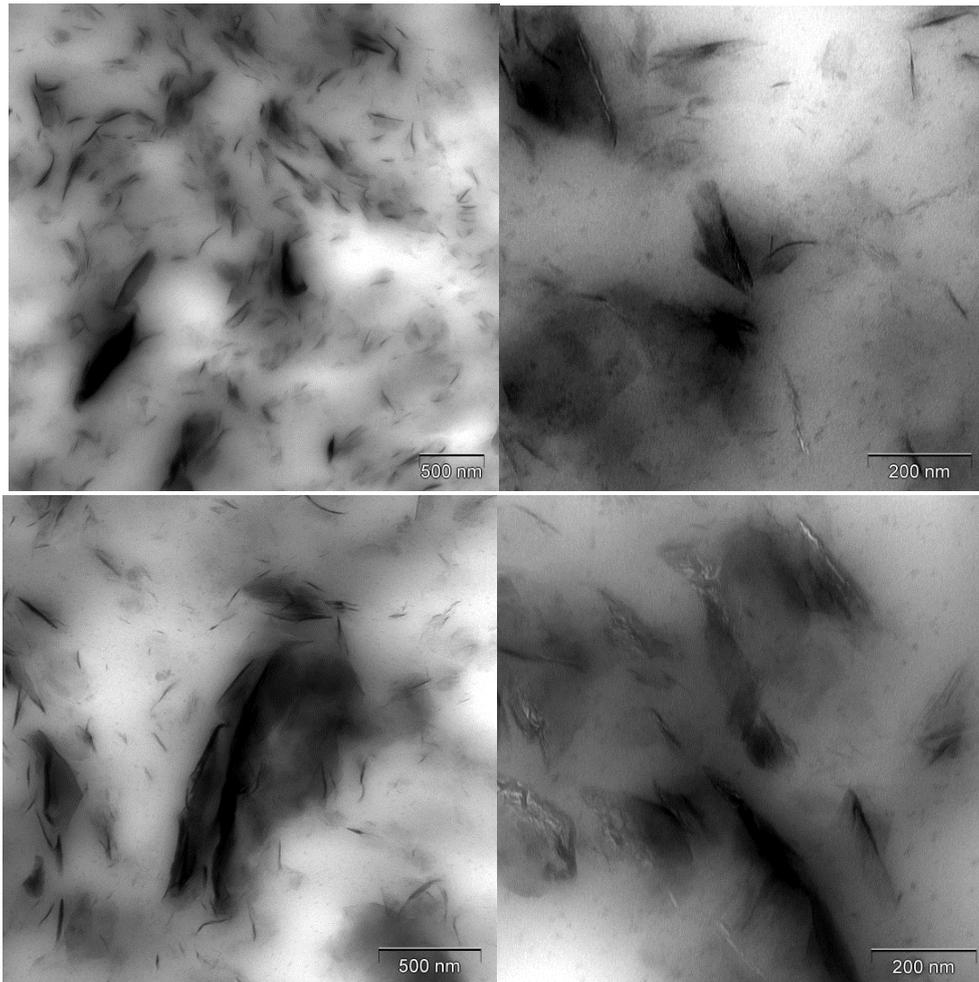


Abbildung 71: TEM-Bilder von einer NR/Na⁺Cloisite Probe mit 2,2 Vol.-% Füllstoffgehalt.

Die XRD-Messungen für andere Proben zeigen eine Aufweitung der Schichten gegenüber den reinen Montmorilloniten, deren Schichtabstand zu 1,24 nm (PGN) und bei 1,26 nm (Cloisite 116) bestimmt wurde (siehe Abbildung 72). Die Proben welche, SLC und CDLC mit t-Endstück bezeichnen weisen im Gegensatz zu den anderen einen leicht erweiterten Schichtabstand auf. Auch zeigt die Probe mit CDLC (t-Endstück) sowohl einen Reflex mit geringerem Schichtabstand von 0,97 nm als auch einen Reflex mit erweitertem Schichtabstand von 4,33 nm (siehe Tabelle 15).

4. Ergebnisse und Diskussion

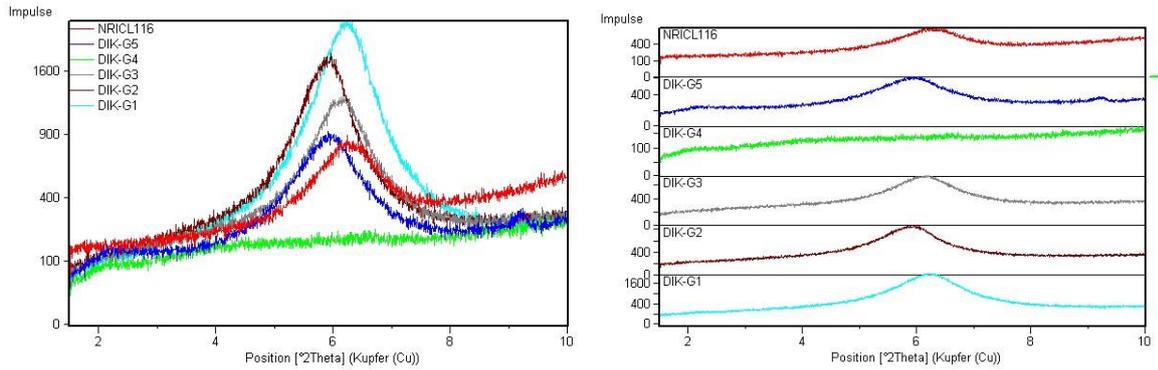


Abbildung 72: Röntgenbeugungsmessungen von NR-Nanokompositen. Links: Die Graphen sind übereinandergelegt. Rechts: Die Graphen untereinander angeordnet.

Tabelle 15: Werte der Röntgenbeugungsmessungen von NR-Nanokompositen welche aus Abbildung 72 entnommen wurden.

Bezeichnung	Art	$2\theta / [^\circ]$	D / [nm]	Intensität/ Counts
NR/CL116	NR/Cloisite 116 Vol.-%	6,14	1,44	806
DIK-G1	NR/PGN ~ 4 Vol.-% CDLC Stern- endstück	6,09	1,44	2249
DIK-G2	NR/PGN ~3 Vol.-% SLC	5,79	1,53	1737
DIK-G3	NR/PGN 3,0 Vol.-% mech. Einmischung	6,00	1,47	1240
DIK-G4	NR pur	-	-	-
DIK-G5	NR/PGN CDLC mit t-Endstück	2,04 5,78 9,08	4,33 1,53 0,97	144 877 298

Dieses Ergebnis zeigt, dass in der am besten verstärkten Proben aufgeweitete Schichten vorhanden sind, allerdings auch simultan stärker zusammengezogene Schichten. Dieser Sachverhalt erklärt die hohe Verstärkung. Er lässt sich aus der Konkurrenzreaktion von Koagulation des Latex zu Reaggregation der Silikatplättchen erklären. In einem Teil der Probe fällt der Latex schneller aus und das führt zu einem aufgeweiteten Schichtabstand von 4,33 nm mit hoher Verstärkungswirkung aufgrund reduzierter Reagglomeration (siehe Abbildung 71 und Tabelle 15). In einem anderen Teil dominiert die Reaggregation. Das führt zu einem Schichtabstand von 0,97 nm und einer geringen Verstärkung dieser Matrixelemente.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.3. Nanokomposite aus Styrol-Butadien-Kautschuk(SBR)

4.4.1. Einfluss der Fällmittelkonzentration und der Reaktorlänge in der CDLC-Apparatur

Um den Einfluss der Konzentration des Koagulierungsmittels zu testen wurde eine Variation der Konzentration durchgeführt. Um den Einfluss der Verlängerung des Reaktorrohres zu testen wurde diese Konzentrationsreihe mit zwei verschiedenen Reaktoraufbauten gemessen (siehe Abbildung 73).

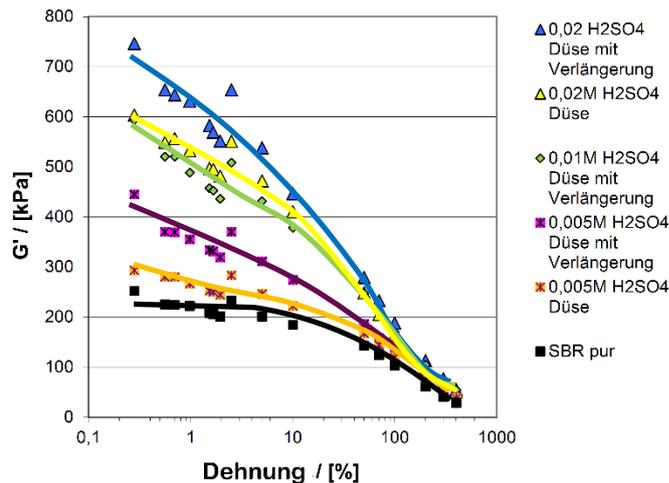


Abbildung 73: Einfluss der Konzentration des Fällmittels Schwefelsäure und der Verlängerung des Reaktors auf die Verstärkung im unvernetzten Zustand für ein SBR/PGN-Nanokomposit.

Die auf diese Weise erhaltenen Nanokomposite wurden im unvernetzten Zustand per RPA auf ihre Verstärkungswirkung untersucht. Es zeigt sich eine höhere Verstärkung bei höherer Konzentration des Koagulierungsmittels Schwefelsäure. Bei einer Konzentration von 0,02 mol/l H_2SO_4 ist die Verstärkung höher als bei einer Konzentration von 0,01 mol/l oder von 0,005 mol/l. Wenn ein Reaktorrohr mit kontinuierlicher Verjüngung verwendet wird, wird eine höhere Verstärkungswirkung erzielt. Ohne kontinuierliche Verjüngung, nur mit einer Düse als Endstück ergeben sich niedrigere Verstärkungswerte. Dies führte zu dem Schluss die Verjüngung des Reaktorrohres als wichtigen Teil der CDLC-Methode beizubehalten und die bis dahin beste Konzentration des Fällmittels von 0,02 mol/l zu verwenden bei der die höchste Verstärkung bei gleichzeitig moderater Verstopfungsgefahr auftrat.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.4.2. Einfluss des Montmorillonits

Es wurden SBR-Nanokomposite aus den Montmorilloniten Nanofil 116, Na⁺Cloisite, Nanocor PGW, Nanocor PGV und Nanocor PGN mittels SLC und dem Fällmittel CaCl₂ 0,025 mol/l hergestellt und im unvernetzten Zustand miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigen einen starken Einfluss des Montmorillonits (siehe Abbildung 74).

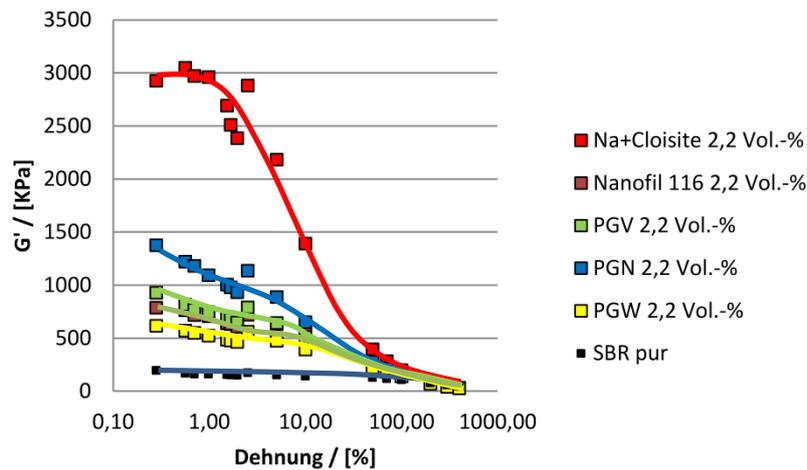


Abbildung 74: Einfluss des Montmorillonits auf die Verstärkungswirkung im unvernetzten Nanokomposit. Vergleich von SBR-Nanokompositen welche mittels SLC hergestellt wurden.

Die größte Verstärkungswirkung zeigt Na⁺Cloisite. Die zweitbeste Verstärkungswirkung Nanocor PGN. Die Montmorillonite Nanocor PGV, Nanocor PGW und Nanofil 116 zeigen nur mäßige Verstärkungswirkung im unvernetzten Zustand. Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die Montmorillonite Na⁺Cloisite und Nanocor PGN für weitere Versuchsreihen ausgewählt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.4.3. Einfluss des Füllstoffgehalts

Es wurden SBR-Nanokomposite mittels des Koaguliermittels Schwefelsäure (Konzentration: 0,02 mol/l), des Montmorillonits Nanocor PGN und mittels der kontinuierlichen Verjüngung und der Düse als Mischungsendstück hergestellt. Das erhaltene Koagulat wurde mit Vernetzungssystem 4 vernetzt. Es wurde mit steigendem Füllstoffgehalt eine Erhöhung der Verstärkung sowohl im unvernetzten wie auch im vernetzten Zustand gefunden (siehe Abbildung 75).

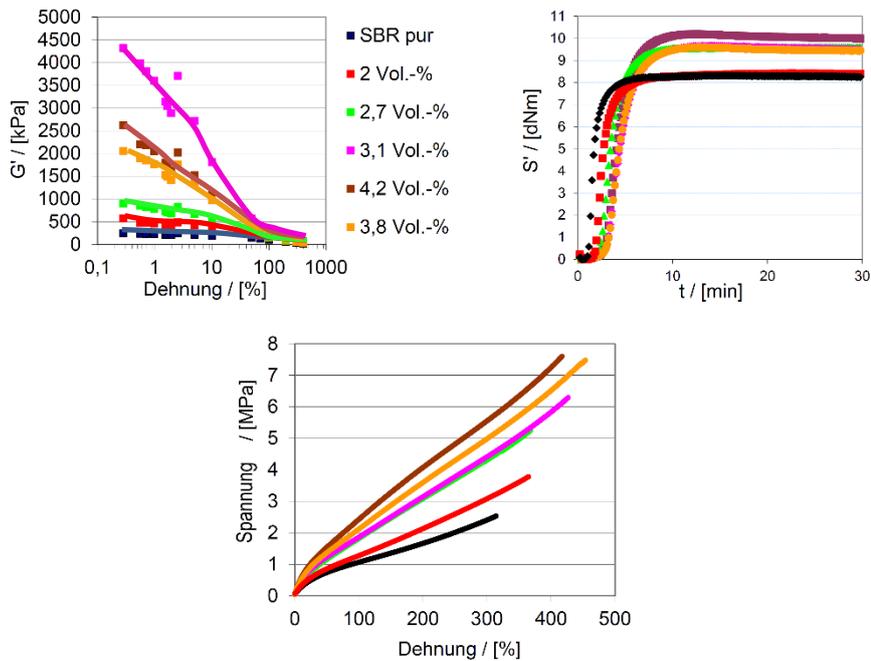


Abbildung 75: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungswirkung im unvernetzten Zustand, auf die Rheometerkurven und auf die Verstärkungswirkung im vernetzten Zustand.

Dabei ist im unvernetzten Zustand ein Ausreißer zu beobachten, der im vernetzten Zustand nicht mehr ersichtlich ist. Dies ist vermutlich auf Füllstoff-Säure Wechselwirkungen und den zu dieser Zeit noch fehlenden Auswasch- und Homogenisierungsprozess zurückzuführen. Auch die hohe t_2 -Zeit der Rheometerkurve ist ein deutlicher Hinweis darauf. Bei der Zug-Dehnung ist der Unterschied zwischen den hohen Füllstoffgehalten von ~ 3 Vol.-% und ~ 4 Vol.-% nicht mehr so groß wie zwischen ~ 2 und ~ 3 Vol.-%. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei hohen Füllstoffgehalten mehr Reaggregation stattfindet und die Nanokomposite nur noch vereinzelt exfoliiert vorliegen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.4.4. Einfluss der Herstellungsmethode

Es wurden SBR-Nanokomposite aus Taktene Latex S62 und Na⁺Cloisite bzw. Nanocor PGN hergestellt und der Einfluss der Herstellungsmethoden verglichen. Als Benchmark wurde SBR ohne Füllstoff verwendet und Nanokomposite mittels CDLC, Düse und SLC ohne zusätzlichen Ultramischer hergestellt. Als Fällmittel wurde Calciumchlorid (0,025 mol/l) verwendet. Der angestrebte Füllstoffgehalt betrug 2,3 Vol.-% Schichtsilikat und es wurde im Fallen von CDLC mit dem T-Mischungsstück gearbeitet. Es wurde das Vernetzungssystem 4 verwendet. Für SBR/Na⁺Cloisite-Nanokomposite zeigte sich, dass alle Methoden, Montmorillonit durch Exfolieren in Wasser, Hinzufügen von Latex und anschließende Koagulation zu verteilen dem reinen SBR überlegen sind. Es wird sowohl eine Erhöhung der Zugfestigkeit um den Faktor zwei als auch eine Erhöhung der Bruchdehnung erhalten (siehe Abbildung 76).

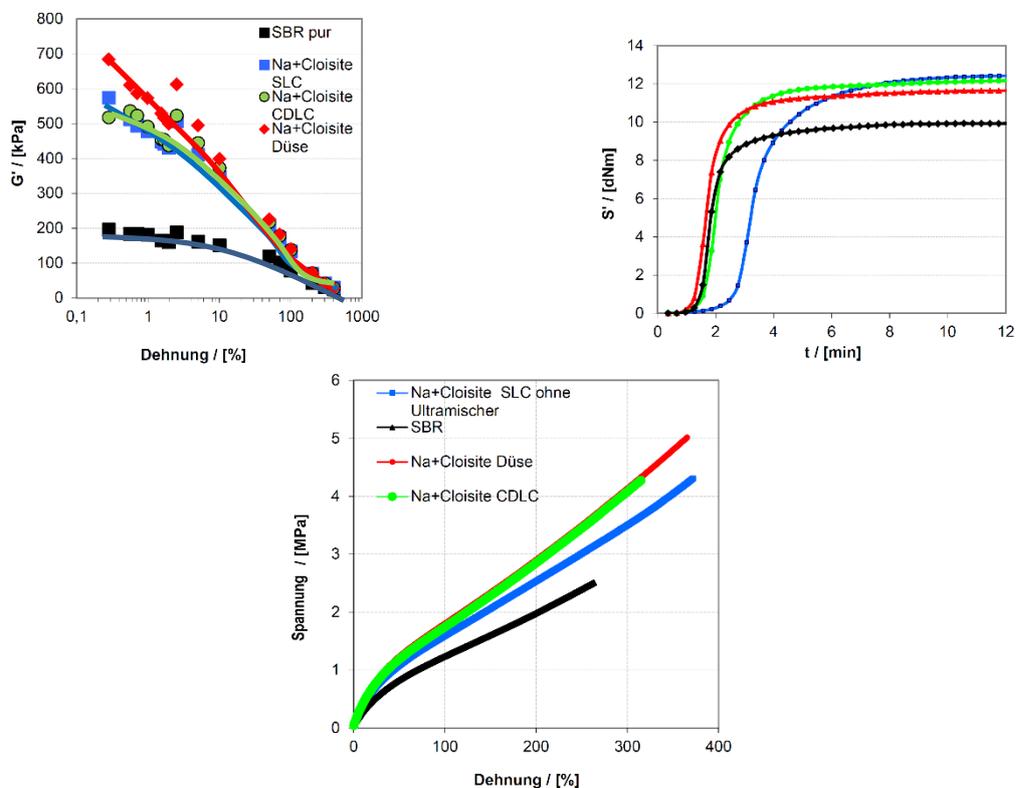


Abbildung 76: Einfluss der Herstellungsmethode für SBR/Na⁺Cloisite-Nanokomposite.

Bei Na⁺Cloisite ergab SLC die höchste t_2 - und t_{90} -Zeit. Auch wurde für SLC die geringste Verstärkung in der Zug-Dehnung gefunden. Doch ist der Unterschied nicht sehr groß, so dass aus den erhaltenen Ergebnissen keine grundsätzliche Überlegenheit von CDLC oder der Düsenverwendung über SLC geschlossen werden kann.

Für SBR/PGN-Nanokomposite zeigten sich ähnliche Tendenzen wie für SBR/Na⁺Cloisite-Nanokomposite. Alle Methoden sind dem reinen SBR in der Zug-Dehnung und in der Verstärkung im unvernetzten Zustand überlegen (siehe Abbildung 77).

4. Ergebnisse und Diskussion

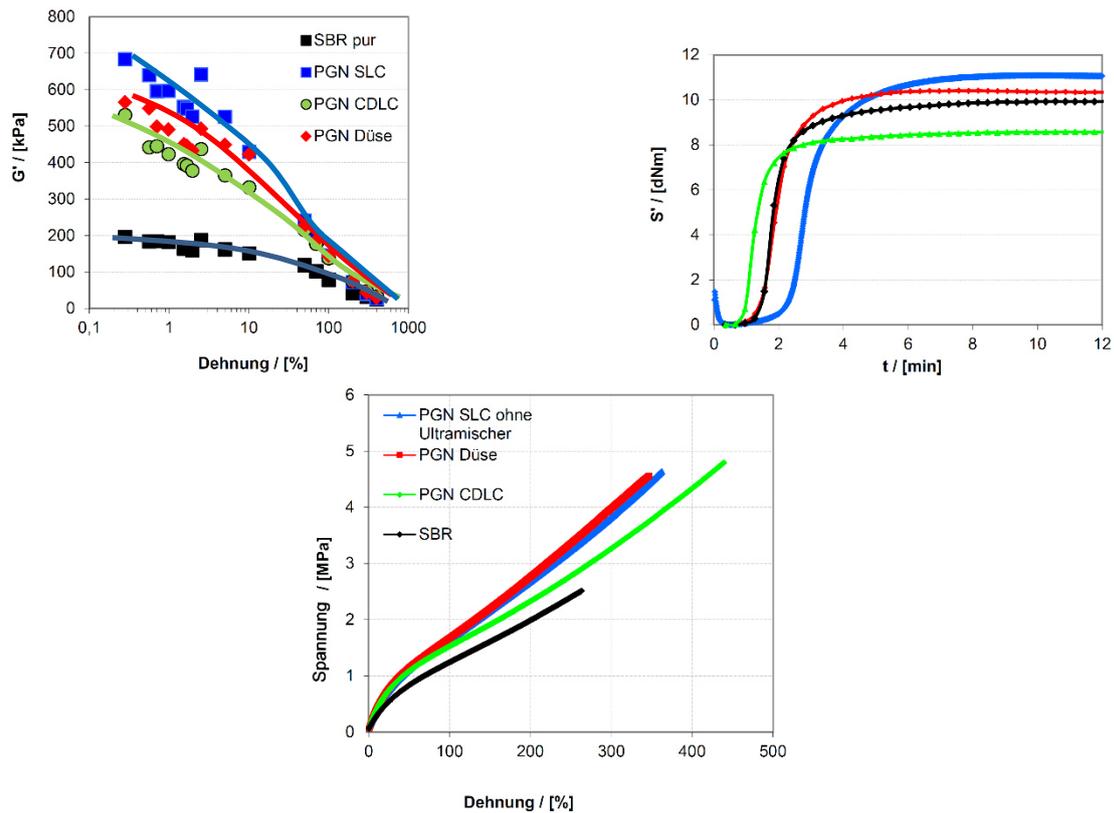


Abbildung 77: Einfluss der Herstellungsmethode für SBR/PGN-Nanokomposite.

SLC besitzt auch hier die höchste t_2 - und die höchste t_{90} -Zeit. Im Gegensatz dazu zeigt das CDLC-Verfahren leicht verringerte t_2 - und t_{90} -Zeiten. In der Zug-Dehnung wird die geringste Verstärkung für das CDLC-Verfahren gefunden. Es ist aus den erhaltenen Ergebnissen keine Unterscheidung zwischen den Verfahren möglich. Bei gewähltem Fällmittel und Vulkanisationssystem zeigen sich nur marginale Unterschiede.

4.4.5. Einfluss des Vernetzungssystems

Es wurden SBR-Nanokomposite mit Na^+ Cloisite als Montmorillonit hergestellt und mit drei unterschiedlichen Vernetzungssystemen vernetzt. Die Ergebnisse der Zug-Dehnung zeigen, dass in allen Fällen eine Verstärkung gegenüber dem ungefüllten SBR-Kautschuk erzielt wurde (siehe Abbildung 78). Die Verstärkung ist sowohl im Vernetzungssystem 1 mit viel Stearinsäure im Vernetzungssystem 2 mit wenig Stearinsäure und im Vernetzungssystem 3 (Peroxidvernetzung) gegeben. Die Rheometerkurven zeigen nur bei Vernetzungssystem 2 einen signifikanten Unterschied in der Drehmomentverschiebung zwischen purem Kautschuk und Nanokomposit. In allen Fällen ergibt sich in der Zug-Dehnung eine wesentliche Erhöhung der Zugfestigkeit um den Faktor zwei bis drei und eine Erhöhung der Bruchdehnung um den Faktor zwei. Werden die Vernetzungssysteme 1 und 2 miteinander verglichen, so tritt kein signifikanter Unterschied auf. Zwischen Vernetzungssystem 1,2 und 3 allerdings ist ein wesentlicher Unterschied, dass bei der Peroxidvernetzung (3) wesentlich

4. Ergebnisse und Diskussion

geringere Dehnungen von bis zu 200 % erhalten werden, gegenüber 800 % bei Schwefelvernetzung (siehe Abbildung 74).

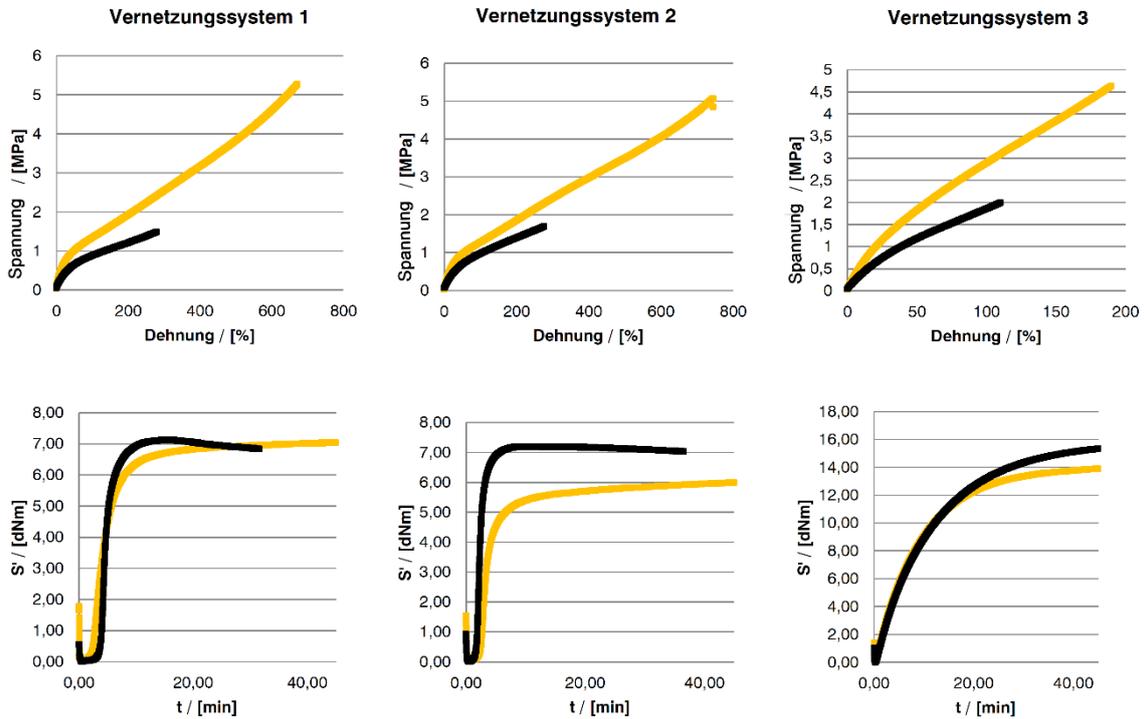


Abbildung 78: Vergleich von drei Vernetzungssystemen. Die Vulkanisate wurden alle aus dem gleichen Batch SBR/Na⁺Cloisite 2,9 Vol.-% hergestellt.

Die Ergebnisse der RDA zeigen für das Vulkanisationssystem 1 eine Erhöhung des Speichermoduls und des Verlustmoduls (siehe Abbildung 79). Die Glasübergangstemperatur T_g wird durch die Füllstoffzugabe nicht signifikant verändert.

Vernetzungssystem 1

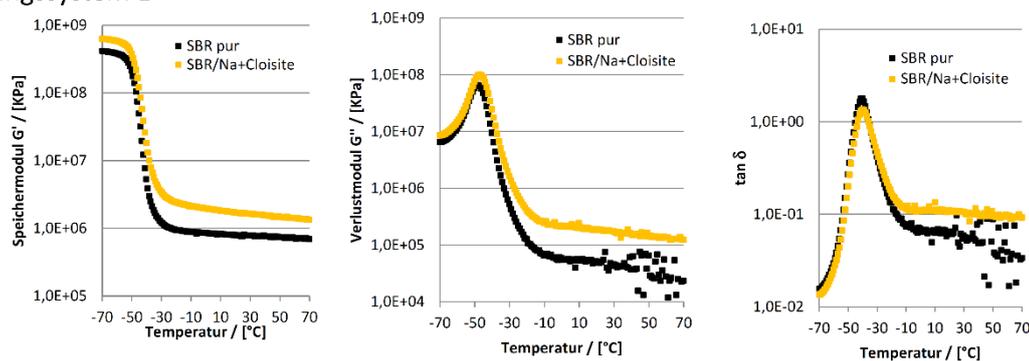


Abbildung 79: Dynamische Eigenschaften (RDA) des Vernetzungssystems 1.

Der Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 20 °C und bei 60°C steigt für die gefüllte Probe gegenüber der ungefüllten Probe. Dies ist ein Indiz dafür, dass das Nanokomposit einen erhöhten Rollwiderstand und bei der Schwefelvernetzung eine erhöhte Nassrutschfestigkeit aufweisen (siehe Tabelle 16).

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 16: Werte aus der obigen Abbildung zum Vergleich.

	$T_g / [^{\circ}\text{C}]$	$\tan \delta$ bei 20 °C	$\tan \delta$ bei 60 °C
SBR (Vernetzer 1)	-48	0,065	0,039
SBR/Na+Cloisite (Vernetzer 1)	-47,2	0,110	0,097

4.4. Nanokomposite aus carboxyliertem Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR)

Um die Polaritätsdifferenz zwischen polarem MMT und unpolarem Kautschuk zu erniedrigen und die Anbindung des MMT an die Polymermatrix zu erleichtern sind zwei Verfahren möglich: Entweder wird der MMT z.B. durch Zugabe von Tensiden hydrophobiert („Organoclay⁸³“) und damit unpolarer gemacht, oder aber der Kautschuk wird polarer gemacht. Nur bei der Polaritätserhöhung des Kautschuks, ist es möglich bei der Vereinzelung der MMT-Plättchen das sehr gute Suspendiermittel Wasser zu verwenden. Daher wurde dieser Ansatz ausgewählt und carboxylierter Styrol-Butadien-Latex (X-SBR-Latex) anstelle von Styrol-Butadien-Latex (SBR-Latex) zur Herstellung von weiteren Nanokompositen verwendet.

4.5.1. Einfluss der Montmorillonitart

Im unvernetzten Zustand ist der Einfluss des Montmorillonits gegenüber dem Füllstoffgehalt gering. Da allerdings die Montmorillonite unterschiedliche Einbauverhältnisse zeigten und so bei gleicher Ausgangslage unterschiedliche Füllstoffgehalte erhalten wurden ist ein Vergleich nicht eindeutig. Bei mechanischer Einmischung ist der Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungswirkung im unvernetzten Nanokomposit marginal und vernachlässigbar klein (siehe Abbildung 80).

4. Ergebnisse und Diskussion

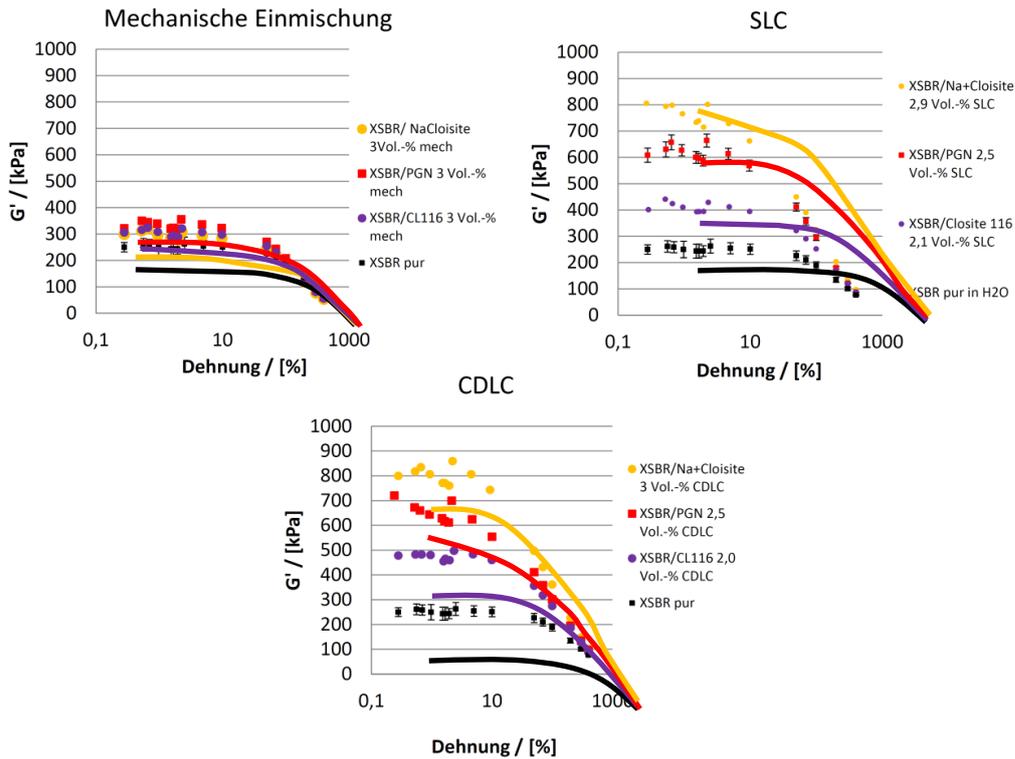


Abbildung 80: RPA-Messung. Einfluss des Montmorillonits. Links oben: Hergestellt durch mechanisches Einmischen. Rechts oben: Hergestellt durch SLC. Unten: Hergestellt durch CDLC.

Für das CDLC- und das SLC-Verfahren ist eine Zunahme der Verstärkung mit zunehmendem Füllstoffgehalt und Schichtsilikatart in folgender Reihenfolge zu beobachten:

$$\text{Cloisite 116} < \text{Nanocor PGN} < \text{Na}^+\text{Cloisite} \quad (13)$$

geringste Verstärkung **beste Verstärkung**

Diese Reihenfolge der Verstärkungswirkung kann auf den zunehmenden Füllstoffgehalt oder auf die Montmorillonittypen zurückzuführen sein. Aus den erhaltenen Ergebnissen kann nicht unterschieden werden welcher dieser Faktoren entscheidend ist.

Die Rheometerkurven zeigen für die mechanische Einmischung einen leichten Unterschied zwischen Cloisite 116, Nanocor PGN und Na⁺Cloisite (siehe Abbildung 81).

4. Ergebnisse und Diskussion

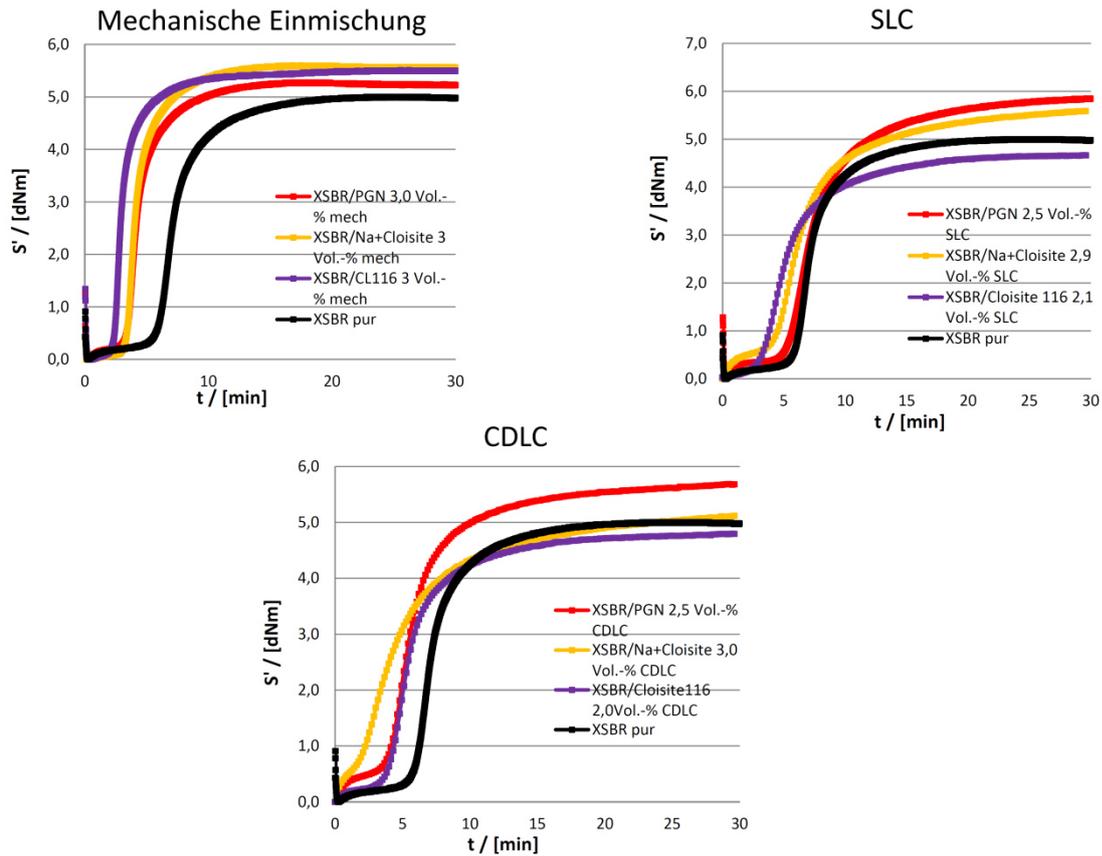


Abbildung 81: Rheometerkurven. Einfluss des Montmorillonits. Links oben: Hergestellt durch mechanisches Einmischen. Rechts oben: Hergestellt durch SLC. Unten: Hergestellt durch CDLC.

Dieser Unterschied ist in den nasschemischen Verfahren nur noch im SLC ersichtlich. Im CDLC-Verfahren sind andere Einflüsse überlagert, so dass auch in der Rheometrie nicht zwischen den einzelnen Schichtsilikaten unterschieden werden kann. Die Auswertung der Verstärkungswirkung im vernetzten Zustand zeigt, dass der Einfluss des Schichtsilikates bei der mechanischen Einmischung nicht sichtbar ist (siehe Abbildung 82). Es liegt keine signifikante Verstärkung gegenüber dem ungefüllten X-SBR vor. Für das SLC- und CDLC-Verfahren ist der Einfluss des Schichtsilikates deutlich: Die Montmorillonite Na⁺Cloisite und Nanocor PGN weisen im Nanokomposite etwa gleiche Verstärkung auf, während Cloisite 116 eine schlechtere Verstärkungswirkung im Nanokomposit ergibt. Es ist aber auch hier nicht eindeutig zwischen der Verstärkungswirkung des Schichtsilikates und des unterschiedlichen Füllstoffgehaltes zu unterscheiden. Klar ist jedoch, dass Nanocor PGN und Na⁺Cloisite trotz leichter Unterschiede im Füllstoffgehalt von 0,5 Vol.-% gleiche Verstärkungswirkung aufweisen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass ab einer gewissen Füllstoffkonzentration die Exfolierung bzw. Dispergierung des Füllstoffs in der Kautschukmatrix nicht mehr gelingt und Agglomerate entstehen, die zu einer Verstärkungswirkung nichts mehr beitragen.

4. Ergebnisse und Diskussion

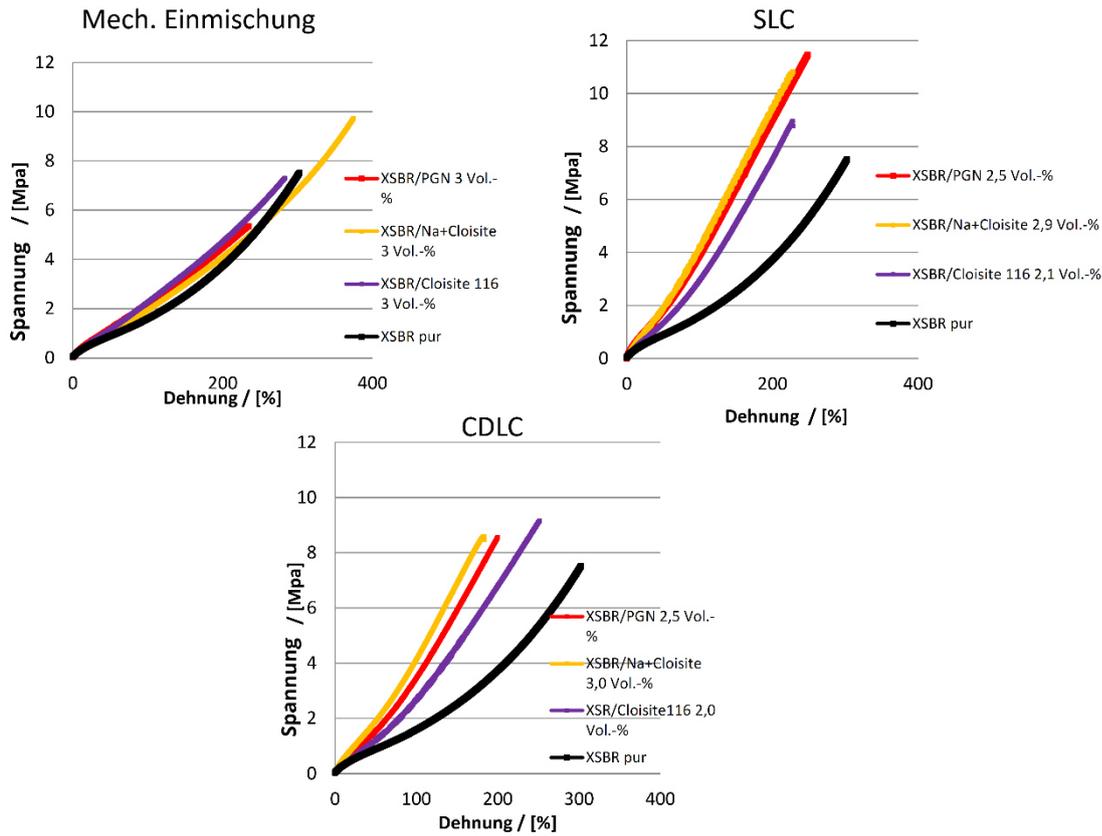


Abbildung 82: Zug-Dehnungskurven. Einfluss des Montmorillonits. Links oben: Hergestellt durch mechanisches Einmischen. Rechts oben: Hergestellt durch SLC. Unten: Hergestellt durch CDLC.

Bei der Quellung im Prüfling IRM 903 ist ein Einfluss des Montmorillonits bei SLC aus den erhaltenen Ergebnissen bei Nanocor PGN und Na⁺Cloisite gleich. Beim CDLC-Verfahren sind Unterschiede zwischen den Montmorilloniten Nanocor PGN und Na⁺Cloisite erkennbar (siehe Abbildung 83). Es lässt sich allerdings nicht mit Sicherheit ausschließen, dass andere Faktoren wie Fällgeschwindigkeit, lokale Fällmittelkonzentration, Einbau-Verhältnis des Montmorillonits das Ergebnis verfälschen könnten.

4. Ergebnisse und Diskussion

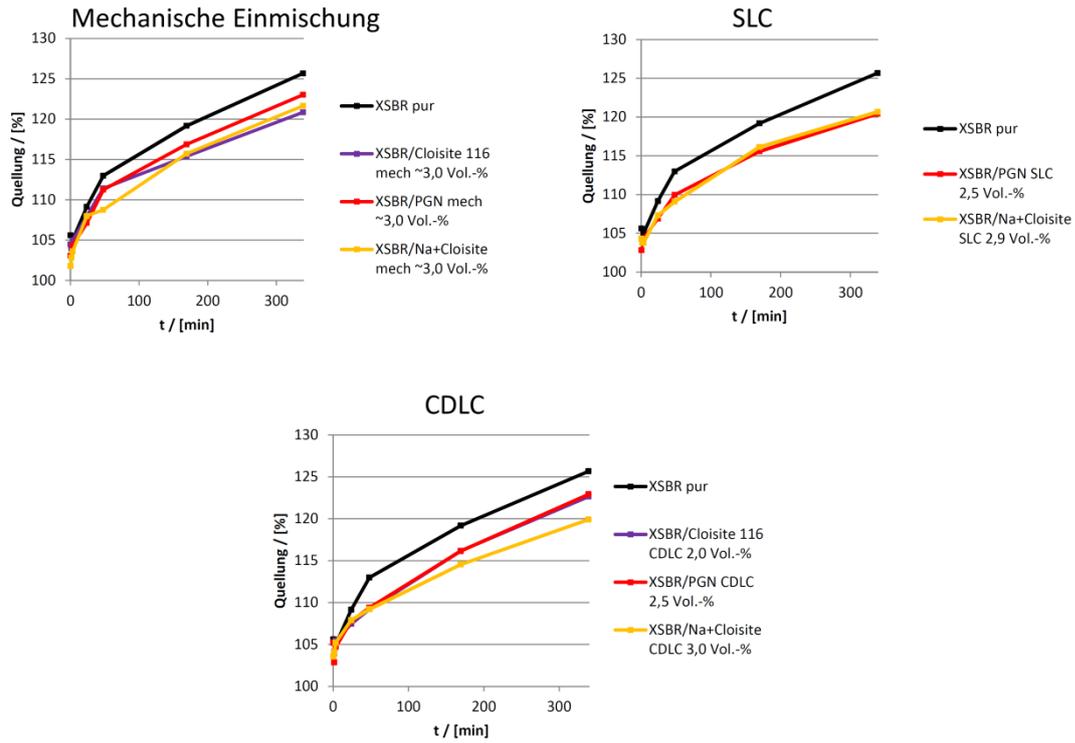


Abbildung 83: Quellungsmessungen. Einfluss des Montmorillonits. Links oben: Hergestellt durch mechanisches Einmischen. Rechts oben: Hergestellt durch SLC. Unten: Hergestellt durch CDLC.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der RDA zeigen unabhängig vom Schichtsilikat eine sehr geringe Verstärkung für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch mechanische Einmischung hergestellt wurden (siehe Abbildung 84).

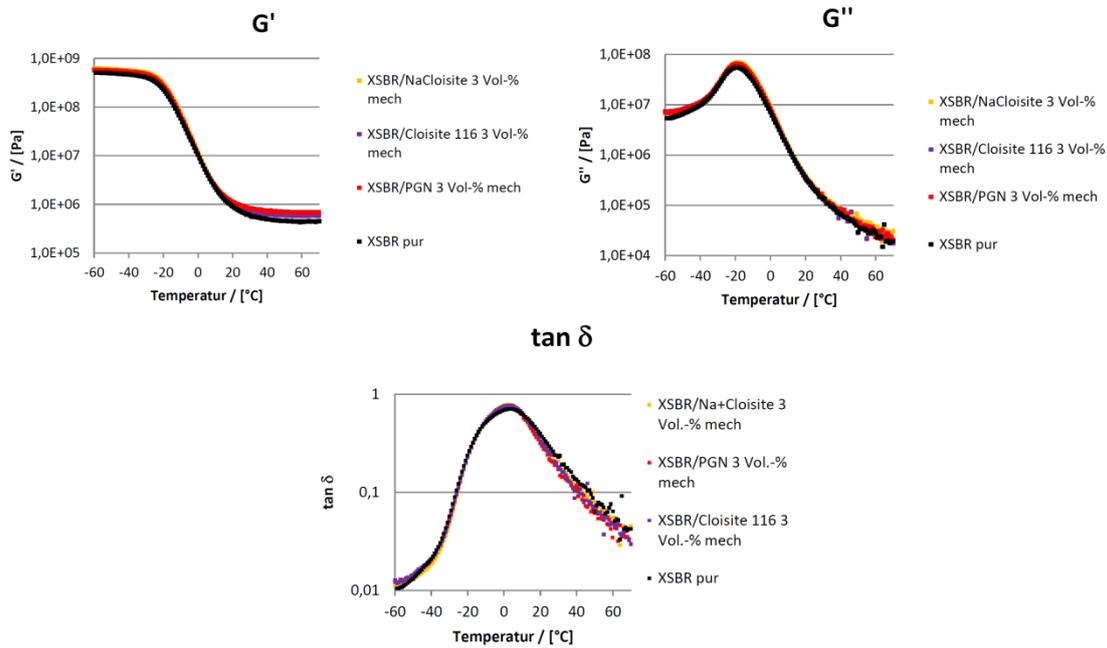


Abbildung 84: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch mechanische Einmischung erhalten wurden.

Weder Nanocor PGN, Cloisite 116 noch Na+Cloisite ergaben eine signifikante Verstärkung gegenüber dem reinen X-SBR. Dies lässt sich durch die mangelnde Exfolierung der Silikatplättchen erklären, die als Pulver in Stapelschichten in die Kautschukmatrix eingebaut werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der RDA-Werte ergaben für X-SBR/MMT-Nanokomposite erhalten durch das CDLC-Verfahren und abhängig vom Montmorillonit eine gute Verstärkung für Na⁺Cloisite und Nanocor PGN (siehe Abbildung 85).

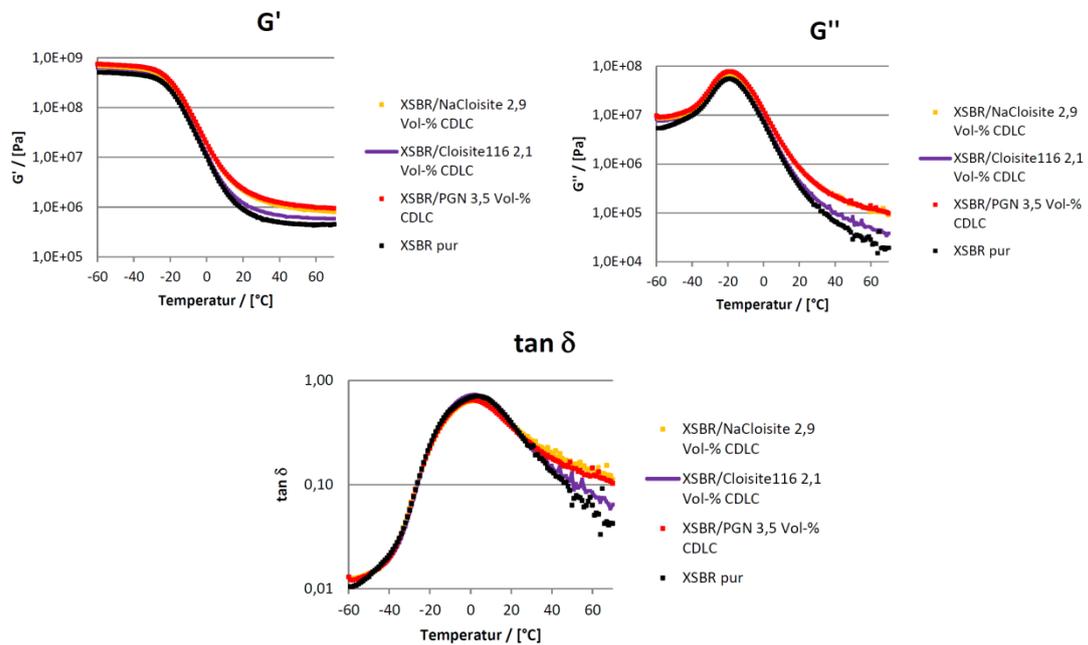


Abbildung 85: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch CDLC erhalten wurden.

Sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' stiegen deutlich an. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ergibt eine starke Erhöhung für X-SBR/Na⁺Cloisite und X-SBR/PGN-Nanokomposite besonders im Temperaturbereich $T > 25$ °C.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Messungen der RDA-Werte ergaben für X-SBR/MMT-Nanokomposite erhalten durch das SLC-Verfahren und abhängig vom Montmorillonit eine gute Verstärkung für Na+Cloisite und Nanocor PGN (siehe Abbildung 86).

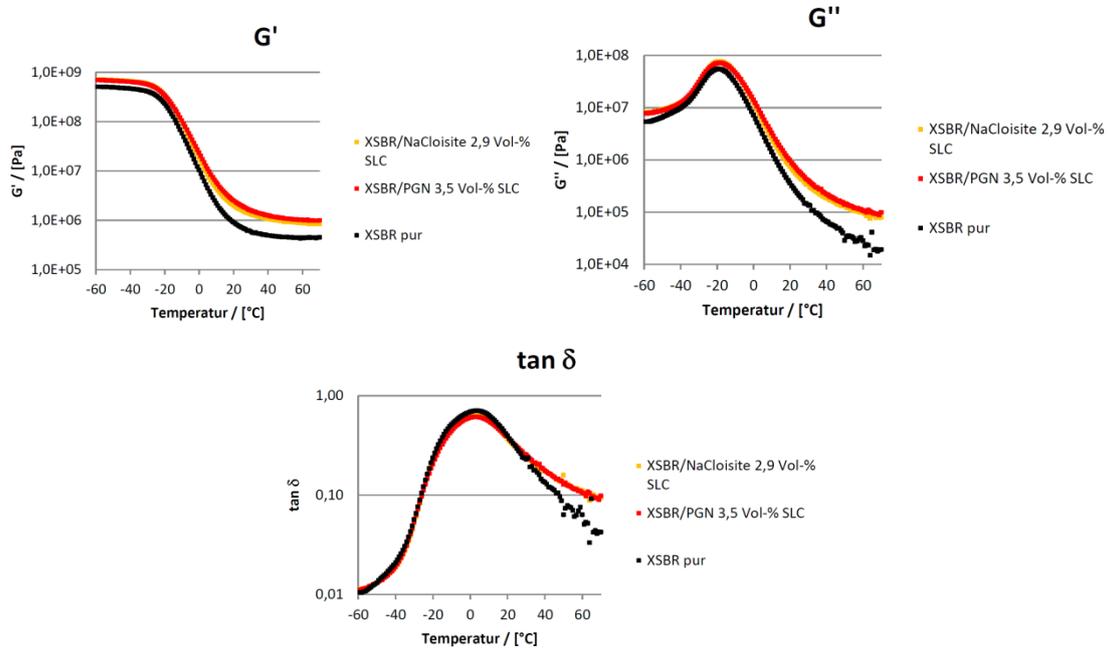


Abbildung 86: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch SLC erhalten wurden.

Sowohl der Speichermodul G' als auch der Verlustmodul G'' stiegen deutlich an. Der Verlustfaktor $\tan \delta$ ergibt eine starke Erhöhung für X-SBR/Na+Cloisite und X-SBR/PGN-Nanokomposite besonders im Temperaturbereich $T > 25$ °C (siehe Tabelle 18).

Tabelle 17: Rubber Dynamic Analysis.

Kautschuk	Füllstoff / Füllstoffgehalt	Herstellungsmethode	T_g / [°C]	$\tan \delta$ bei 20 °C	$\tan \delta$ bei 60 °C
X-SBR	-		-19,1	0,397	0,064
X-SBR	Na ⁺ Cloisite / 3 Vol.-%	Mech. Einmischung	-18,1	0,350	0,049
X-SBR	PGN / 3 Vol.-%	Mech. Einmischung	-19,1	0,315	0,035
X-SBR	Cloisite 116 / 3 Vol.-%	Mech. Einmischung	-19,1	0,332	0,048
X-SBR	Na ⁺ Cloisite / 2,9 Vol.-%	SLC	-19,1	0,369	0,112
X-SBR	PGN / 3,5 Vol.-%	SLC	-19,1	0,390	0,106
X-SBR	Na ⁺ Cloisite / 2,9 Vol.-%	CDLC	-19,1	0,383	0,122
X-SBR	PGN / 3,5 Vol.-%	CDLC	-19,1	0,362	0,145
X-SBR	Cloisite 116 / 2,1 Vol.-%	CDLC	-19,1	0,372	0,084

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5.2. Einfluss der Herstellungsmethode

Der Einfluss der Herstellungsmethode auf die Verstärkungswirkung im unvernetzten Zustand ist für die unterschiedlichen Montmorillonite deutlich sichtbar (siehe Abbildung 87). Während die mechanische Einmischung nur geringe Verstärkungswirkung zeigt, ergeben sowohl das SLC-Verfahren als auch das CDLC-Verfahren deutlich verstärkte Nanokomposite. Zwischen den beiden nasschemischen Verfahren SLC und CDLC lässt sich aber in ihrer Verstärkungswirkung kein Unterschied erkennen.

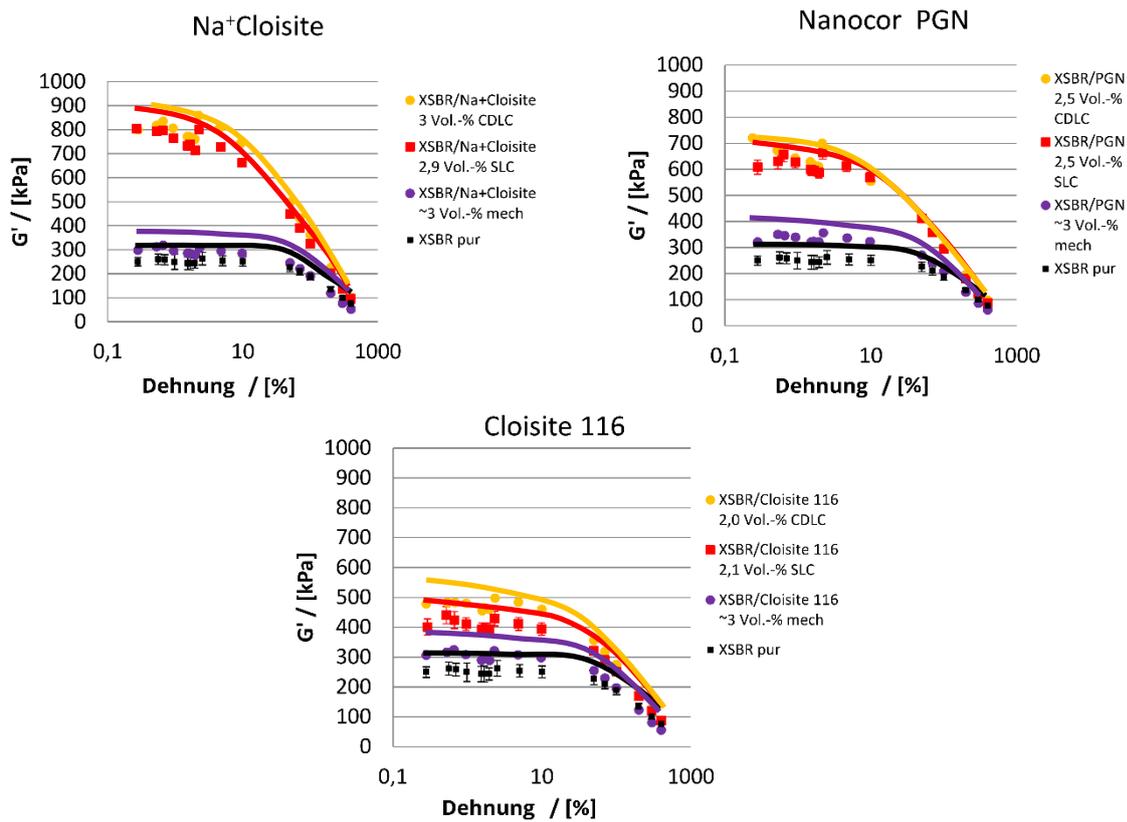


Abbildung 87: RPA-Kurven. Einfluss der Herstellungsmethode. Aufgetragen sind je Schichtsilikat, die Ergebnisse für drei unterschiedliche Herstellungsmethoden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Rheometerkurven zeigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Herstellungsverfahren (siehe Abbildung 88). Vor allem die Form der Kurve unterscheidet sich. Es lässt sich jedoch weder in der t_2 - noch in der t_{90} -Zeit noch in $S'_{\max} - S'_{\min}$ ein eindeutiger Trend, der über die verschiedenen Montmorillonite hinweg gleich wäre, ablesen.

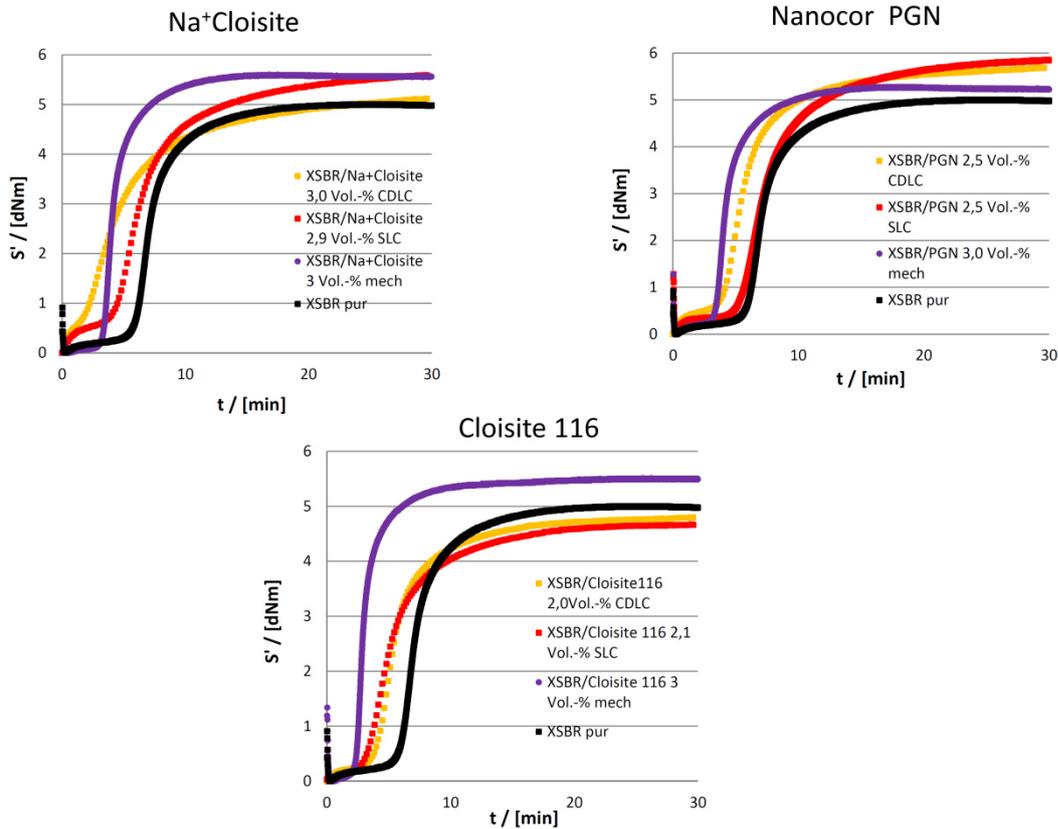


Abbildung 88: Rheometerkurven. Einfluss der Herstellungsmethode. Aufgetragen sind je Schichtsilikat, die Ergebnisse für drei unterschiedliche Herstellungsverfahren.

Die Ergebnisse der Zug-Dehnung zeigen systematisch über die verschiedenen Montmorillonite hinweg für die Herstellungsverfahren SLC und CDLC gleich gute Verstärkungswirkung (siehe Abbildung 89). Im Gegensatz zeigen die Graphen in Abbildung 92 keine signifikante Verstärkungswirkung für die mechanische Einmischung. Für den E-Modul ergibt sich ein Verstärkungsfaktor gegenüber dem ungefüllten Kautschuk bei einem Füllstoffgehalt von 3,5 Vol.-% von etwa zwei. Für die Zugfestigkeit wird ein Verstärkungsfaktor von ca. 1,25 erhalten. Die Bruchdehnung nimmt leicht ab. Für $\sigma_{200\%}$ liegt der Verstärkungsfaktor bei einem Füllstoffgehalt von 3,5 Vol.-% bei etwa 2,6 vor.

4. Ergebnisse und Diskussion

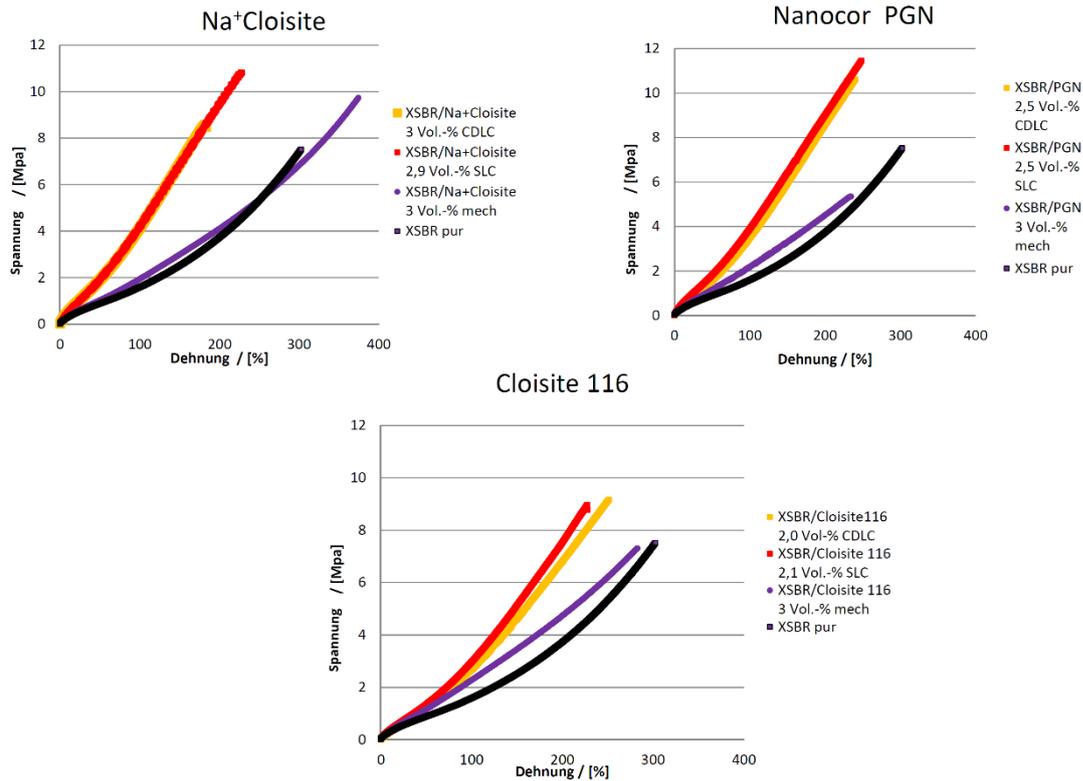


Abbildung 89: Zug-Dehnungs-Kurven. Einfluss der Herstellungsmethode. Aufgetragen sind je Schichtsilikat, die Ergebnisse für drei unterschiedliche Herstellungsmethoden.

Die Ergebnisse der Quellungsmessung zeigen für Nanocor PGN eine stärkere Abnahme des Quellgrades für SLC als für CDLC und mechanische Einmischung (siehe Abbildung 90 und 91). Dies deutet daraufhin, dass im Fall von SLC eine bessere Vereinzelnung der Silikatplättchen erreicht werden konnte. Bei Na⁺Cloisite lässt sich nicht eindeutig zwischen SLC, CDLC und mechanischer Einmischung unterscheiden.

4. Ergebnisse und Diskussion

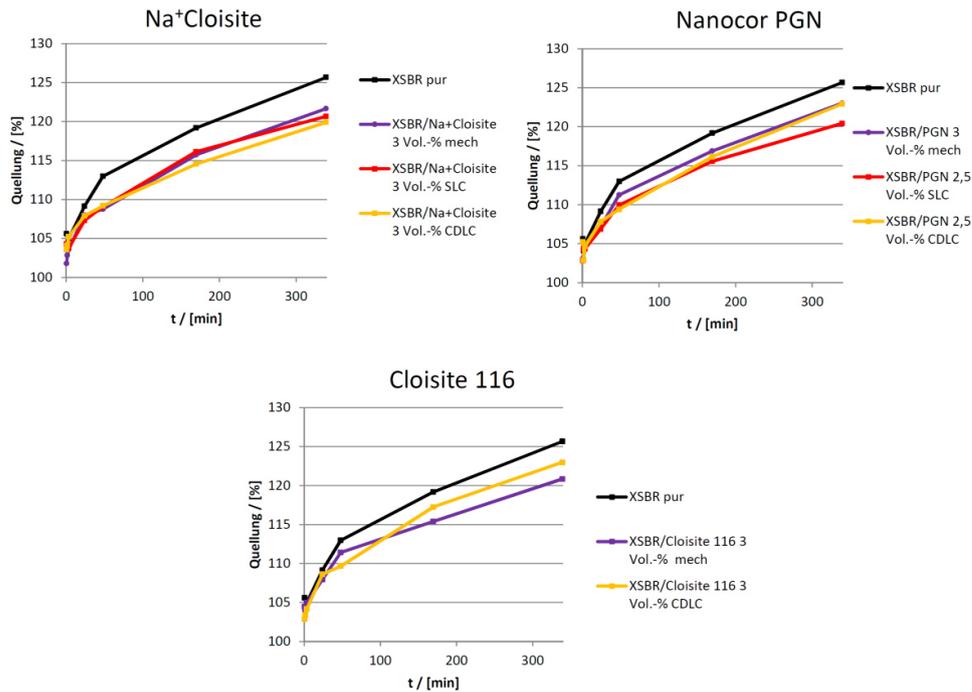


Abbildung 90: Quellungsmessungen. Einfluss der Herstellungsmethode. Aufgetragen sind je Montmorillonit, die Ergebnisse für unterschiedliche Herstellungsverfahren.

Die Ergebnisse des Krauss-Plot für X-SBR/PGN (siehe Abbildung 91) zeigen eine Wechselwirkung der Reihenfolge: $PGN_{SLC} > PGN_{CDLC} > PGN_{mech}$. Das bedeutet, dass hier die SLC-Methode am besten funktioniert hat, während CDLC und mechanische Einmischung eine schlechtere Dispergierung aufweisen. Dabei werden die beiden Werte für PGN_{mech} und PGN_{CDLC} bei $\sim 0,015 \phi/(1-\phi)$ als Ausreißer betrachtet.

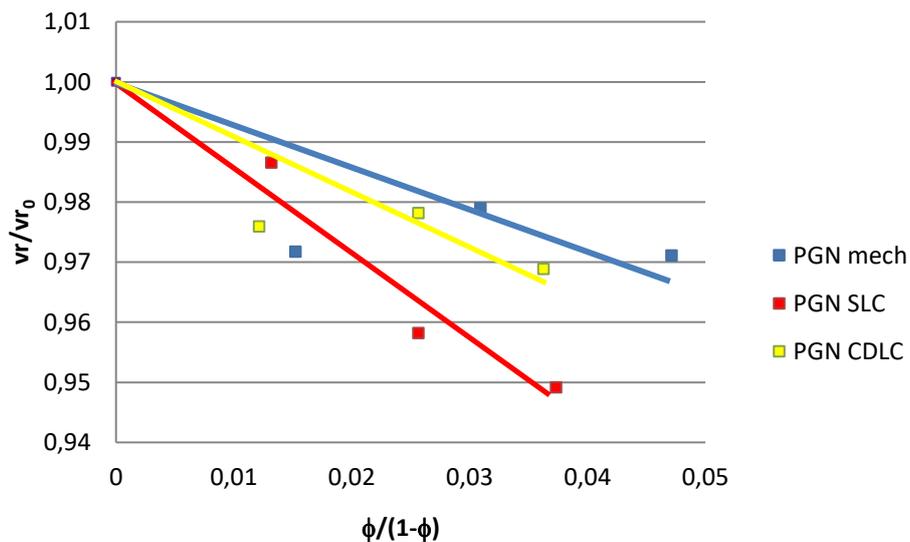


Abbildung 91: Krauss-Plot: Einfluss der Herstellungsmethode auf die Quellungseigenschaften für X-SBR-Nanokomposite hergestellt aus Nanocor PGN.

4. Ergebnisse und Diskussion

Werden anhand der RDA-Werte die Herstellungsverfahren von X-SBR/PGN- Nanokompositen verglichen, so sind sowohl das CDLC als auch die SLC-Verfahren gleichwertig in ihren Verstärkungswerten (siehe Abbildung 92). Die mechanische Einmischung ist für X-SBR/PGN-Nanokomposite nicht verstärkend.

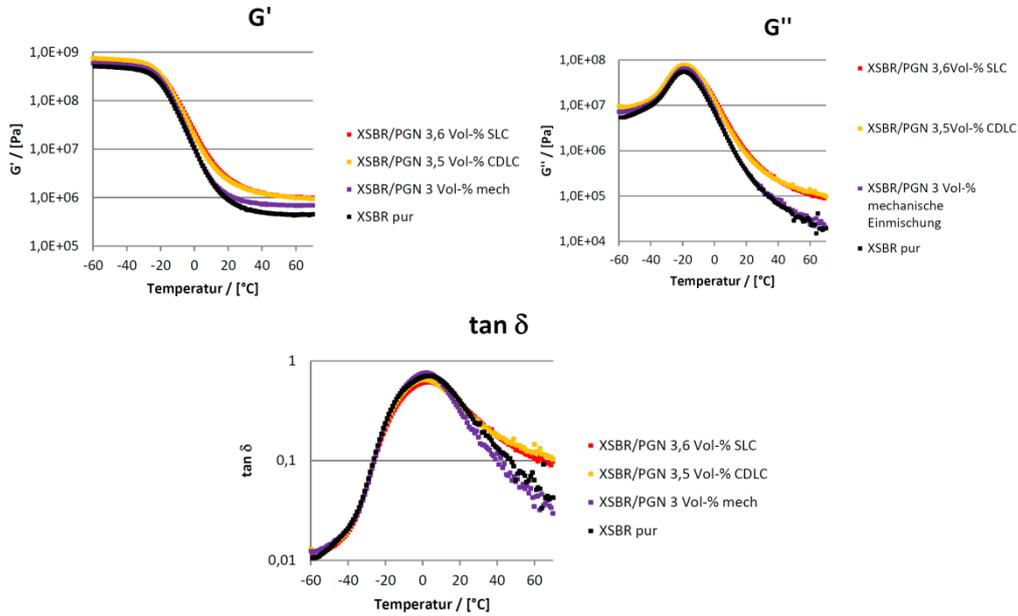


Abbildung 92: Einfluss der Herstellungsmethode auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite.

Werden anhand der RDA-Werte die Herstellungsverfahren von X-SBR/Na+Cloisite- Nanokompositen verglichen, so sind sowohl das CDLC als auch die SLC-Verfahren gleichwertig in ihren Verstärkungswerten. Die mechanische Einmischung ist für X-SBR/Na+Cloisite-Nanokomposite nicht verstärkend (siehe Abbildung 93).

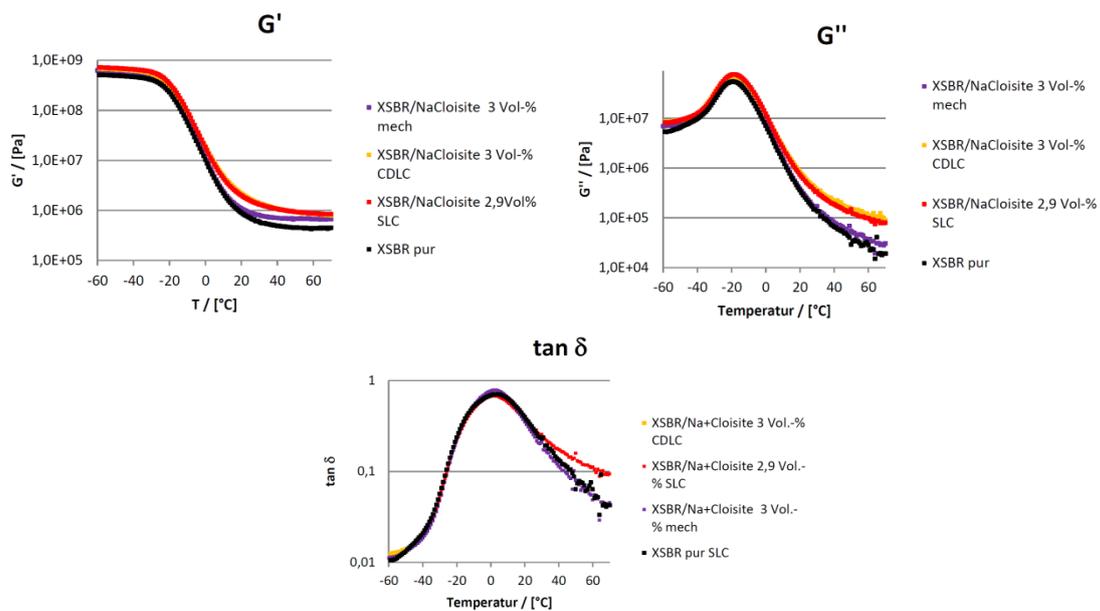


Abbildung 93: Einfluss der Herstellungsmethode auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/Na+Cloisite-Nanokomposite.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5.3. Einfluss des Füllstoffgehaltes

Für die unvernetzten X-SBR/PGN-Nanokomposite zeigt sich bei der mechanischen Einmischung nur ein sehr geringer Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungswerte (siehe Abbildung 94 unten). Für X-SBR/PGN-Nanokomposite aus dem SLC- und CDLC-Verfahren zeigt sich, dass die Verstärkung mit steigendem Füllstoffgehalt an MMT zunimmt (siehe Abbildung 94 links oben und rechts oben).

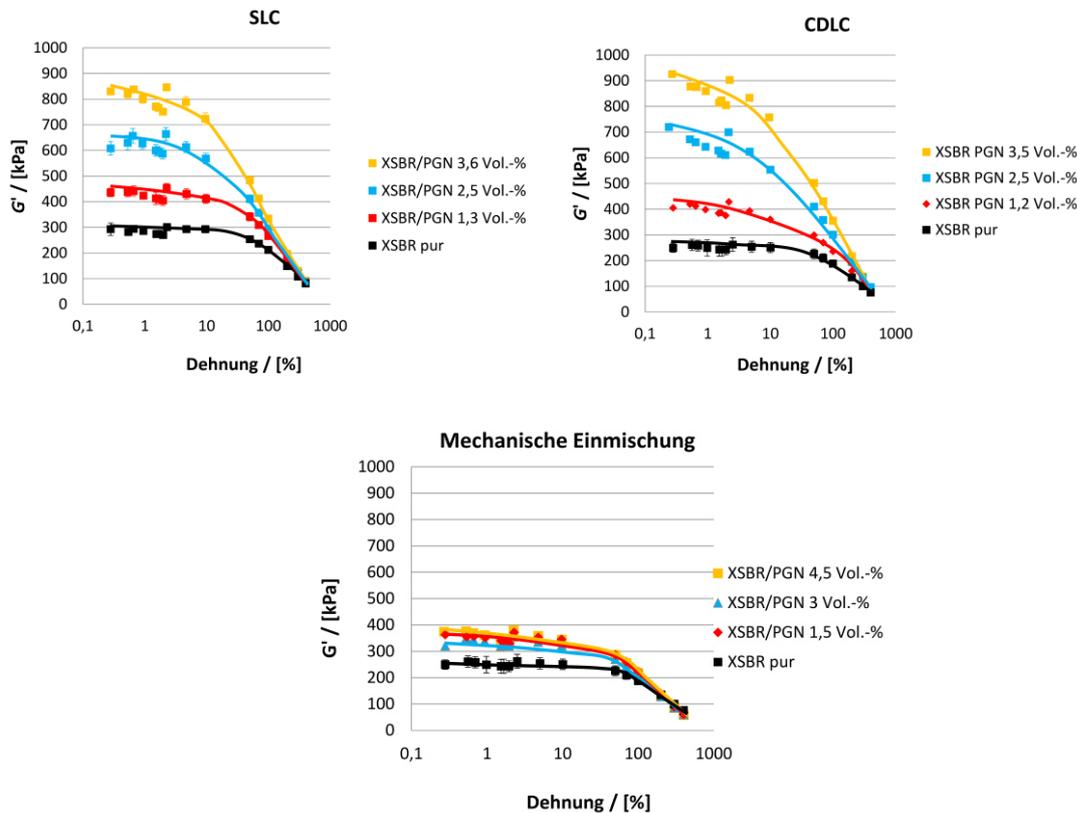


Abbildung 94: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften in unvernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen.

Die Rheometerkurven zeigen Unterschiede zwischen den verschiedenen Herstellungsverfahren (siehe Abbildung 95). Vor allem die Form der Kurve unterscheidet sich. Im Allgemeinen nimmt die t_{2-} Zeit mit steigendem Füllstoffgehalt ab. Weder für die t_{90-} Zeit noch für $S'_{\max}-S'_{\min}$ lässt sich ein eindeutiger Trend in Abhängigkeit vom Füllstoffgehalt erkennen. Bei den gefüllten Systemen SLC und CDLC werden ausgeprägte marching modula beobachtet, die bei mechanischer Einmischung nicht auftreten. Die t_{90-} Zeit wird bei der mechanischen Einmischung verkürzt. Bei der Herstellung mittels CDLC bleibt die t_{90-} Zeit in etwa im gleichen Rahmen. Bei der Herstellung mittels SLC wird die t_{90-} Zeit leicht vergrößert. Die Drehmomentwerte liegen bei 5 – 7 dNm, nur bei der Herstellung mittels CDLC etwas darunter, zwischen 5-6 dNm.

4. Ergebnisse und Diskussion

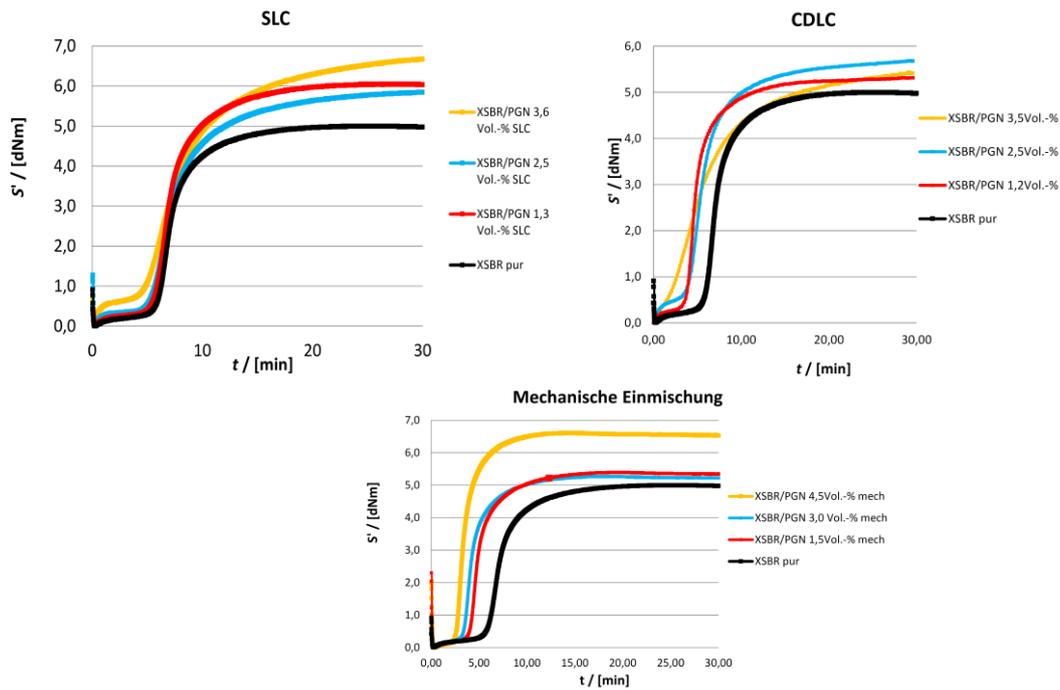


Abbildung 95: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Rheometerkurven.

Bei den vernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen zeigt sich ähnlich wie für die unvernetzten Nanokomposite kein Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungseigenschaften, wenn der MMT ohne Quellung in die Kautschukmatrix eingearbeitet wird (siehe Abbildung 96). Die Zug-Dehnungskurven zeigen eine Erniedrigung der Bruchdehnung.

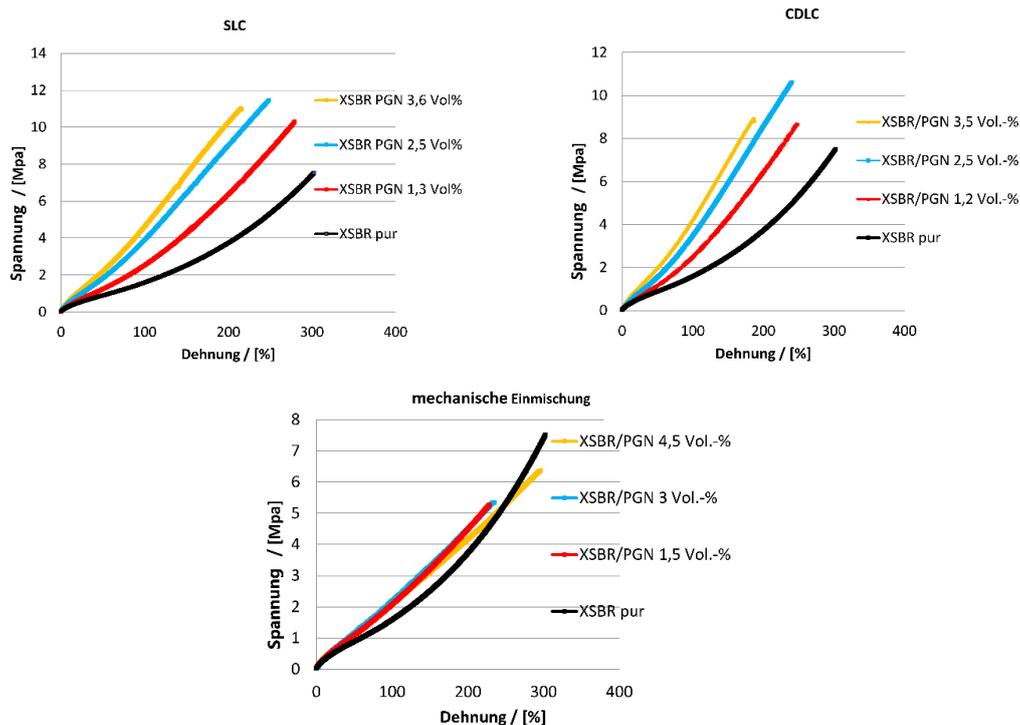


Abbildung 96: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Zug-Dehnungswerte.

4. Ergebnisse und Diskussion

Bei den SLC- und CDLC-Verfahren zeigt sich, dass die Verstärkung mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt. Es wird eine Perkolationschwelle von etwa 2 Vol.-% MMT im X-SBR erhalten (siehe Abbildung 97). Die Trends sind in guter Übereinstimmung mit den Werten aus dem Krauss-Plot (Abbildung 91). Die Abschwächung der Zugfestigkeit bei höheren Füllstoffgehalten deutet darauf hin, dass Montmorillonit bei geringerem Füllstoffgehalt eher exfoliiert vorliegt als bei höherem Füllstoffgehalt, weil bei höherem Füllstoffgehalt mehr Silikatplättchen reaggregieren oder agglomerieren und so nicht die ganze Verstärkungswirkung des Montmorillonits bei kompletter Vereinzelung der Silikatplättchen ausgeschöpft wird.

Einfluss des Füllstoffgehaltes (PGN)

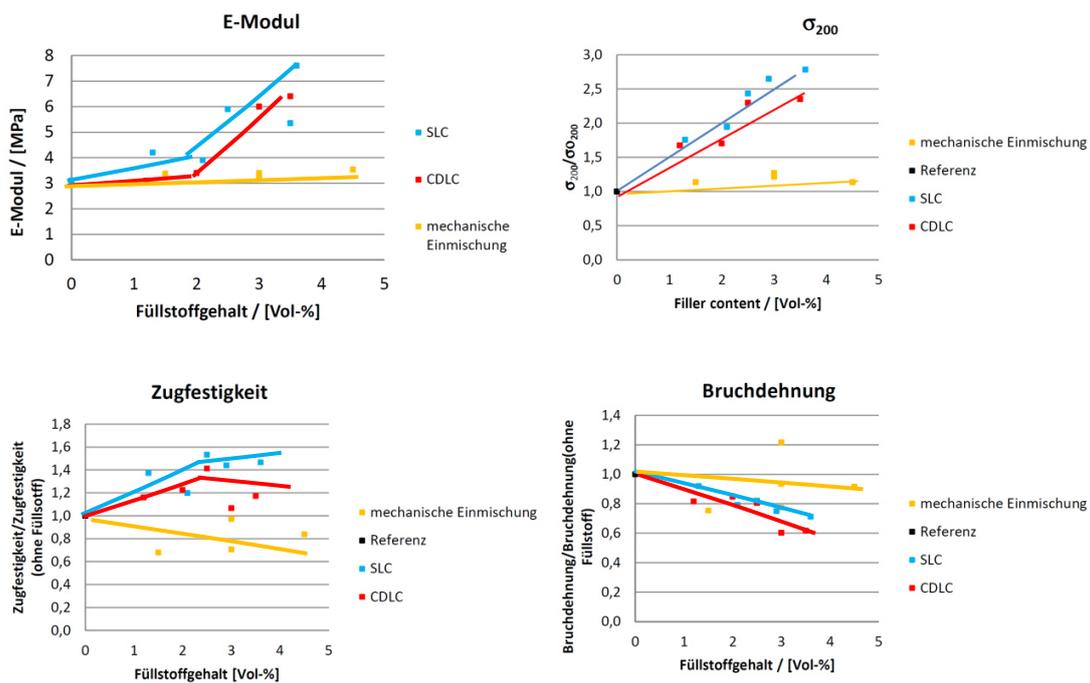


Abbildung 97: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf verschiedene Eigenschaften in vernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen.

Aus der Quellung wird ersichtlich, dass die durch CDLC-Verfahren hergestellten Nanokomposite bis auf bei dem Schichtsilikat $\text{Na}^+\text{Cloisite}$ keine Verbesserung der Quelleigenschaften gegenüber Nanokompositen, die auf mechanischem Weg eingemischt wurden, aufweisen (siehe Abbildung 98).

4. Ergebnisse und Diskussion

Die aus dem SLC-Verfahren gewonnenen Nanokomposite dagegen weisen eine geringe Verbesserung des Quellverhaltens auf.

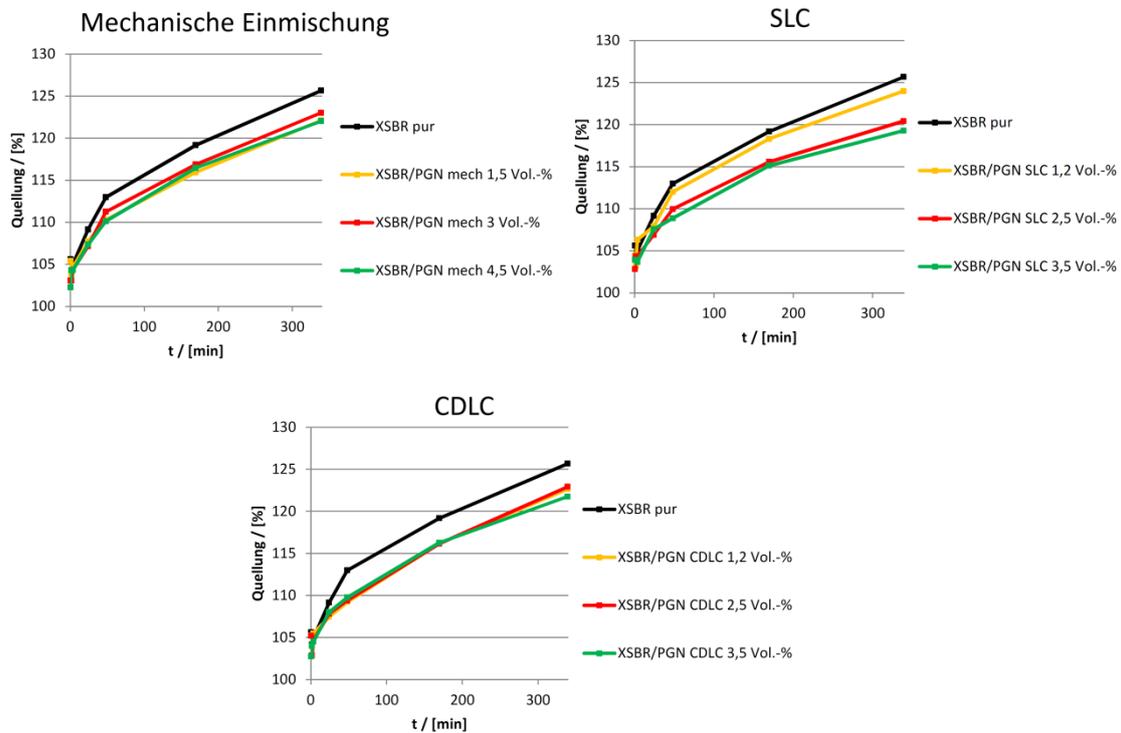


Abbildung 98: Quellung von X-SBR/PGN-Nanokompositen. Einfluss der Füllstoffgehaltes. Links oben: Hergestellt durch mechanisches Einmischen. Rechts oben: Hergestellt durch SLC. Unten: Hergestellt durch CDLC.

Aus der Tabelle 17 ist ersichtlich, dass die Glasübergangstemperatur T_g durch den Einbau des Montmorillonits Nanocor PGN in X-SBR nicht geändert wird.

Tabelle 18: Rubber Dynamic Analysis.

Kautschuk	Füllstoff & Füllstoffgehalt	Herstellungsmethode	T_g / [°C]	$\tan \delta$ bei 20 °C	$\tan \delta$ bei 60 °C
X-SBR	-	-	-19,1	0,397	0,064
X-SBR	PGN 1,5 Vol.-%	mech. Einmischung	-19,1	0,349	0,041
X-SBR	PGN 3 Vol.-%	mech. Einmischung	-19,1	0,315	0,035
X-SBR	PGN 4,5 Vol.-%	mech. Einmischung	-18,1	0,376	0,065
X-SBR	PGN 1,3 Vol.-%	SLC	-19,1	0,366	0,061
X-SBR	PGN 2,5 Vol.-%	SLC	-18,1	0,368	0,082
X-SBR	PGN 3,5 Vol.-%	SLC	-19,1	0,390	0,106
X-SBR	PGN 1,2 Vol.-%	CDLC	-19,1	0,372	0,074
X-SBR	PGN 2,5 Vol.-%	CDLC	-18,1	0,380	0,107
X-SBR	PGN 3,5 Vol.-%	CDLC	-19,1	0,362	0,145

4. Ergebnisse und Diskussion

Aus der RDA-Messung der X-SBR/PGN-Nanokomposite mit mechanischer Einmischung ist deutlich, dass keine signifikante Änderung des Speichermoduls G' , des Verlustmoduls G'' oder des Verlustfaktors $\tan \delta$ vorliegt (siehe Abbildung 99).

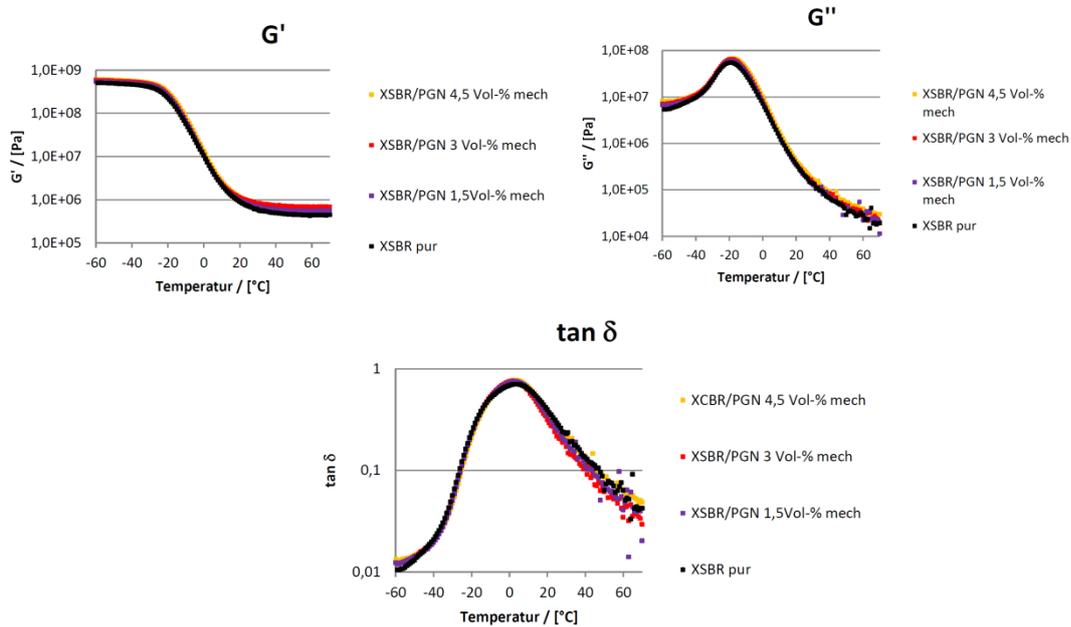


Abbildung 99: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite welche durch mechanische Einmischung erhalten wurden.

Die RDA-Messungen der mittels SLC-Methode erhaltenen X-SBR/PGN-Nanokomposite zeigen dagegen eine Verbesserung des Speichermoduls G' bei einer gleichzeitigen Erhöhung des Verlustmoduls G'' (siehe Abbildung 100).

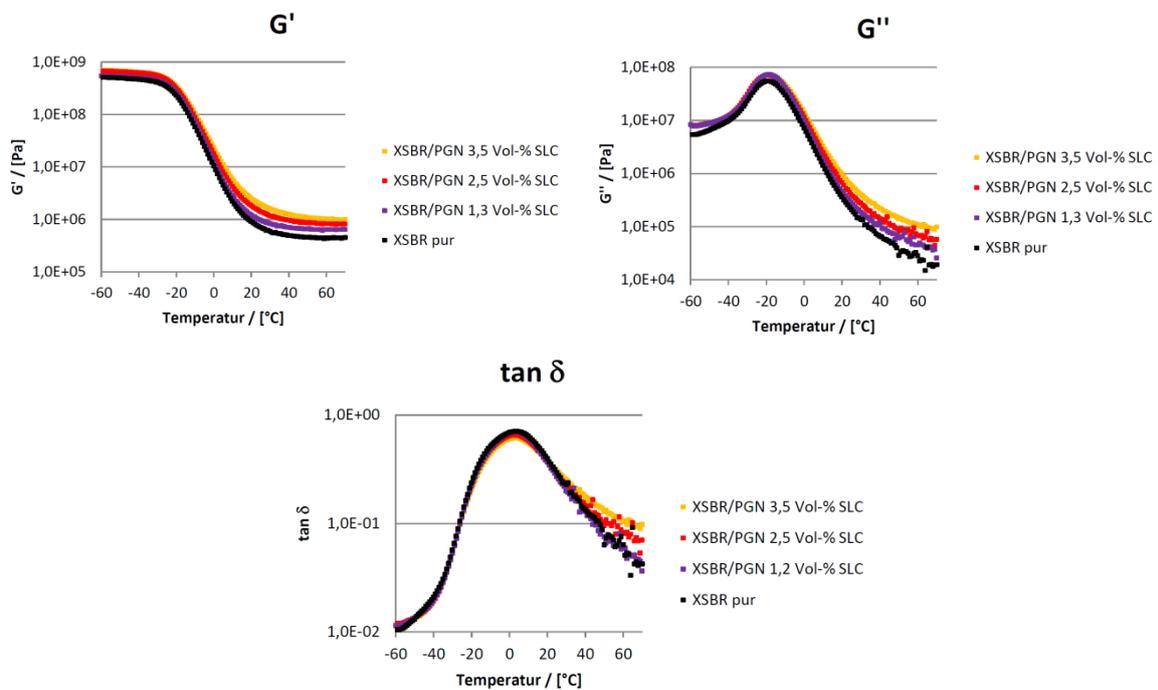


Abbildung 100: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite welche durch SLC erhalten wurden.

4. Ergebnisse und Diskussion

Dies ist auch im Verlustfaktor deutlich zu sehen. Beim $\tan \delta$ bei 20 °C ist der Unterschied zwischen den Nanokompositen marginal. Der $\tan \delta$ bei 60 °C erhöht sich mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutlich. Diese Erhöhung nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt in allen Graphen konsistent zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Nassrutschfestigkeit der erhaltenen Nanokomposite sich nicht unterscheidet, während der Rollwiderstand sich mit zunehmendem Füllstoffgehalt erhöht. Die RDA-Messungen der mittels CDLC-Methode erhaltenen X-SBR/PGN-Nanokomposite zeigen eine Verbesserung des Speichermoduls G' bei einer gleichzeitigen Erhöhung des Verlustmoduls G'' (siehe Abbildung 101).

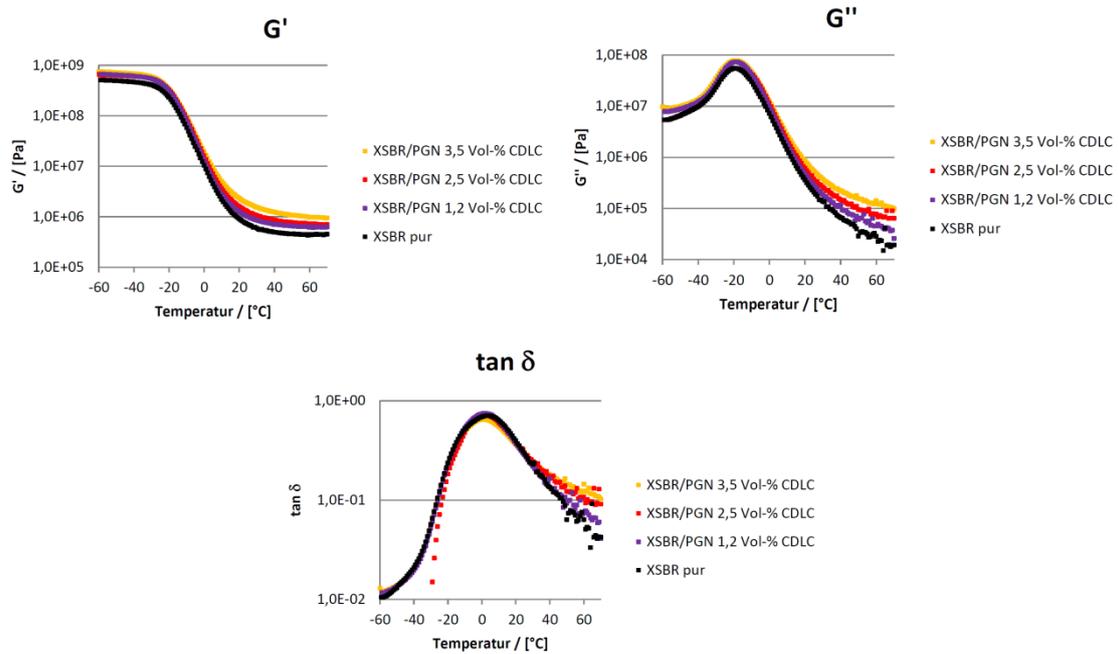


Abbildung 101: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite welche durch CDLC erhalten wurden.

Dies ist auch im Verlustfaktor deutlich zu sehen. Im $\tan \delta$ bei 20 °C ist der Unterschied zwischen den Nanokompositen marginal. Der $\tan \delta$ bei 60 °C erhöht sich mit zunehmendem Füllstoffgehalt deutlich. Der gleiche Trend ist beim Verlustmodul G'' sichtbar. Die Erhöhung nimmt mit zunehmendem Füllstoffgehalt in allen Graphen konsistent zu. Dabei sind die Werte noch höher als bei der SLC-Methode.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.5.4. Vereinzelung der Silikatplättchen

XRD-Messungen ausgewählter X-SBR-Nanokomposite zeigen im Gegensatz zum reinen Schichtsilikat Nanocor PGN, das einen Schichtabstand von 1,24 nm aufweist, dass im X-SBR/PGN-Nanokomposit eine Aufweitung des Schichtabstands auf 1,44 -1,49 nm erfolgt ist (siehe Tabelle 19 und Abbildung 102). Es zeigt sich allerdings, dass gegenüber der mechanischen Einmischung hier kein entscheidender Vorteil erzielt werden konnte, da auch diese konventionell hergestellten Komposite einen aufgeweiteten Schichtabstand von 1,46 nm aufweisen. Aufgrund der Tatsache, dass Calcium- und Magnesium-Montmorillonite einen Schichtabstand von 1,52-1,55 nm aufweisen können ist davon auszugehen, dass Kationen in die Zwischenschichten eingelagert wurden und es zu einer Reaggregation der Silikatplättchen gekommen ist. Dies bedeutet, dass es bei der Koagulation zu einem Kationenaustausch gekommen ist und Mg^{2+} -Ionen in die Schichten eingelagert wurden.

Tabelle 19: Werte der Röntgenbeugungsmessungen von X-SBR-Nanokompositen welche aus Abbildung 102 entnommen wurden.

Bezeichnung	Art	2θ / [°]	D / [nm]	Intensität/ [Counts]
DIK-G6	X-SBR/PGN 3,5 Vol.-% CDLC Stern-Endstück	5,915	1,49	626
DIK-G7	X-SBR pur SLC	-	-	-
DIK-G8	X-SBR/PGN 2,5 Vol.-% CDLC Stern-Endstück	6,119	1,44	481
DIK-G9	X-SBR/PGN 3 Vol.-% mech. Einmischung	6,035	1,46	1190
DIK-G10	X-SBR/PGN 2,5 Vol.-% SLC	6,035	1,46	761

4. Ergebnisse und Diskussion

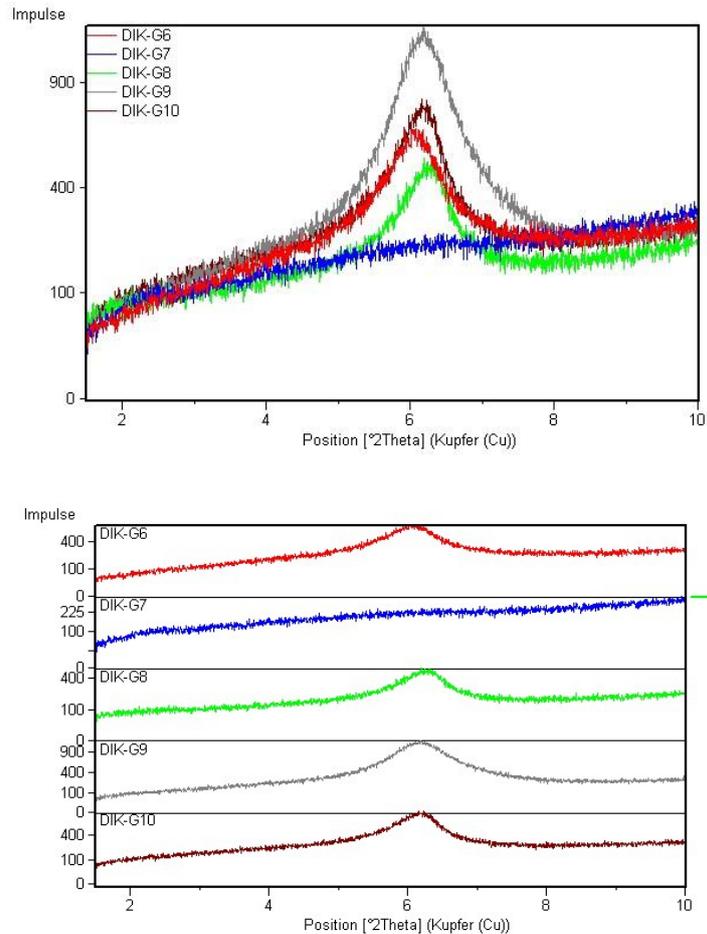


Abbildung 102: Röntgenbeugungsmessungen von X-SBR-Nanokompositen. Oben: Die Graphen sind übereinandergelegt. Unten: Die Graphen untereinander angeordnet. Zur Probenbezeichnung siehe Tabelle 19.

Dies erklärt auch, warum der Einsatz von DPG in der Vulkanisationsmischung notwendig ist, da durch Scherung unter Walzeneinwirkung Zwischenschicht-Ionen freigesetzt werden, die die Vulkanisation beeinflussen. Diese zwischen den reaggregierten Schichten befindlichen Ionen werden auch durch häufiges Waschen des Kautschuks in Wasser nicht ausgewaschen. Die vor der Exfolierung so wichtige Abwesenheit von zweiwertigen Ionen wird durch das Fällungsmittel wiederhergestellt, so dass die vorher erfolgte Vereinzelung der Plättchen teilweise rückgängig gemacht wird, bevor sie in den Kautschuk eingebaut wird.

4.5. Nanokomposite aus Sekundär-Latices

Es wurde ein Nanokomposit aus einem Sekundärlatex auf SBR-Basis hergestellt. Dazu wurde ein SBR-Kautschukballen in Lösungsmittel aufgelöst und mittels eines Ultramischers und Tensides redispergiert. Der redispergierte Latex wurde mit einer MMT-Suspension (mit dem MMT Nanocor PGN) im CDLC-Verfahren zu einem Nanokomposit verarbeitet. Als Tensid wurde Na⁺Stearat verwendet. Das Zweitlatex-SBR/MMT-Nanokomposit wurde mit dem reinen Zweitlatex, dem reinen Kautschukballen, der Einmischung des trockenen MMT auf der Walze und der Einmischung des MMT und zusätzlich pulverförmigen Calciumchlorids verglichen. Es wurde das Vernetzungssystem 1 verwendet. Die Ergebnisse der Zug-Dehnung zeigen eine signifikante Verstärkung nur im Falle des CDLC-Verfahrens über den Zweitlatex (siehe Abbildung 103).

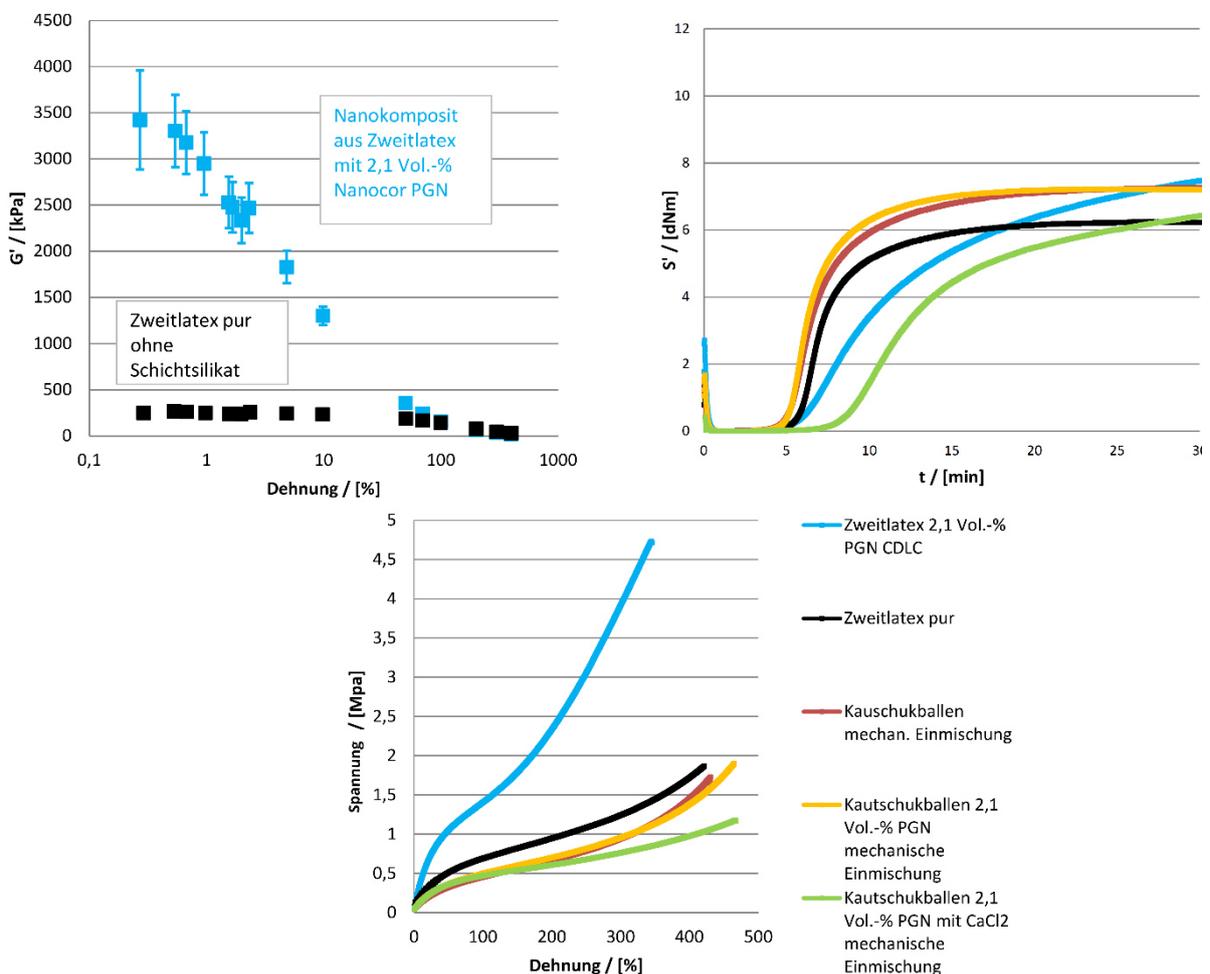


Abbildung 103: Ergebnisse für einen Sekundärlatex aus SBR 4057.

Alle anderen Verfahren ergeben keine Verstärkungswirkung gegenüber dem reinen Kautschuk. Die Rheometerkurve zeigt, dass das Fällungsmittel CaCl₂ trotz eines Auswaschprozesses in der Mischung zurückbleibt und die Vulkanisation maßgeblich verlangsamt. Weiter lässt sich aus den relativ ähnlichen Rheometerkurven und dennoch unterschiedlichem Zug-Dehnungsverhalten zwischen dem CDLC-

4. Ergebnisse und Diskussion

Produkt und mechanischer Einmischung von Schichtsilikat MMT unter Hinzufügung von CaCl_2 schließen, dass die Fällung das Produkt so vereinzelt bzw. die Anbindung an die Kautschukmatrix so weit erhöht, dass keine so dicht gepackte Struktur wie im reinen Pulver entsteht. Diese Indizien weisen auf eine gegenüber dem Pulver aufgeweitete Struktur der MMT-Plättchen hin. Durch die Verwendung eines Zweitlatex wurde gezeigt, dass es möglich ist mit diesem Verfahren Nanokomposite aus Kautschuken zu erhalten, die normalerweise nicht in Latexform vorliegen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.7 Zusammenfassende Diskussion

Bei NR-Nanokompositen ergeben sich bei Verwendung des Vernetzungssystems 2 mit den zwei Schichtsilikaten Nanocor PGN und Cloisite 116 sowie unterschiedlichen Herstellungsverfahren die in Abbildung 104 gezeigten relativen Verstärkungen bezogen auf den ungefüllten Kautschuk:

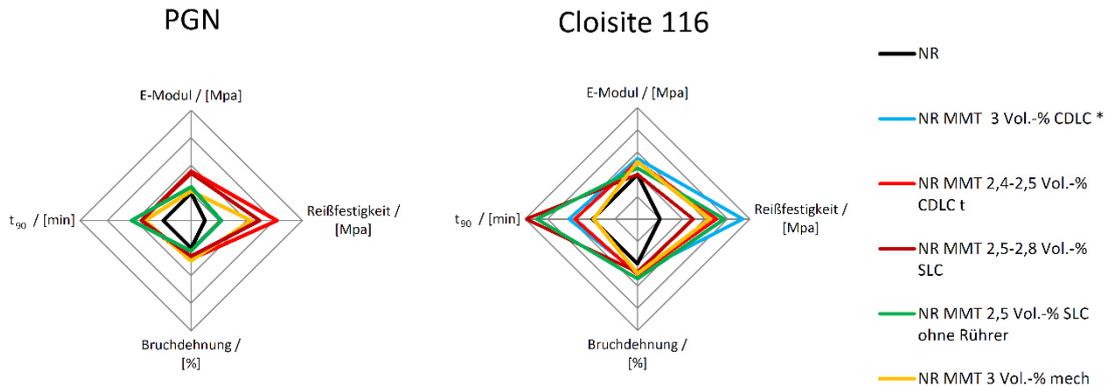


Abbildung 104: Die Verstärkungswirkung der hergestellten NR/MMT-Produkte im Vergleich. Der Füllstoffgehalt an MMT ist in Vol.-% angegeben.

Im Allgemeinen wirken NR-Nanokomposite mit dem Montmorillonit Nanocor PGN als Nanofüllstoff mehr verstärkend als solche mit dem Montmorillonit Cloisite 116 (siehe Abbildung 104). Bei den Nanokompositen bestehend aus NR und dem Montmorillonit Nanocor PGN ergab sich eine Verstärkung des E-Moduls und der Reißfestigkeit besonders für Nanokomposite welche durch das CDLC-Verfahren und solche welche durch das SLC-Verfahren hergestellt wurden. Die Nanokomposite sind mehr verstärkend als solche die mit mechanischer Einmischung der Pulver auf der Walze erhalten wurden. Bei den Nanokompositen bestehend aus NR und dem Montmorillonit Cloisite 116 ist die höchste Verstärkung der Reißfestigkeit und des E-Moduls für ein Nanokomposit erhalten worden, welches durch das CDLC-Verfahren gewonnen wurde. Die Wahl des geeigneten Montmorillonits ist für die Verstärkung der mechanischen Eigenschaften essentiell.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für ein ausgewähltes SBR-Nanokomposit mit Na⁺Cloisite als Nanofüllstoff wurde mit drei unterschiedlichen Vernetzungssystemen und dem Fällmittel Calciumchlorid ($c = 0,02 \text{ mol/l}$) das in Abbildung 105 enthaltene Ergebnis erhalten.

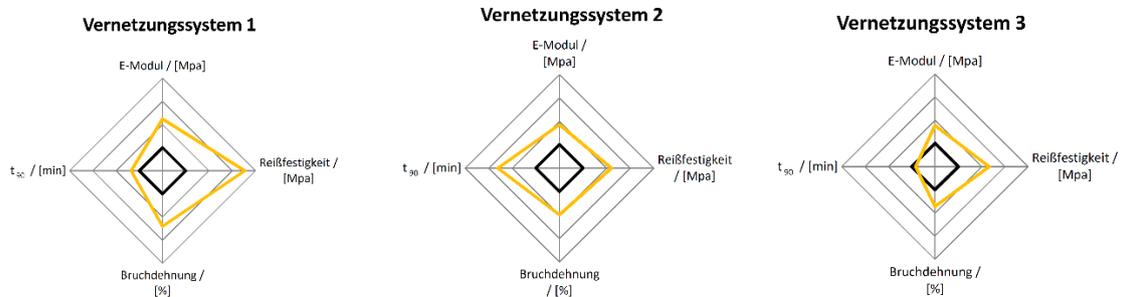


Abbildung 105: Die Verstärkungswirkung eines der hergestellten SBR-Nanokomposite mit Na⁺Cloisite als Nanofüllstoff (CDLC in gelb) im Vergleich mit dem als Referenz dienenden ungefüllten SBR (in schwarz) mit drei unterschiedlichen Vernetzungssystemen.

Das Vernetzungssystem 1 (mit viel Stearinsäure) ergibt die beste Eigenschaftsverbesserung. Vernetzungssystem 2 (mit wenig Stearinsäure) ergibt ebenso eine gute Verbesserung der Eigenschaften. Vernetzungssystem 3 (Peroxidvernetzung) ergibt eine Verstärkung des E-Moduls, der Reißfestigkeit und der Bruchdehnung. Unabhängig vom Vernetzungssystem wurde gefunden, dass alle SBR-Nanokomposite signifikante Verstärkungswerte gegenüber dem reinen SBR-Kautschuk ergeben. Die aus Sekundärlatices gewonnenen SBR-Nanokomposite enthalten signifikante Verstärkungswerte (siehe Abbildung 106).

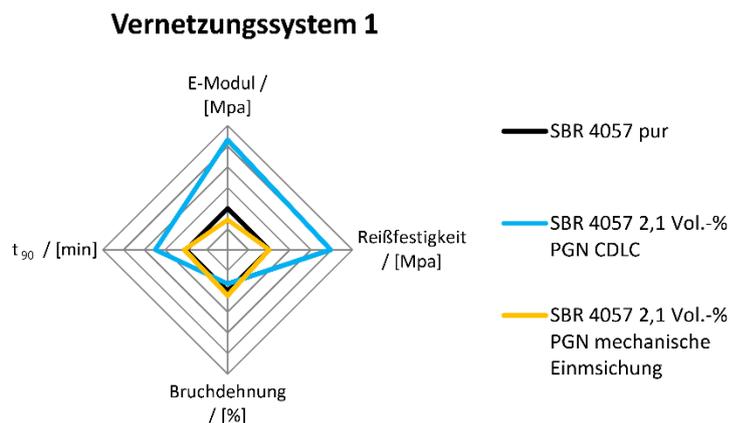


Abbildung 106: Die Eigenschaften der aus Sekundärlatices hergestellten Produkte im Vergleich mit den aus mechanischer Einmischung erhaltenen Kompositen.

Sowohl gegenüber dem ungefüllten Referenzkautschuk als auch gegenüber dem mit gleicher Menge an Füllstoffgehalt und mechanischer Einmischung erhaltenen Komposit ergibt sich ein deutlich verbessertes Eigenschaftsprofil.

4. Ergebnisse und Diskussion

Für X-SBR-Nanokomposite zeigte sich, dass sowohl das MMT einen entscheidenden Einfluss ausübt, als auch die Herstellungsmethode (siehe Abbildung 107).

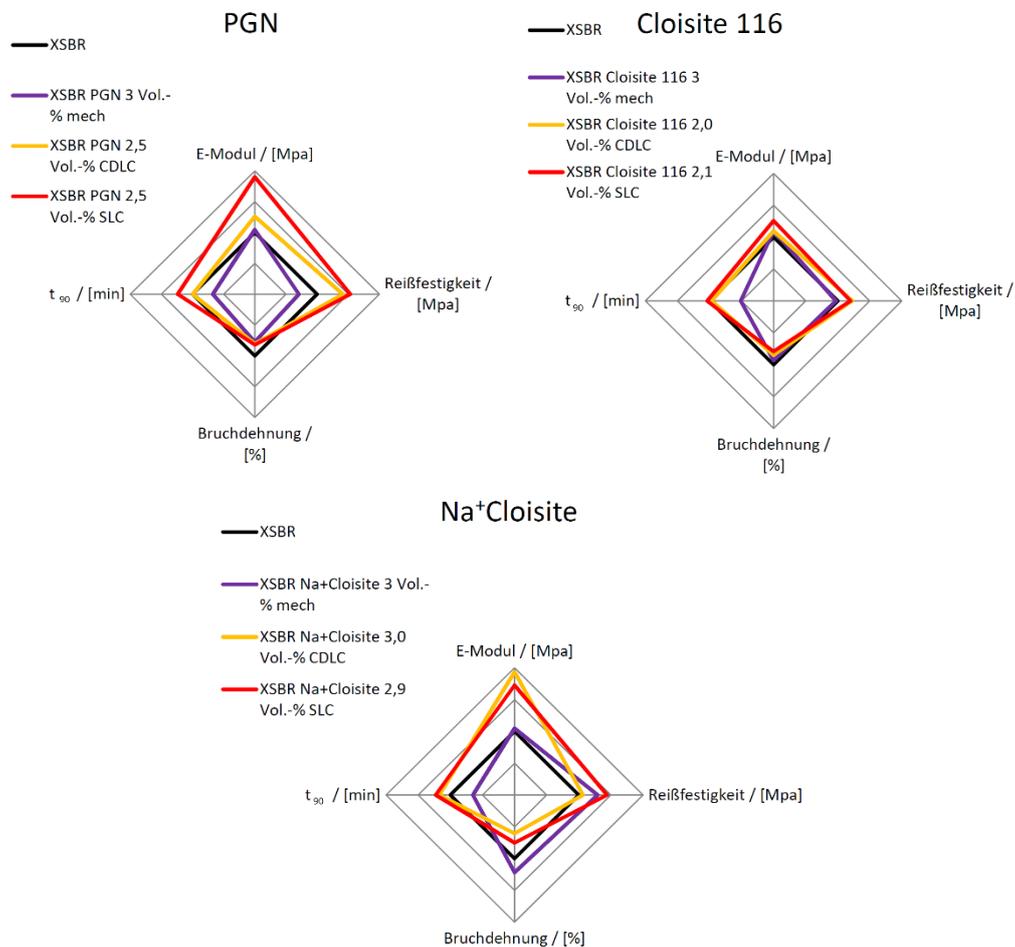


Abbildung 107: X-SBR-Nanokomposite im Vergleich. Unterschiedliche Schichtsilikate und Herstellungsmethoden.

Bei dem schlecht gewählten MMT Cloisite 116 brachten auch die guten Herstellungsmethoden CDLC oder SLC nur eine geringe Verbesserung gegenüber dem mechanischen eingemischten X-SBR/MMT-Komposit. Bei den besser geeigneten MMT Na⁺Cloisite und Nanocor PGN sind sowohl das SLC als auch das CDLC-Verfahren geeignet um Stoffe herzustellen, die in ihren mechanischen Eigenschaften, denen ungefüllter Systeme und solche, welche mittels mechanischer Einmischung erhalten werden, überlegen sind. Dabei gehen Zunahme an Elastizität und Reißfestigkeit mit einer Abnahme an Dehnungseigenschaften einher.

4. Ergebnisse und Diskussion

Die Erhöhung der Füllstoffkonzentration des Nanofüllstoffs Nanocor PGN ergibt für den Fall der mechanischen Einmischung keine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften (siehe Abbildung 108).

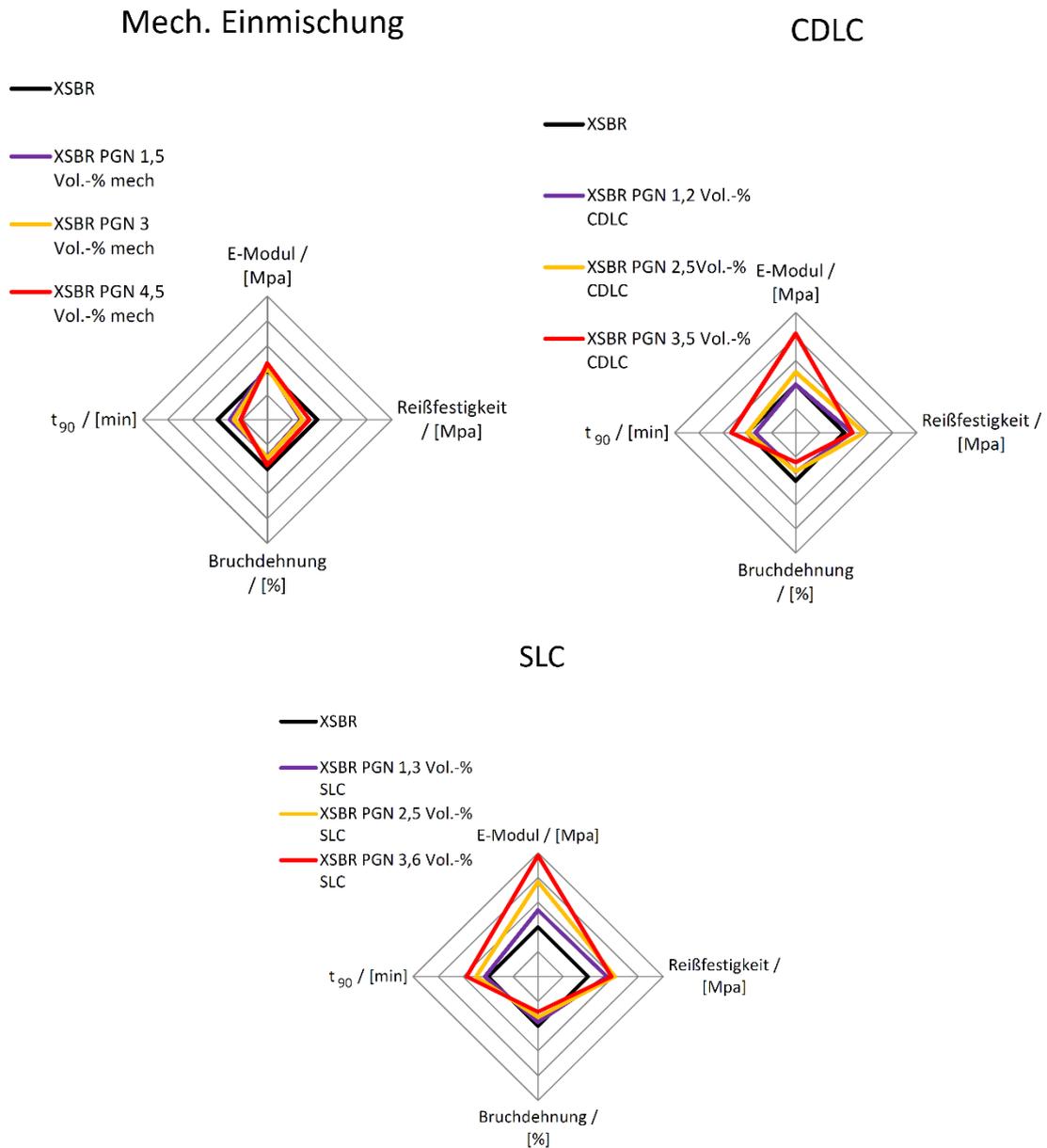


Abbildung 108: X-SBR/PGN-Nanokomposite im Vergleich. Vergleich unterschiedlicher Fällmethoden und Füllstoffgehalte.

Für das CDLC-Verfahren und das SLC-Verfahren werden vor allem im E-Modul und den Spannungswerten mit steigendem Füllstoffgehalt signifikante Verstärkungswerte erhalten. Die Bruchdehnung nimmt dagegen leicht ab.

5. Zusammenfassung

Zusammenfassend lässt sich festhalten: Es wurden Nanokomposite aus den Kautschuken Naturkautschuk (NR), Styrol-Butadienkautschuk (SBR) und carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR) durch Verwendung der Latexmethoden CDLC und SLC hergestellt und deren Eigenschaften untersucht. Es wurden für Nanokomposite, gefüllt mit den Montmorilloniten Nanocor PGN und Na⁺Cloisite, signifikante Eigenschaftsverbesserungen gegenüber dem ungefüllten Kautschuk und gegenüber dem auf der Walze mit MMT eingemischten Referenzkautschuk erhalten. Dagegen wirkten Nanokomposite mit dem Montmorillonit Cloisite 116 nur mäßig bis nicht verstärkend.

Es wurden Nanokomposite aus selbst hergestellten Sekundärlatices hergestellt und es wurde gefunden, dass die Verstärkungswerte denen von mechanisch eingemischten weit überlegen ist. Auf diese Weise lassen sich auch Kautschuke zu einem Nanokomposit verarbeiten, die normalerweise nicht als Latex vorliegen.

Bei den gegebenen Versuchsbedingungen und Fällmethoden fand meist ein Kationenaustausch der Plättchen statt, so dass der Vorteil durch Einsatz des mit möglichst wenig Erdalkalitionen eingelagerten Montmorillonits durch Verwendung des Fällmittels wieder verloren wurde. Bei Einsatz eines entsprechend guten Emulgatorsystems im Latex, das dazu führt, dass die Koagulation vor der Reaggregation des Schichtsilikats abläuft, gelingt die Vereinzelung der Plättchen besser.

Bei den erhaltenen Nanokompositen ist die sehr starke Base Diphenylguanidin (DPG) in der Vulkanisationsmischung enthalten. Auch in der Literatur sind meist Systeme beschrieben, die DPG verwenden. Dies führt dazu, dass eventuelle Nachteile durch im Koagulat verbliebene Reste durch Alkalisierung überdeckt werden und so bei der Vulkanisation nicht stören so dass Produkte mit signifikanten Verstärkungseigenschaften erhalten werden können. Ohne Alkalisierung und Verwendung von DPG verlangsamen das Fällmittel zusammen mit dem gefällten Schichtsilikat die Geschwindigkeit der Vulkanisation.

Bei Exfolierung der Schichtsilikatplättchen im Wasser werden bei Naturkautschuklatex selbst ohne weitere Scherung im SLC-Verfahren Nanokomposite erhalten, die eine Erhöhung der Zugfestigkeit gegenüber den aus der mechanischen Einmischung erhaltenen Kompositen aufweisen.

Für die Auswahl des Montmorillonits zur Synthese von Nanokompositen aus Montmorilloniten und unpolaren Kautschuken wurde gefunden, dass ein möglichst niedriger Gehalt an Calcium- und

5. Zusammenfassung

Magnesium-Kationen, ein möglichst geringer Anteil an Carbonat-Anionen und ein möglichst hoher Anteil von oktaedrisch koordiniertem Aluminium im Montmorillonit vorhanden sein muss, damit es für Verwendung in Polymernanokompositen geeignet ist.

Es zeigte sich bei der CDLC- und SLC-Methode, dass die Höhe der Verstärkungswirkung von der Menge an Montmorillonit im Nanokomposit abhängig ist. Gleichzeitig ist bei sehr hohen Füllstoffgehalten nur noch ein marginaler Verstärkungseffekt gegenüber geringer gefüllten Nanokompositen gefunden worden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass der hohe Füllstoffgehalt sowohl die Vulkanisation beeinflusst als auch nur eine Teilvereinzelung der Silikatplättchen ermöglicht.

Ausblickend muss eine Fällungsmethode gefunden werden, die ohne folgenschwere Reaggregation der Montmorillonitplättchen funktioniert. Eventuell könnte dies die Destabilisierung des Latex durch eine Temperaturerhöhung sein. Es könnte auch versucht werden einen sterisch stabilisierten Latex zu entwerfen, der nicht durch Salzzugabe oder pH-Erniedrigung sondern durch einen anderen Umschaltmechanismus, der die Silikatplättchen nicht zur Reaggregation bringt, gebrochen werden kann. Forschung zur Koagulationsgeschwindigkeit von Latices und Reaggregationsgeschwindigkeit von Montmorillonit-Suspensionen kann Aufschluss darüber geben, ob und wann die Verwendung eines Schichtsilikat-Latex-Nanokomposit-Paares sinnvoll ist und mit welchem Fällmittel gearbeitet werden kann, um diesen Prozess so steuern zu können, dass eine gute Vereinzelung der Plättchen entsteht. Die Koagulationsgeschwindigkeit des Latex sollte dabei um mindestens ein bis zwei Größenordnungen schneller verlaufen, als die der Reaggregation der Silikatplättchen.

6. Experimenteller Anhang

6.1. Chemikalien

Für die Synthese der Nanokomposite wurden folgende Chemikalien verwendet (siehe Tabelle 20):

Tabelle 20: Chemikalien, die zur Synthese verwendet wurden.

Bezeichnung	Stoff / Funktion	Hersteller
Montmorillonite		
Nanocor PGN	Nanofüllstoff	Nanocor
Nanocor PGW	Nanofüllstoff	Nanocor
Nanocor PGV	Nanofüllstoff	Nanocor
Dellite A	Nanofüllstoff	Laviosa Chimica Mineraria S. P. a.
Dellite HPS	Nanofüllstoff	Laviosa Chimica Mineraria S. P. a.
Nanofil 116	Nanofüllstoff	Southern Clay Products, Inc.
Cloisite 116	Nanofüllstoff	Southern Clay Products, Inc.
Na ⁺ Cloisite	Nanofüllstoff	Southern Clay Products, Inc.
Latices		
Centex FA	Naturkautschuklatex Ammoniak (< 1 %)	in Centrotrade Deutschland GmbH
Taktene Latex Buna SE 1502	SBR-Latex	Lanxess AG
Rovene Latex 4176	X-SBR-Latex	Mallard Creek Polymers
Festkautschuke		
Buna VSL 2525-0	SBR-Festkautschuk	Lanxess AG
Buna VSL 5025-2HM	SBR-Festkautschuk	Lanxess AG
Buna VSL VP PBR 5047	aminiertes Festkautschuk	SBR- Lanxess AG
NR smoked sheet	NR-Festkautschuk	
Ruße		
N330	Ruß / Füllstoff	Evonik
N347	Ruß / Füllstoff	Philblack
N550	Ruß / Füllstoff	Orion
N660	Ruß / Füllstoff	Degussa
Grundchemikalien		
Magnesiumchlorid-hexahydrat	Koagulationsmittel	Carl Roth GmbH & Co. KG
Calciumchlorid	Koagulationsmittel	
Schwefelsäure 96 %-ig	Koagulationsmittel	
Tenside		
Kaliumoleat	Tensid	Sigma Aldrich Chemie GmbH
Natriumstearat	Tensid	
Natriumdodecylbenzylsulfonat (SDBS)	Tensid	
Natriumdodecylsulfat (SDS)	Tensid	
Vernetzungschemikalien		
Vivatec 500	Mineralöl (PCA-Gehalt < 3 %)	Hansen und Rosenthal KG
Mahlschwefel	Vernetzer	Solvay CPC Barium & Strontium GmbH & Co. KG
Zinkoxid (Rotsiegel)	Vernetzungshilfe	Grillo Zinkoxid GmbH
Stearinsäure Edenor ST 1G	Vernetzungshilfe	

6. Experimentalteil

Vulcacit CZ	CBS / Beschleuniger	Lanxess AG
	TBBS / Beschleuniger	
Diphenylguanidin	DPG / Beschleuniger	Lehman & Voss & Co.
Perkadox BC40-K PD	Cumylperoxid 40% auf Ton / Vernetzungsmittel	Akzonobel Polymer Chemicals BC
TAIC 50	Triallylisocyanurat / Coaktivator	Kettlitz Chemie GmbH & Co KG
Vulkanox BHT	Alterungsschutz	Lanxess AG
Vulkanox BKF	Alterungsschutz	Lanxess AG
Vulkanox HS	TMQ / Alterungsschutz	Lanxess AG
Analysechemikalien		
Prüföl IRM 903		

6.2. Synthesen

Das Grundfließbild der CDLC-Methode ist in Abbildung 109 gezeigt:

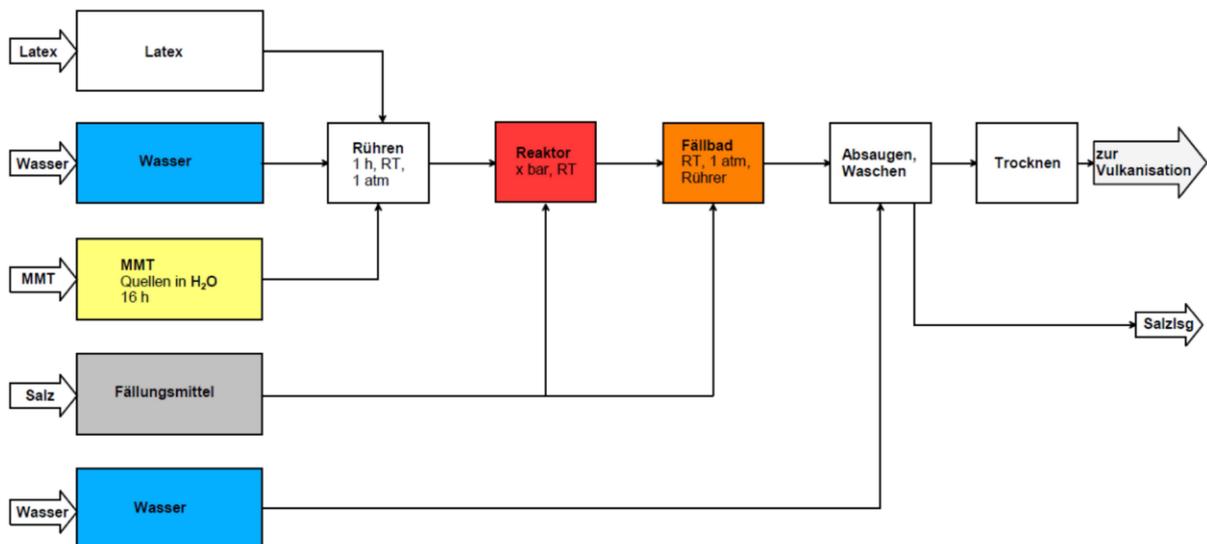


Abbildung 109: Grundfließbild der CDLC-Methode.

Bei der Synthese wurde eine Montmorillonitsuspension mit einer Latexsuspension vereinigt und für 1 Stunde gerührt. Anschließend wurde diese Mischung durch Anwendung einer von drei verschiedenen Methoden gefällt:

1.) CDLC-Methode (Continuous Dynamic Latex Compounding - Methode): Die Suspension wurde in den Reaktor eingeführt und unter Druck durch eine sich ständig verjüngende Kapillare gepresst. Am Ende dieser Kapillare wurde Fällungsmittel zugefügt bevor die sich in der Koagulation befindliche Mischung in einem Fällbad aufgefangen wurde.

2.) SLC-Methode (Static Latex Compounding - Methode): Die Suspension wurde mittels eines Silverson LM5 High Shear Ultramischers für 2 min bei 5000 rpm gerührt und anschließend in ein Fällbad gegeben.

6. Experimentalteil

3.) Mechanische Einmischung auf der Walze (melt mixing): Auf eine Walze wurde pures Montmorillonitpulver ohne vorher mit Wasser suspendiert und so delaminiert worden zu sein in einen Kautschuk eingearbeitet.

6.2.1. Montmorillonitsuspensionen

Es wurden Suspensionen der Montmorillonite Nanocor PGN, Nanocor PGW, Nanocor PGV, Nanofil 116, Cloisite 116, Dellite A, Dellite HPS, Na⁺Cloisite in Wasser hergestellt. Die Montmorillonite wurden so verwendet wie geliefert, ohne zusätzliche Aufreinigung. Die typische Konzentration betrug 1,0 Vol.-%. Manchmal wurde auch mit 1,5 Vol.-% gearbeitet.

6.2.2. Naturkautschuk (NR)

Der NR-Latex, der einen Feststoffanteil von 60 Gew.-% enthält, wurde mit 3 Volumenteilen demineralisiertem Wasser verdünnt, so dass ein Feststoffanteil von 18 Gew.-% resultierte. Dieser verdünnte NR-Latex wurde mit Montmorillonitsuspension (1,5 Vol.-% oder 1,0 Vol.-%) gerührt (t > 1 Stunde, Magnetrührer). Als Koagulationsmittel wurde Magnesiumchlorid (0,0125 mol/l) in Isopropanol verwendet.

6.2.3. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Der SBR-Latex besitzt einen Feststoffanteil von 16,75 Gew.-% und einen pH-Wert von ~10. Er zeigt im gefällten Zustand eine Mooney-Viskosität (MML 1+4, 100 °C) von 48 und enthält ~23,5 % gebundenes Styrol. Er wurde unverdünnt verwendet. Er wurde mit Montmorillonitsuspension (1,5 Vol.-% oder 1,0 Vol.-%) gerührt (t > 1 Stunde, Magnetrührer) und die so erhaltene Suspension durch ein Sieb in den Reaktorbehälter eingefüllt. Als Koagulationsmittel wurden Magnesiumchlorid-Lösung, Calciumchlorid-Lösung (0,02 mol/l) sowie Schwefelsäure (0,02 mol/l) verwendet.

6.2.4. Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk (X-SBR)

Der X-SBR-Latex Rovene 4176 besitzt einen Feststoffanteil von 49 - 51,5 Gew.-%, einen pH-Wert im unverdünnten Zustand von 9-10 und ein Styrol zu Butadien-Verhältnis von 50:50. Seine Brookfield-Viskosität beträgt 50-400 cps und er besitzt eine Glasübergangstemperatur T_g von -23 °C. Er wurde 1:1 verdünnt verwendet. Er wurde mit Montmorillonitsuspension (1,0 Vol.-%) gerührt (t > 1 Stunde, Magnetrührer) und die so erhaltene Suspension in den Reaktorbehälter eingefüllt. Es wurden dabei je 400 ml X-SBR-Latex-Verdünnung (1:1) verwendet. Die Menge der Montmorillonitsuspension richtete sich nach dem erzielten Füllstoffgehalt und variierte von 150 ml (1,0 Vol.-% Schichtsilikat in Wasser; Zielfüllstoffgehalt im Nanokomposit 1,5 Vol.-%) über 332 ml (1,0 Vol.-% Schichtsilikat in Wasser Zielfüllstoffgehalt im Nanokomposit 3 Vol.-%) bis zu 466 ml (1,0 Vol.-% Schichtsilikat in Wasser

6. Experimentalteil

Zielfüllstoffgehalt im Nanokomposit 4,5 Vol.-%). Als Koagulationsmittel wurde Magnesiumchlorid-Lösung (0,05 mol/l) in Wasser verwendet. Die Proben wurden so lange mit demineralisiertem Wasser ausgewaschen bis die Leitfähigkeit des Waschwassers kleiner als 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ war.

6.2.5. Sekundärlatexherstellung

Es wurden SBR-Latices durch Resuspension von Lösungs-SBR in Seifenlösungen hergestellt. Dazu wurden folgende Latices verwendet (siehe Tabelle 21):

- Buna 2525-0
- Buna VSL 5025-2HM
- Buna VSL VP PBR 5047 (aminiert)

Tabelle 21: Eigenschaften der Kautschuke.

Kautschuk	Styrolgehalt [Gew.-%]	Vinylgehalt [Gew.-%]	Mooney- Viskosität [MU]	Dichte [g/cm ³]	T _g [° C]	Ölgehalt [Gew.-%]
Buna 2525-0	25	25	54	0,94	49	-
Buna VSL 5025-2HM	25	50	62	0,94	29	27,3
Buna VSL VP PBR 5047	21	50	50	0,93	25	-

Diese Latices wurden in Tert-Butyl-Methylether (TBME) oder Cyclohexan (CH) über Nacht aufgelöst (5 & 10 Gew.-% Feststoffgehalt). Anschließend wurde diese Mischung unter Verwendung eines Silverson LM5 Dispergierers (bis zu 9000 U/min, ca. 2 min) mit einer Tensidlösung vereinigt. Das überschüssige Lösungsmittel wurde abrotiert und so ein reemulgierter Latex mit definierter Tensidart erhalten (siehe Abbildung 110). Die Tensidlösungen hatten üblicherweise eine Konzentration von 0,01 mol/l.

Folgende Tenside wurden verwendet:

- Natriumstearat
- Kaliumoleat
- Natriumdodecylsulfat, SDS
- Natriumdodecylbenzylsulfonat, SDBS

6. Experimentalteil

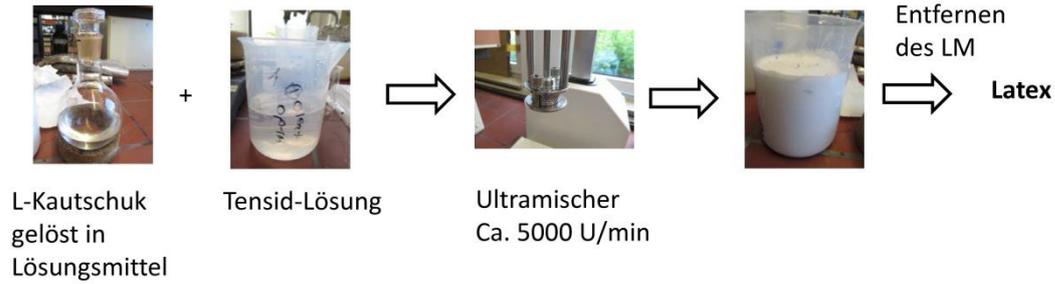


Abbildung 110: Sekundärlatexherstellung.

Es wurden Sekundärlatices mit einem Feststoffgehalt von 14 Gew.-% erhalten.

6.2.6. Nanokompositherstellung

CDLC-Verfahren

Die vorher hergestellte Latex/MMT-Suspension wurde durch ein Sieb in den Reaktorbehälter eingefüllt und der Reaktor verschlossen. Auf den Reaktor wurden unterschiedlich hohe Drücke (0,5 – 8 Bar) an Stickstoff gegeben (siehe Abbildung 111).

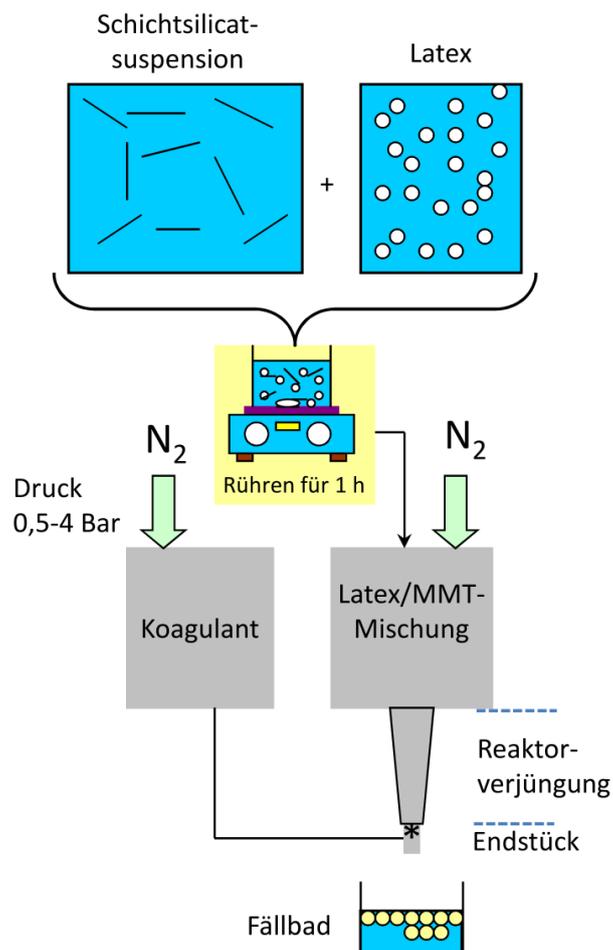


Abbildung 111: Graphische Veranschaulichung des CDLC-Verfahrens.

6. Experimentalteil

Anschließend wurden die Auslaufhähne sowohl des Reaktorbehälters als auch des Behälters des Koagulanten geöffnet und so die Suspension durch die Reaktorverjüngung gepresst. Die Zuführung des Koagulanten erfolgte an der engsten Stelle der Reaktorverjüngung kurz vor dem Austritt und dem Ausfall in das Fällbad. In der Fällkammer erfolgt ein Zulauf des Koaguliermittels aus drei Richtungen (sternform) im Winkel von 120° zueinander und 90° zur Fließrichtung der Latex/MMT-Mischung (siehe Abbildung 112). Die Zuführung des Koagulanten erfolgte in anderen Versuchen durch die T-Endstücke mit und ohne Schlauchendung (siehe Abbildung 113 und 114).



Abbildung 112: Links: Angeschlossenes Sternstück am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des sternförmigen Zulaufs des Koagulanten aus drei Richtungen.

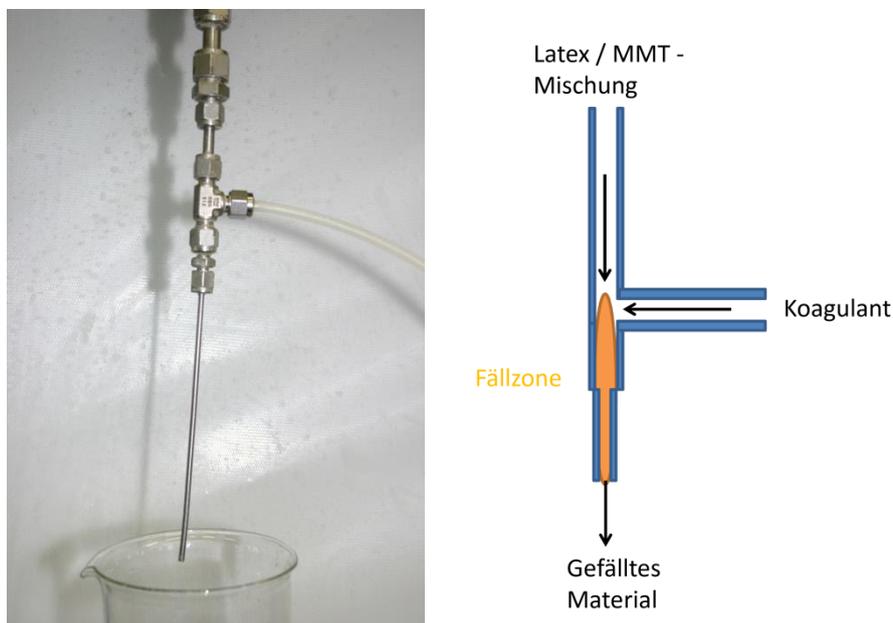


Abbildung 113: Links: Angeschlossenes T-Endstück am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des T-förmigen Zulaufs im Profil.

6. Experimentalteil

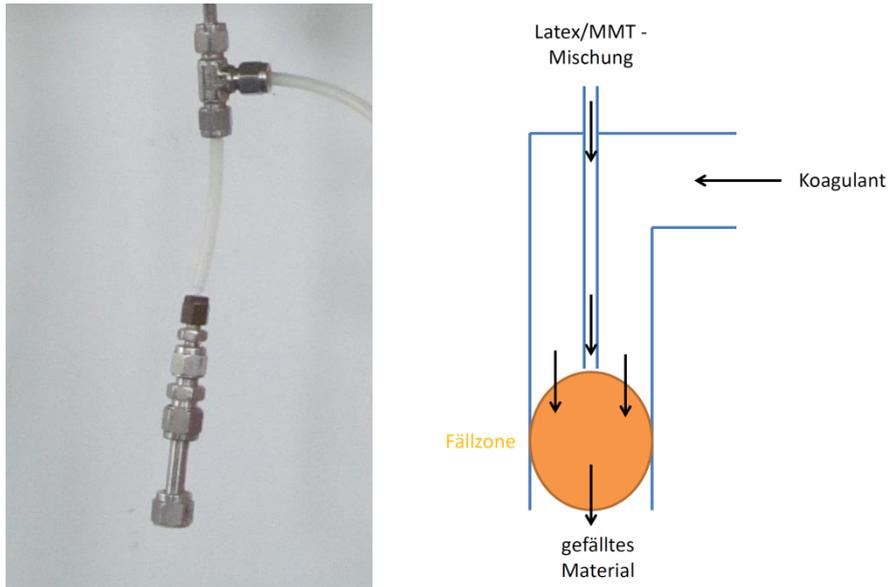


Abbildung 114: Links: Angeschlossenes T-Endstück mit Schlauchendung am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des T-förmigen Zulaufs mit Schlauchendung im Profil.

Diese stellen zwei weitere Arten von Mischkammern mit unterschiedlichen Fällungsgeometrien dar. Als weiteres Endstück wurde eine Mischdüse der Firma Schlick (Modell K 772) verwendet (siehe Abbildung 115). Das Mischprinzip beruht auf einer Außenmischung. Nach Austritt der Latex/Montmorillonit-Mischung aus der Düse trifft der Koagulantenstrom in einem Fällkegel auf die Mischung und führt dort zur Koagulation.

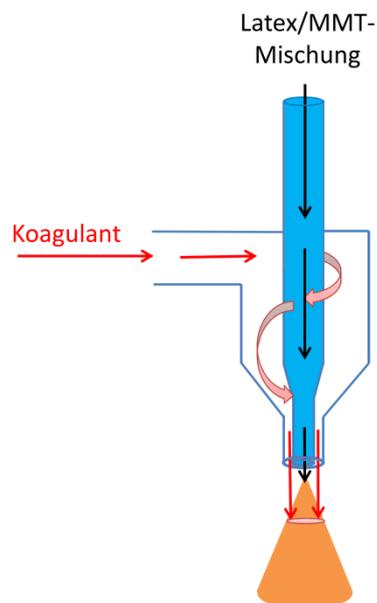


Abbildung 115: Außenmischung: Prinzip der verwendeten Misch-Düse.

6. Experimentalteil

Die Geometrie des End- bzw. Zuführungsstückes, die festlegt wie der Koagulant und die Latex-Montmorillonit-Mischung aufeinandertreffen führt zu unterschiedlichen Durchmischungsarten und -raten. Beim T-Stück mit Schlauchendung, sowie bei der Düse sind keine oder nur geringfügige Probleme mit Verstopfung gegeben. Sie bergen aber die Gefahr eines Gradienten in der Fällung, bei dem im Innern des Fällkegels andere Fällraten vorhanden sind als außen. Grundsätzlich ist beim T-Stück ohne Schlauchendung und beim Stern-Endstück die größte Verstopfungsgefahr gegeben, da die Fällung innerhalb räumlich eng begrenzten Rohres stattfindet, in dem eine Dehnströmung vorliegt. So kann es auch bei korrekt gewählten Parametern passieren, dass Verstopfung auftritt.

SLC-Verfahren

Beim statischen Fällverfahren wird die Latex-MMT-Mischung unter Verwendung eines Silverson LM5 Ultramischers gerührt (siehe Abbildung 116). Sobald die Rührzeit abgelaufen war, wurde die erhaltene Mischung direkt in ein Fällbad gegeben.



Abbildung 116: Links: Rührkopf des Ultramischer Silverson LM5. Rechts: Rührsieb des Ultramischer Silverson LM5.

Mechanische Einmischung auf der Walze (melt mixing)

Bei der Einmischung auf der Walze wurde pures MMT-Pulver ohne vorherige Delaminierung der Schichtsilikatplättchen durch Quellung in einem polaren Lösungsmittel direkt unter Scherung in eine Kautschukmatrix eingebaut (siehe Abbildung 117).

6. Experimentalteil



Abbildung 117: Troester Laborwalzwerk zur Einmischung von Füllstoffen oder Vulkanisationschemikalien in einen Kautschuk.

Wasch- und Trocknungsprozess

Das Produkt wurde solange gewaschen bis die Leitfähigkeit des Waschwassers unter $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ gefallen war. Die Proben wurden bei Raumtemperatur ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) getrocknet, wenn möglich unter Vakuum. Der Wasch- und Trocknungsprozess ist in Abbildung 118 veranschaulicht.

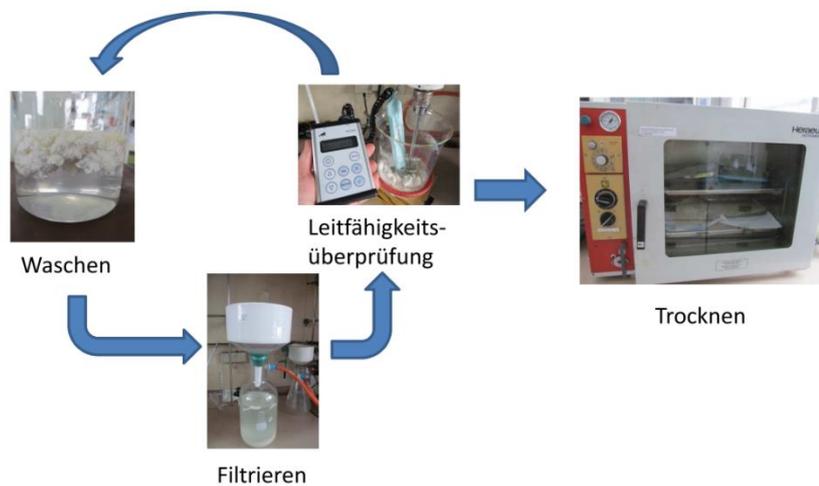


Abbildung 118: Wasch- und Trocknungsprozess in der Übersicht.

Mischungsherstellung

Von ausgewählten Nanokompositen wurden auf einem Troester Laborwalzwerk vulkanisationsfertige Mischungen hergestellt. Es wurde bei Raumtemperatur eingemischt. Das Friktionsverhältnis der Walze betrug 0,8 und es wurde ca. 5 min eingemischt. Nach Zugabe des Vernetzungssystems und der Zusatzstoffe wurde das Fell dreimal rechts/links umgelegt und anschließend sechsmal aufgerollt und quergewalzt. Anschließend wurde diese Mischung bei $160 \text{ }^\circ\text{C}$ und 280 - 300 Bar in einer Vulkanisationspresse der Firma J. Wickert & Söhne vulkanisiert. Die t_{90} -Vulkanisationszeit wurde durch Aufnahme von Rheometerkurven ermittelt. Je mm Probendicke wurde zu dieser t_{90} -Zeit 1:00 min hinzugefügt. Bei einer Probenplatte von 2 mm betrug die Verweilzeit in der Presse also t_{90} -Zeit + 2:00 min. Es wurden die in Tabelle 22 gezeigten Mischungsrezepturen zur Herstellung von vulkanisationsfertigem Material verwendet.

6. Experimentalteil

Tabelle 22: Vernetzungssysteme im Vergleich (- = nicht im Vernetzungssystem enthalten).

Stoff	Vernetzungssystem 1 [phr]	Vernetzungssystem 2 [phr]	Vernetzungssystem 3 [phr]
SBR	100	100	100
MMT	variabel	variabel	variabel
Zinkoxid	3	3	-
Stearinsäure	4	1	-
Schwefel	2	1,5	-
CBS	1,3	1,5	-
Vulkanox BHT	1	1	-
Diphenylguanidin	1	1	-
Perkadox BC40K-PD	-	-	2
TAIC 50	-	-	2

Stoff	Vernetzungssystem 4 [phr]
SBR	100
MMT	variabel
Zinkoxid	3
Stearinsäure	1
Schwefel	2
TBBS	2
Diphenylguanidin	2
TMQ	2
6PPD	2

Stoff	Vernetzungssystem 5 [phr]
X-SBR oder NR	100
MMT	variabel
Zinkoxid	3
Stearinsäure	1
Schwefel	1,5
CBS	1,5
Diphenylguanidin	1
Vulkanox BHT	1

6.3. Analysen

6.3.1. RPA - Rubber Process Analyzer

Es wurden an unvernetzten Kautschukproben Rubber Process Analyser - Messungen (RPA) mittels eines Schwingungsrheometers Alpha Technologies RPA 2000 durchgeführt. Bei einer konstanten Temperatur von 80 °C wurden die Proben bei einer Frequenz von 1,0 Hertz einer sich vergrößernden Torsion unterzogen. Von einer anfangs kleinen Torsion von 0,28 % bis auf am Ende der Messung 400 %. Die Probe wurde vor Beginn der Messung 5 min in der Messkammer temperiert.

6.3.2. TGA - Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung des Feststoffanteils des Montmorillonits im Kautschuk wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt. Dazu wurde eine TA-Instruments TGA 2950CE-Hi-Res verwendet. Das verwendete Temperaturprogramm heizte mit einer entsprechenden Heizrate bis auf 500 °C unter Stickstoffatmosphäre auf. Anschließend wurde die Atmosphäre in der Kammer auf Luft umgestellt mit der gleichen Heizrate bis auf 750 °C aufgeheizt. Es wurde mit Heizraten von 10 K/min, 20 K/min oder 40 K/min gearbeitet. Das Ziel dieser Messung war es den Füllstoffgehalt der Nanokomposite zu bestimmen.

Tabelle 23: Temperaturprogramm und verwendete Probenmasse bei der thermogravimetrischen Analyse.

Heizrate	40 K / min
Stickstoffatmosphäre	RT – 500 °C
Luft	500 – 750 °C
Probenmasse	ca. 20 – 50 mg

6.3.3. IR – Infrarot-Spektroskopie

Es wurde mittels eines Thermo Nicolet Nexus Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometers (FT-IR) Infrarot Spektren von Montmorillonitpulvern sowie Kautschukproben aufgenommen.

6.3.4. Partikelgrößenbestimmung von MMT in Suspension mittels Laserbeugung

Es wurden mittels eines Helos Vario Partikelgrößenmessungssystem der Firma Sympatec Partikelgrößenbestimmungen von Schichtsilikatsuspensionen durchgeführt. Dabei wurden Suspensionen der Schichtsilikate Nanofil 116 und Na⁺Cloisite in den Konzentrationen 0,5 Vol.-%, 1,0 Vol.-%, 1,8 Vol.-% und 2,0 Vol.-% verwendet. Es wurde mit den Pumpengeschwindigkeiten 1 % und 30 % gearbeitet. Untersucht wurden u.a. der Einfluss der Temperatur, der Konzentration an Schichtsilikat, der Konzentration an verschiedenen Fällmitteln, von EDTA, von Tensid, die Verwendung von Ultraschall auf die Dispergierung der Silikatplättchen in der Suspension.

6. Experimentalteil

6.3.5. XRD - Röntgenbeugungsdiffraktometrie

Es wurden Röntgenbeugungsdiffraktogramme von allen Schichtsilikaten und ausgewählten Proben aufgenommen. Dabei wurde im Reflexionsmodus gemessen. Bei den Kautschukproben wurde der Kleinwinkelbereich von $2\theta = 0,5-10^\circ$ vermessen. Es wurde ein Cu K_α -Strahlung von $1,540598 \text{ \AA}$ verwendet.

6.3.6. ICP-MS - Induziert gekoppeltes Plasma - Massenspektrometrie

Es wurden Schichtsilikatpulverproben mittels induziert gekoppeltem Plasma - Massenspektrometrie (ICP-MS) gemäß DIN EN ISO 17294-2 gemessen. Dazu wurden die Proben mittels eines Mikrowellendruckaufschlusses gemäß DIN EN 16711-1 aufgeschlossen.

6.3.7. Bestimmung der Shore A Härte

Die Shore A Härte wurde mittels drei aufeinander gelegten 2 mm - Proben vermessen. Dabei wurden drei Proben vermessen und daraus der Medianwert berechnet.

6.3.8. Zug-Dehnungsmessung

Es wurden S2-Zug/Dehnungsprüfkörper ausgestanzt und mittels einer Zwick Roell Z010 (TC-FR010TL.A50) Materialprüfmaschine vermessen. Es wurden Spannbacken mit einer Kraftmessdose von 2,5 kN verwendet. Die Messung wurde gemäß DIN-Norm 53504 durchgeführt. Es wurde bei einer Vorkraft von 0,5 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min gemessen.

6.3.9. RDA - Rubber Dynamic Analysis

Es wurden dynamische Messungen mit einer Rheometrics RDA II mittels eines Torsionsschwingungsaufbaus aufgenommen. Dabei wurden Streifenproben mit einer Einspannlänge von 30 mm, einer Breite von 9 mm und einer Dicke von ca. 2 mm verwendet.

Bei einer Frequenz von 0,5 Hertz wurden die Proben einem Temperaturdurchlauf von -80°C bis $+60^\circ\text{C}$ unterzogen. So wurde über den Komplexmodul G^* , der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur erhalten.

6.3.10. TEM - Transmissions-Elektronen-Mikroskopie

Es wurden TEM-Messungen mittels eines Libra 120 der Firma Zeiss aufgenommen.

6. Experimentalteil

6.3.11. Quellungsmessungen

Es wurden Quellungsmessungen durchgeführt. Dazu wurden scheibenförmige Probenkörper ausgestanzt und diese mit einem unpolaren Prüfstoffen versetzt. Prüfstoffe waren unpolare Lösungsmittel oder das Prüföl IRM 903. Es wurde mittels Wägung nach bestimmten Zeitabschnitten die Zunahme der Quellung durch Messung der Masse des Probenkörpers bestimmt.

6.3.12. Messung der Brookfield-Viskosität

Es wurden Messungen der Brookfield-Viskosität gemäß ISO 2555 durchgeführt. Durch eine Messung des Drehmomentes gegen die Geschwindigkeit bei definierter Geometrie wird eine relative Viskosität erhalten. Dies ist keine Absolutviskosität, da die Schergeschwindigkeit so nicht bestimmbar ist. Diese Relativviskosität gilt streng nur für Newton'sche Flüssigkeiten. Die Messung wurde aufgenommen um auf einfache Weise Daten zu erhalten, die eine bessere Abschätzung über die Viskosität in der Dehnströmung erlauben. Zur Messung wurde ein Thermo Scientific Haake Viscotester 7 plus verwendet. In einem 250 ml Becherglas wurde die Suspension für 30 Sekunden bei 10 U/min durchmischt. Anschließend wurde 2 Minuten gewartet und dann die Viskosität gemessen. Jeder Messwert wurde dreimal aufgenommen. Zwischen den Messungen wurde je 1 Minute gewartet. Es wurde mittels der Spindeln R2 bei einer Geschwindigkeit von 200 U/min oder 400 U/min gearbeitet.

6.3.13. Messung der Durchsatzgeschwindigkeit

Zur Beschreibung des Reaktorsystems wurden Messungen der Durchflussgeschwindigkeit von Wasser gemacht. Dabei wurde Wasser gleichzeitig aus dem Reaktorbehälter und dem Koagulantenbehälter für 30 Sekunden durch die sich verjüngende Kapillare gepresst. Dies wurde bei einem fest eingestellten Druck durchgeführt. Dabei wurden als Endstücke das Sternendstück, der Düsenauslauf oder das T-Stück verwendet. Nach Ende der Durchlaufzeit wurden sowohl das ausgelaufene Wasser, als auch die in beiden Behältern befindlichen Restvolumina bestimmt. Aus diesen Daten wurden die Auslaufgeschwindigkeiten berechnet.

Eine weitere ungenauere Methode der Bestimmung der Durchsatzgeschwindigkeit war die Messung der Zeit des Durchlaufs eines bestimmten Volumens durch die Reaktorverjüngung ohne Berücksichtigung des Zulaufs.

6. Experimentalteil

6.3.14 Messung der Rheometerkurven

Es wurden Rheometerkurven mittels eines Alpha Technologies MDR 2000E Rheometers aufgenommen. Dazu wurden 5-6 g einer fertig gemischten Kautschukprobe bei 160 °C und einer Zeit zwischen 5 – 60 min vulkanisiert.

6.3.15 Messung der Mooney-Viskosität

Es wurden Mooney-Viskositäten von ausgewählten unvernetzten Kautschukproben mittels eines Alpha Technologies MV 2000E gemacht. Dazu wurde 30 g Probe verwendet. Es wurde bei einer Temperatur von 100 °C gemessen.

7. Literatur

- [1] S. C. Trenkle, *Styrol-Butadien-Nanokomposite mit Graphen und anderen kohlenstoffbasierten Füllstoffen*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2013**.
- [2] S. S. Ray, Rheology of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, *J. Ind. Chem.*, **2006**, 12, 811-842.
- [3] A. L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, V. M. Castaño, Carbon Nanotubes Composites: Processing, Grafting and Mechanical and Thermal Properties, *Current Nanoscience*, **2010**, 6, 12-39.
- [4] P. Wilhelm, *Synthese und Charakterisierung photokatalytisch aktiver, anorganischer Core-Shell-Nanopartikel*, Dissertation, Technische Universität München, **2007**.
- [5] T. Steinke, *Funktionalisierte, superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel zum Einsatz in polymeren Kompositmaterialien*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [6] K. Brandt, *Elastomer Nanokomposite auf Basis natürlicher und nachwachsender Rohstoffe*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover **2009**.
- [7] A. Das, D.-Y. Wang, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, J. Fritzsche, M. Klüppel, G. Heinrich, Rubber-Clay Nanocomposites: Some Recent Results, *Adv. Polym. Sci.*, **2011**, 239, 85-166.
- [8] K. Momeni, R. S. Yassar, Stress Distribution on a Single-Walled Carbon Nanohorn Embedded in an Epoxy Matrix Nanocomposite Under Axial Force, *Journal of Computational or Theoretical Nanoscience*, **2010**, 7, 1-7.
- [9] Y. Zhao, J. Li, Y. Ding, L. Guan, A nanocomposite of SnO₂ and single-walled carbon nanohorns as a long life and high capacity anode material for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **2011**, 1, 852-856.
- [10] N. Naguib, *Synthese und Charakterisierung von hochporösen magnetischen Nanopartikeln auf der Basis von Montmorillonit*, Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), **2009**.
- [11] H. Weickmann, *Hybridnanopartikel und polymere Nanokomposite auf Basis von Bentonit und armierten Polymerlatizes*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2005**.
- [12] S.-W. Kuo, F.-C. Chang, POSS related polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36 (12), 1649-1696.
- [13] J. Ma, P. Xiang, Y.-W. Mai, L.-Q. Zhang, A Novel Approach to High Performance by Using clay, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1692-1696.
- [14] H. Althues, *Lumineszierende, transparente Nanokomposite – Synthese und Charakterisierung*, Dissertation, Technische Universität Dresden, **2007**.
- [15] M. Schmider, *Organische-Anorganische Hybridmaterialien, Nanokomposite und Polyelektrolyte, für Anwendungen in der Dentalchemie*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., **2006**.
- [16] D.R. Paul, L.M. Robeson, Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **2008**, 49, 3187-3204.
- [17] H.-P. Boehm, Nobel lecture, 8. Dezember **2010**, S. 85, https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/geim_lecture.pdf online am 04.11.2017 22:52 Uhr
- [18] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1539-1641.
- [19] M. Schellenberg, *Herstellung und Charakterisierung von neuartigen Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen mit anisotropen Eigenschaften*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2016**.

- [20] F. Schön, *Elastomer / Schichtsilikat Komposite: Einfluss der Füllstoffstruktur auf mechanische, dynamische und Gasbarriere-Eigenschaften*, Inaugural-Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2004**.
- [21] http://www.rubberstudy.com/documents/WebSiteData_Feb2018.pdf online am 13.03.2018 um 18:47 Uhr .
- [22] Artikel in die Zeit Nr. 45/2013, Die Kautschuk-Apokalypse, November 2013
- [23] A. H. Doulabi, K. Mequanint, H. Mohammadi, Blends and Nanocomposite Biomaterials for Articular Cartilage Tissue Engineering, *Materials*, **2014**, 7, 5327-5355, doi:10.3390/ma7075327.
- [24] H. Zhang, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhang, J. Yang, Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 97, 844-849.
- [25] B. Lebbeau, C. Sanchez, Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1999**, 4 (1), 11-23.
- [26] A. D. Pogrebnaik, V. M. Beresnev, Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties, *Nanocomposites – New Trends and Developments*, InTech, Rijeka, **2012**.
- [27] G. G. Kumar, K. S. Nahm, Polymer Nanocomposites – Fuel Cell Applications, Chapter 27, *Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications*, Dr. Boreddy Reddy (Ed.), **2011**, DOI:10.5772/15440.
- [28] N. Klose, *Antibakteriell wirksame Additive in nanodisperser Verteilung zur permanenten Modifizierung von Polyamid-6*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation, **2008**.
- [29] P. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, **1953**, Cornell University Press, New York, 16th Printing 1995.
- [30] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften, Anwendungen*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [31] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie: Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrens-techniker*, 5. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [32] W. Gohl, *Elastomere – Dicht- und Konstruktionswerkstoffe: Gummitechnik, Richtlinien und Anwendungsbeispiel für Konstruktion und Praxis*, 5. völlig neu bearb. Aufl., expert Verlag, Renningen, **2003**.
- [33] J. Hoinkis, *Chemie für Ingenieure*, 14. vollst. überarb. und aktualis. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2016**.
- [34] K. Dinges, Kapitel 3: Kautschuk und Gummi in H. Batzer *Polymere Werkstoffe Band III*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- [35] P. Eyerer, T. Hirth, P. Elsner (Hrsg.), *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [36] L. Cui, H. Y. Cho, J.-W. Shin, N. H. Tarte, S. I. Woo, Polyethylene-Montmorillonite Nanocomposites: Preparation, Characterization and Properties, *Macromol. Symp.*, **2008**, 260 (1), 49-57.
- [37] K. Sattler, *Polyethen-Schichtsilicat-Nanokomposite mit synthetischen Hectoriten*, Dissertation, Universität Bayreuth, **2008**.
- [38] R. C. Streller, *Boehmite als Nanofüllstoffe für Polypropylen-Nanocomposites und Nanopartikel-modifizierte Polypropylen/Kautschuk-Blends*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2008**.
- [39] H. Dalir, R. D. Farahani, V. Nhim, B. Samson, M. Lévesque, D. Therriault, Preparation of Highly Exfoliated Polyester-Clay-Nanocomposites: Process-Property Correlations, *Langmuir*, **2012**, 28 (1), 791-803.
- [40] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15, 11-29.
- [41] A. Ghanbari, M.-C. Heuzey, P. J. Carreau, M.-T. Ton-That; Morphological and rheological Properties of PET/clay Nanocomposites, *Rheol. Acta*, 2013, 52, 59-74.
- [42] S. S. Ray, M. Biswas, Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites, *Adv. Polym. Sci.*, **2001**, 155, 170-221.

- [43] S. Pavlidou, C. D. Papaspyrides, A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, 33, 1119-1198.
- [44] M. Galimberti, *Rubber-Clay Nanocomposites. Science Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2011**.
- [45] S. Wang, Y. Zhang, Z. Peng, Y. Zhang, Morphology and thermal stability of BR/clay composites prepared by a new method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 99 (3), 905-913.
- [46] H. S. Jeon, J. K. Rameshwaram, G. Kim, D. H. Weinkauff, Characterization of polyisoprene-clay nanocomposites prepared by solution blending, *Polymer*, **2005**, 44 (19), 5749-5758.
- [47] S. Varghese, J. Karger-Kocsis, K. G. Gatos, Melt compounded epoxidized natural/rubber layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships, *Polymer*, **2003**, 44(14), 3977-3983.
- [48] S. Varghese, J. Karger-Kocsis, Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates, *Polymer*, **2003**, 44 (17), 4921-4927.
- [49] A. Jacob, P. Kurian, A. S. Aprem, Transport properties of natural rubber latex layered clay nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108 (4), 2623-2629.
- [50] A. Jacob, P. Kurian, A. S. Aprem, Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber – Layered Clay Nanocomposites, *Int. J. Polym. Mater.*, **2007**, 56 (6), 593-604.
- [51] B. Hoffmann, *Herstellung und Charakterisierung von Polyamid-12- und Polystyrol-Nanocompositen auf Schichtsilicatbasis durch in-situ Polymerisation und reaktive Extrusion*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2000**.
- [52] A. Das, F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties, *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44(11), 3456-3465.
- [53] W. J. Brittain, Z. Huang, Synthesis and Characterization of PMMA Nanocomposites by Suspension and Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, **2001**, 34, 3255.
- [54] M. Liao, J. Zhu, H. Xu, Y. Li, W. Shan, Preparation and structure and mechanical properties of Poly(Styrene-b-butadiene)/Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 92, 3430-3434.
- [55] J.-T. Kim, D.-Y. Lee, T.-S. Oh, D.-H. Lee, Characteristics of Nitrile-Butadiene Rubber Layered Silicate Nanocomposites with Silane Coupling Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, 89 (10), 2633-2640.
- [56] Y.-P. Wu, Q.-X. Jia, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, Structure and Properties of Nitrile Rubber (NBR)-Clay Nanocomposites by Co-Coagulating NBR Latex and Clay Aqueous Suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 89 (14), 3855-3858.
- [57] C. Nah, H. J. Ryu, W. D. Kim, S.-S. Choi, Barrier Properties of Clay/Acrylonitrile-butadiene Copolymer Nanocomposite, *Polym. Adv. Technol.* **2002**, 13, 649-652.
- [58] Y. Wu, L.-Q. Zhang, Y.-Q. Wang, Y. Liang, D.-S. Yu, Structure of Carboxylated Acrylonitrile-Butadiene Rubber (CNBR)-Clay Nanocomposites by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82 (11), 2842-2848.
- [59] W. Herrmann, C. Uhl, G. Heinrich, D. Jehnichen, Analysis of HNBR.-Montmorillonite Nanocomposites – Morphology, Orientation and Macroscopic Properties, *Polym. Bull.*, **2006**, 57, 395-405.
- [60] S. J. Ahmadi, Y. D. Huang, W. Li, Morphology and Characterization of Clay-reinforced EPDM Nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, **2005**, 39 (8), 745-754.
- [61] S. Sadhu, A. K. Bhowmick, Preparation and Characterization of Styrene Butadiene Rubber Based Nanocomposites and Study of their Mechanical Properties, *Adv. Eng. Mater.*, **2004**, 6 (9), 738-742.
- [62] J. Ma, P. Xiang, Y.-W. Mai, L.-Q. Zhang, A Novel Approach to High Performance Elastomer by Using Clay, *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1692-1696.

- [63] R. Stephen, C. Ranganathaiah, S. Varghese, K. Joseph, S. Thomas, Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes, *Polymer*, **2006**, 47(3), 858-870.
- [64] S. D. Burnside, E. P. Gianellis, Nanostructure and Properties of Polysiloxane-Layered Silicate Nanocomposite, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2000**, 38 (12), 1595-1604.
- [65] S. Wang, C. Long, X. Wang, Q. Li, Z. Qi, Synthesis and Properties of Silicone Rubber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 69 (8), 1557-1561.
- [66] S. Wang, C. Long, X. Wang, Q. Li, Z. Qi, Synthesis and Properties of Silicone Rubber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 69, 1557-1561.
- [67] O. Meincke, *Nanocomposite auf Basis elektrisch leitfähiger und nicht leitfähiger Füllstoffe und deren Verwendung in zähmodifizierten Polymerblends*, Inaugural-Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2003**.
- [68] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J. R. Banerjee, Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement, *Thermochim Acta*, **2007**, 453 (2), 75-96.
- [69] M. Nedelcu, *Thermoplastische und duroplastische Nanocomposites auf Basis von plättchen- und röhrenförmigen Schichtsilikaten mit thermostabiler organophiler Modifizierung*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2010**.
- [70] N. Eggers, *Darstellung und Charakterisierung von Nanokompositen auf Basis von Polyacrylaten*, Dissertation, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2013**.
- [71] Dr. Ing. G. Beckmann, Dr. rer. nat. E. F. Engel, Zur Technik der Lösungspolymerisation, *Chem. Ing. Tech.*, 38 (10), **1966**, 1025-1031.
- [72] Particle Sciences, Technical Brief 2011, Volume 3 http://www.particlesciences.com/docs/technical_briefs/TB_2011_3.pdf online am 04. April 2016 um 22:59 Uhr.
- [73] L. Klafke de Azeredo, R. H. Schuster, M. M. Jacobi, NBR/Layered silicate Nanocomposites Prepared by Continuous Dynamic Latex Compounding. *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2010**, 4, 130-138.
- [74] X. Yunfei, *Synthesis, Characterisation and Application of Organoclays*, Thesis, Queensland University of Technology, **2006**.
- [75] P. C. Meneghetti, *Synthesis and properties of Rubber-clay nanocomposites*, Dissertation, Case Western Reserve University, **2005**.
- [76] S. Chakraborty, S. Kar, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, Use of crystal violet to prepare SBR-montmorillonite clay nanocomposites, *e-Polymers*, **2011**, no. 73.
- [77] C. Sang, Z. Gu, L. Wang, P. Li, G. Song, Z. Gao, X. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 119 (2), 1185-1194.
- [78] J. C. Dai, J. T. Huang, Surface modification of clays and clay-rubber composite, *Appl. Clay Sci.*, **1999**, 15, 51-65.
- [79] K. Song, G. Sandí, Characterization of Montmorillonite surfaces after modification by Organosilane, *Clays and Clay Minerals*, **2001**, 49 (2), 119-125.
- [80] Y. Wang, H. Zhang, Y. Wu, J. Yang, L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 324-328.
- [81] J. Liu, W.-J. Boo, A. Clearfield, H.-J. Sue, Intercalation and Exfoliation: A Review on Morphology of Polymer Nanocomposites Reinforced by Inorganic Layer Structures, *Mater. Manuf. Processes*, **2006**, 21 (2), 143-151.
- [82] A. Olad, Polymer/Clay Nanocomposites, Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites, **2011**, InTech, Dr. Boreddy Reddy (Editor), verfügbar auf: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites>, online am 19.06.2015 12.36 Uhr.

7. Literatur

- [83] C. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich, A. Gzásó, Austrian academy of sciences, nanotrust dossiers, Nr. 006en, February 2011, epub.oeaw.ac.at/ita/nanotrust-dossiers/dossier006en.pdf online am 23.06.2015 um 15:13 Uhr.
- [84] D. C. Blackley, *Polymer Latices. Science and technology. Volume 1 Fundamental principles*, Chapman and Hall, London, **1997**, 2nd edition.
- [85] Dr. Werner Hofmann, *Vulkanisation & Vulkanisationshilfsmittel unter besonderer Berücksichtigung der Bayer-Produkte. Versuch einer zusammenfassenden Darstellung*, Farbenfabriken Bayer AG, **1965**.
- [86] W. Hofmann, H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Band II, Kapitel 7-9. Dr. Gupta Verlag, Ratingen, **2009**.
- [87] A. Das, R. Jurk, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, Rubber curing chemistry governing the orientation of layered silicate, *eXPRESS Polymer Letters*, **2007**, 1 (11) , 717-723.
- [88] N. Bechthold, *Polymerisation in Miniemulsion*, Dissertation, Universität Potsdam, **2000**.
- [89] B. Rehfeldt, *Koagulationsverhalten von polymeren Latices*, Hochschule Hannover , Bachelorarbeit, **2014**.
- [90] G. Gouy, *Compt. Rend.*, **1910**, 149, 654.
- [91] D. L. Chapman, *Philos. Mag.*, **1913**, 25, 475.
- [92] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, **1924**, 30, 508.
- [93] K. Nagdi, *Gummi-Werkstoffe Ein Ratgeber für Anwender*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, **2002**, 2. Auflage.
- [94] F. Marchionna, *Latex and its industrial applications*, The rubber age publishing co., New York, **1933**.
- [95] D. C. Blackley, F. N. Emengo, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1984**, 37, 956-960.
- [96] S. H. Maron, I. M. Krieger, *Journal of Colloid Science*, **1951**, 6, 528-538.
- [97] S. H. Maron, B. P. Madow, *Journal of Colloid Science*, **1953**, 8,130-136.
- [98] S. H. Maron, B. P. Madow, *Journal of Colloid Science*, **1953**, 8, 300-308.
- [99] S. H. Maron, B. P. Mado, I. M. Krieger, *Journal of Colloid Science*, **1951**, 6, 584-591.
- [100] P.H. Johnson, R. H. Kelsey, *Rubber World*, **1958**, September, 877.
- [101] G. L. Brown, B. S. Garrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1959**,1, 283.
- [102] R. Deepak, Y. K. Agrawal, Study of nanocomposites with emphasis to halloysite nanotubes, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **2012**, 32, 149-157.
- [103] M. Alimardani, F. Abbassi-sourki, New and emerging applications of carboxylated styrene butadiene rubber latex in polymer composites and blends : Review from structure to future prospective. *J. Compos. Mater.*, **2014**, 0 (0), 1-16.
- [104] <https://techcenter.lanxess.com/ruc/emea/en/products/description/41/article.jsp?dclid=13962187> online am 09.11.2017 23:47 Uhr.
- [105] <https://www.versalis.eni.com/irj/go/km/docs/versalis/Contenuti%20Versalis/IT/Documenti/La%20nostra%20offerta/Licensing/Elastomeri/XSBR.pdf> online am 09.11.2017 um 00:19 Uhr.
- [106] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, De Gruyter, Berlin, **2012**, 4. völlig neu bearb. Aufl., herausgegeben von R. Steudel.
- [107] http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_1_1.html, online am 12.05.2015 um 11:10 Uhr.
- [108] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Berlin, **1985**,91.-100. verb. u. stark erw. Auflage.
- [109] T. Seiffarth, *Sorptionsverhalten von Cu²⁺ und NH₄⁺ an Bentoniten unter Berücksichtigung von Nebengemengteilen sowie Strukturänderungen nach moderater Wärmebehandlung*, Disseration, Bauhaus-Universität Weimar, **2013**.
- [110] <http://www.naturbentonit.de/was-ist-naturbentonit/montmorillonit/index.php>, online am 01.07.2017 um 14.58 Uhr
- [111] M. Okrusch, S. Matthes, *Mineralogie - Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2005**, 7. Aufl..

- [112] T. Sabu, S. Ranimol, *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, John Wiley and Sons (Asia), Singapore, 2010, zitiert in: *Elastomer based composites filled with layered fillers and ionic liquids*, Anna Laskowska, Dissertation, Université Claude Bernard – Lyon I & Technical University of Lodz, **2015**.
- [113] G. M. Scheuermann, *Graphitoxid, funktionalisierte Graphene, und Schichtsilicate als Katalysatorträger für Organokatalyse und Polyolefinreaktorblends*, Inauguraldissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2010**.
- [114] E. P. Gianellis, Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Adv. Mater.*, **1996**, 8 (1), 29-35.
- [115] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**, 6. vollst. aktualisierte und überarb. Auflage.
- [116] J. Hillebrecht, *Experimentelle Untersuchung zur Auflösungskinetik von Kaolinit und Montmorillonit in Anwesenheit von Sulfat, Phosphat, Amino- und Carbonsäuren sowie Harnstoff im offenen und geschlossenen System*, Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, **2005**.
- [117] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-Layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, 28, 1-63.
- [118] A. M. Posner, J. P. Quirk, Changes in basal spacing of montmorillonite in electrolyte solutions, *J. Colloid Sci.*, **1964**, 19(9), 798-812.
- [119] S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk, Swelling of Montmorillonite in polar organic liquids, *Clays Clay Miner.*, **1974**, 22, 361-365.
- [120] Y. Furukawa, J. L. Watkins, J. Kim, K. J. Curry, R. H. Bennett, Aggregation of Montmorillonite and organic matter in aqueous media containing artificial seawater, *Geochemical Transactions*, **2009**, 10:2.
- [121] Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, H.-F. Zhang, Y.-Z. Wang, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, J. Yang, Rubber pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension, *Compos. Sci. Technol.*, **2005**, 65, 1195-1202.
- [122] Q.-X. Jia, Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, M. Lu, J. Yang, L.-Q. Zhang, Organic Interfacial Tailoring of Styrene Butadiene Rubber – Clay Nanocomposites Prepared by Latex Compounding Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 103, 1826-1833.
- [123] R. R. Tiwari, K. C. Khilar, U. Natarajan, Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites, *Appl. Clay Sci.*, **2007**, 38, 203-208.
- [124] K. Song, G. Sandí, Characterization of Montmorillonite surfaces after modification by Organosilane, *Clays and Clay minerals*, **2001**, 49 (2), 119-125.
- [125] W. Kim, B.-S. Kang, S.-G. Cho, C.-S. Ha, J.-W. Bae, Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: morphology and mechanical properties, *Composite Interfaces*, **2007**, 14 (5-6), 409-425.
- [126] A. Weiss, *Rheol. Acta*, **1962**, 2, 292-304.
- [127] T. Permien, G. Lagaly, The rheological and colloidal properties of Bentonite dispersions in the presence of organic compounds V. Bentonite and sodium Montmorillonite and surfactants, *Clays Clay Miner.*, **1995**, 43 (2), 229-236.
- [128] V. Mittal, Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *Materials*, **2009**, 2, 992-1057.
- [129] J. W. Gilman, A. B. Morgan, R. Harris Jr., E. Manias, E. P. Gianellis, *Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Polyamide-6, Polypropylene and Polystyrene*, New Advances in Flame Retardant Technology, Proceedings, Fire Retardant Chemicals Association National Institute of Standards and Technology, Lancaster, **1999**, 9-22.
- [130] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, A. S. Deuri, *A short review on Rubber/Clay Nanocomposites with Emphasis on Mechanical Properties*, DOI: 10.1002/pen.20921, Wiley Interscience, **2007**.
- [131] M. Ajbani, J. Geiser, D. Parker, **2003**, US-Patent, Veröffentlichungsnummer: US2003144401A1.
- [132] M. Arroyo, M. A. López-Manchado, B. Herrero, Organo-Montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, **2003**, 44, 2447-2453.

- [133] H. Zang, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhang, J. Yang, Study on Flammability of Montmorillonite/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 97, 844-849.
- [134] Y. Wang, H. Zhang, Y. Wu, J. Yang, L. Zhang, Structure and Properties of Strain-Induced Crystallization Rubber-Clay Nanocomposites by Co-coagulating the Rubber Latex and Clay aqueous suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 96, 318-323.
- [135] M. Abdollahi, A. Rahmatpour, J. Aalaie, H. H. Khanli, Structure and properties of styrene-butadiene rubber/pristine clay nanocomposites prepared by latex compounding method, *e-Polymers*, **2007**, 4, 1-11.
- [136] M. Abdollahi, A. Rahmatpour, H. H. Khanli, Structure and Mechanical Properties of Carboxylated Styrene-Butadiene Rubber (XSBR)/Pristine Clay Nanocomposites, *e-Polymers*, **2007**, 151, 1-9.
- [137] M. Abdollahi, A. Rahmatpour, J. Aalaie, G. Khanbabe, Preparation and Evaluation of the Microstructure and Properties of Natural Rubber/Sodium-montmorillonite Nanocomposites, *Iranian Polymer Journal*, 17 (7), **2008**, 519-529.
- [138] L. F. Valadares, C. A. P. Leite, F. Galebeck, Preparation of natural rubber - montmorillonite nanocomposite in aqueous medium: evidence for polymer platelet adhesion, *Polymer*, **2006**, 47(2), 672-678.
- [139] L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu, Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78 (11), 1873-1878.
- [140] R. Stephen, R. Alex, T. Cherian, S. Varghese, K. Joseph, S. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101 (4), 2355-2362.
- [141] L. Klafke de Azeredo, *Preparation and properties of rubber/clay nanocomposites from commercial rubber latices and epoxidized rubber*, PhD Thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2009**.
- [142] H. Zimmermann, *Grundlagen der Strömungslehre*, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover, interner Vortrag, 24.02.2012
- [143] H. Schlichting, K. Gersten, *Grenzschicht-Theorie*, **1997**, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 9., völlig neu bearb. u. erw. Aufl.
- [144] W. Meng-Jiao, T. Wang, M. D. Morris, X. Zhang, M. C. Green, **2009**, US-Patent, Veröffentlichungsnummer: 8586651.
- [145] D. Shaw, Tire makers start using liquid phase mixing, www.linkedin.com/pulse/tire-makers-start-using-liquid-phase-mixing-david-shaw, online am 12.06.2018 23:04 Uhr
- [146] N.M. Nagy, J. Kónya, *Interfacial Chemistry of rocks and soils*, CRC Press, Boca Raton, **2010**.
- [147] J. L. Bishop, E. Murad, Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: A Raman and IR spectroscopic study of montmorillonite, *J. Raman Spectrosc.*, **2004**, 35, 480-486.
- [148] M. D. Foster, The relation between composition and swelling in clays, *Clays Clay Sci.*, **1954**, 3, 205-220.
- [149] G. Löffler, P. E. Petrides, *Physiologische Chemie: Lehrbuch der medizinischen Biochemie und Pathobiochemie für Studierende und Ärzte*, 4. überarb. u. erw. Aufl., 1. korr. Nachdruck, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **1990**.
- [150] L.-Q. Zhang, Y. Wu, Y. Wang, Y. Lu, Preparation, structure, performance, industrialization and application of advanced rubber/clay nanocomposites, Vortrag ICCM17, Edinburgh, 27.-21.Juli **2009**, <http://iccm-central.org/Proceedings/ICCM17proceedings/Themes/Nanocomposites/MULTIFUNC%20NANOCOMP/E3.13%20Zhang.pdf>, online am 19.06.2015 14:26 Uhr.
- [151] A. E. I. Elkhalifah, S. Maitra, M. A. Bustam, T. Murugesan, The effect of the molar mass of ammonium cations on the thermal behavior of organomontmorillonites, *International Journal of Chemical and Environmental Engineering*, **2012**, 3 (1), 39-44.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Füllstoffgeometrien und entsprechendes Aspektverhältnis, Einordnung entsprechend der Dimensionen im Nanobereich.	15
Abbildung 2: Fließbild der In-situ-Polymerisation.	16
Abbildung 3: Fließbild der Lösungspolymerisation.	16
Abbildung 4: Fließbild der Schmelzcompounding.	17
Abbildung 5: Fließbild der Latexmethode.	18
Abbildung 6: Verfahrensprinzip der Latexmethode.	18
Abbildung 7: Ordnungszustände in Nanokompositen.	19
Abbildung 8: Top-Down-Verfahren und Bottom-Up-Verfahren im Vergleich.	20
Abbildung 9: Weitmaschige Raumnetzstruktur eines Elastomeren.	21
Abbildung 10: Ausgangsmonomere oder Einzelbausteine zur Herstellung von verschiedenen R-Kautschuken.	22
Abbildung 11: Einteilung der Monomere nach den chemischen Eigenschaften der Wiederholungseinheit.	23
Abbildung 12: Vernetzungssysteme, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.	24
Abbildung 13: Größenordnung von Latices im Verhältnis zueinander. Der Umfang des größten Latex ist nur angedeutet.	25
Abbildung 14: Graphische Veranschaulichung der thermodynamischen „Metastabilität“ von Latices.	28
Abbildung 15: Ostwaldreifung und Koaleszens im Vergleich.	29
Abbildung 16: Elektrische Stabilisierung von Latices.	30
Abbildung 17: Vereinfachte Beschreibung des elektrischen Potentials in der Umgebung der Micellen.	31
Abbildung 18: Sterische Stabilisierung von Latices	32
Abbildung 19: Elektrosterische Stabilisierung von Latices.	32
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Trocknung von Latices.	36
Abbildung 21: Strukturformel von cis-1,4-Polyisopren.	37
Abbildung 22: Formel für SBR.	38
Abbildung 23: Formel für X-SBR = Carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk.	40
Abbildung 24: Herstellung von Sekundärlatices.	41
Abbildung 25: Tenside, welche zur Herstellung von Latices in dieser Arbeit verwendet wurden.	42
Abbildung 26: Struktur von Insel-, Gruppen-, Ring- und Kettensilikaten.	43
Abbildung 27: Struktur von Bandsilikaten.	43
Abbildung 28: Struktur von Gerüstsilikaten.	44
Abbildung 29: Struktur von Schichtsilikaten.	45
Abbildung 30: Einordnung von Montmorillonit in der Gruppe der Silikate.	45
Abbildung 31: Struktur von Montmorillonit.	46
Abbildung 32: Schematische Darstellung der Aufeinanderfolge der Grundeinheiten einiger Tonminerale.	47
Abbildung 33: Prinzip des CDLC-Reaktors.	51
Abbildung 34: Unterschiedliche Kapillarenformen von CDLC-Reaktorverjüngungen, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.	51
Abbildung 35: Veranschaulichung der Unterschiede zwischen laminarer und turbulenter Strömung.	52
Abbildung 36: Strömungsverhältnis in sich verjüngenden kreisförmigen Rohren.	53
Abbildung 37: Prozess zur Herstellung eines NR/CB-Masterbatches über einen Füllstoff-slurry.	54

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 38: Vergleich der Strömungseigenschaften des CDLC-Reaktors 750 ml und des CDLC-Reaktors 4000 ml.	55
Abbildung 39: Montmorillonitausehen im Vergleich.	56
Abbildung 40: Infrarotspektren von Montmorilloniten.	58
Abbildung 41: Infrarotspektren. Ausschnitt und Vergrößerung.	59
Abbildung 42: Brookfield-Viskosität von MMT-Suspensionen in Wasser.	60
Abbildung 43: Röntgenbeugungsdiffraktogramme von verschiedenen MMT-Pulvern.	63
Abbildung 44: Röntgenbeugungsdiagramme von den Schichtsilikaten Na ⁺ Cloisite und Nanofil 116.	65
Abbildung 45: Messung des hydrodynamischen Radius der Silikatplättchenellipsoide in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Schichtsilikate Na ⁺ Cloisite, Dellite HPS und Nanocor PGN.	66
Abbildung 46: Einfluss der Verdünnung des NR-Latex auf die Viskosität des Latex.	67
Abbildung 47: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Latices Centex FA (NR-Latex) und Taktene Buna SE 1502 (SBR-Latex).	67
Abbildung 48: Zeta-Potential in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Latices Centex FA (NR-Latex) und Taktene Buna SE 1502 (SBR-Latex).	68
Abbildung 49: Zunahme des hydrodynamischen Radius von NR-Latex bei der Zugabe des Koagulationsmittels MgCl ₂ .	69
Abbildung 50: Hydrodynamischer Radius des SBR – Latex SBR VSL PBR VP 4057 in Abhängigkeit vom pH-Wert.	70
Abbildung 51: Einfluss des Füllstoffgehaltes des Schichtsilikates Cloisite 116 auf die Viskosität der Gesamtmischungen.	71
Abbildung 52: Hydrodynamischer Radius in Abhängigkeit vom pH-Wert. Vergleich von purem SBR und SBR/MMT – Mischung.	72
Abbildung 53: RPA-Kurven für NR/Cloisite 116-Nanokomposite. Einfluss der Koagulant-Konzentration. Koagulant ist Magnesiumchloridhexahydrat.	72
Abbildung 54: Rheometerkurven und Auswertung. Einfluss der Koagulantkonzentration.	73
Abbildung 55: RPA-Kurven und Auswertung für NR/Cloisite 116 Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	74
Abbildung 56: Rheometerkurven und deren Auswertung für NR / Cloisite 116 Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	75
Abbildung 57: Zug-Dehnungskurven von NR/Cloisite 116 – Nanokompositen. Einfluss der Herstellungsmethode.	76
Abbildung 58: Auswertung der Zug-Dehnungskurven für NR/Cloisite 116-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	76
Abbildung 59: RPA-Kurven und deren Auswertung für NR/PGN–Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	77
Abbildung 60: Rheometerkurven und deren Auswertung für NR/PGN-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	78
Abbildung 61: Zug-Dehnungskurven von NR/PGN-Nanokompositen. Einfluss der Herstellungsmethode.	79
Abbildung 62: Auswertung der Zug-Dehnungskurven für NR/PGN-Nanokomposite. Einfluss der Herstellungsmethode.	79
Abbildung 63: RPA-Ergebnisse. NR-Nanokomposite aus verschiedenen Montmorilloniten im Vergleich.	80
Abbildung 64: Rheometerkurven und Zug-Dehnungskurven von NR-Nanokompositen hergestellt mit unterschiedlichen Schichtsilikaten. Einfluss der Schichtsilikatart und des Vulkanisationssystems.	81
Abbildung 65: Auswertung der Zug-Dehnungskurven von NR-Nanokompositen verschiedener Montmorillonite. Vergleich der Mischungen mit und ohne Diphenylguanidin (DPG).	82

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 66: Rheometerkurven, Zug-Dehnung und RDA-Ergebnisse von NR-Nanokompositen welche mittels eines peroxidschen Vernetzungssystem vernetzt wurden.	83
Abbildung 67: Auswertung der Zug-Dehnungskurven von NR-Nanokompositen welche mittels eines peroxidschen Vernetzungssystem vernetzt wurden.	84
Abbildung 68: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungseigenschaften für den Montmorillonit Schichtsilikat Dellite HPS.	86
Abbildung 69: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Rheometrie und auf die Verstärkungseigenschaften für den Montmorillonit Na ⁺ Cloisite.	87
Abbildung 70: RDA-Werte von NR und NR/Na ⁺ Cloisite-Nanokompositen.	88
Abbildung 71: TEM-Bilder von einer NR/Na ⁺ Cloisite Probe mit 2,2 Vol-% Füllstoffgehalt.	89
Abbildung 72: Röntgenbeugungsmessungen von NR-Nanokompositen. Links: Die Graphen sind übereinandergelegt. Rechts: Die Graphen untereinander angeordnet	90
Abbildung 73: Einfluss der Konzentration des Koagulanten Schwefelsäure und der Verlängerung des Reaktorrohres auf die Verstärkung im unvernetzten Zustand für ein SBR/PGN-Nanokomposit.	91
Abbildung 74: Einfluss des Montmorillonits auf die Verstärkungswirkung im Nanokomposit.	92
Abbildung 75: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die Verstärkungswirkung im unvernetzten Zustand, auf die Vulkanisation und auf die Verstärkungswirkung im vernetzten Zustand.	93
Abbildung 76: Einfluss der Herstellungsmethode für SBR/Na ⁺ Cloisite-Nanokomposite.	94
Abbildung 77: Einfluss der Herstellungsmethode für SBR/PGN-Nanokomposite.	95
Abbildung 78: Vergleich von drei Vernetzungssystemen.	96
Abbildung 79: Dynamische Eigenschaften (RDA) des Vernetzungssystems 1.	96
Abbildung 80: RPA-Messungen. Einfluss des Montmorillonits in unvernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen.	98
Abbildung 81: Rheometerkurven von X-SBR/PGN-Nanokompositen. Einfluss des Montmorillonits.	99
Abbildung 82: Zug-Dehnungskurven von X-SBR/PGN-Nanokompositen. Einfluss des Montmorillonits.	100
Abbildung 83: Quellung X-SBR/PGN-Nanokompositen. Einfluss der Montmorillonits.	101
Abbildung 84: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch mechanische Einmischung erhalten wurden	102
Abbildung 85: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch CDLC erhalten wurden.	103
Abbildung 86: Einfluss der MMT-Art auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite welche durch SLC erhalten wurden.	104
Abbildung 87: RPA-Messungen. Einfluss der Herstellungsmethode.	105
Abbildung 88: Rheometerkurven. Einfluss der Herstellungsmethode.	106
Abbildung 89: Zug-Dehnungskurven. Einfluss der Herstellungsmethode.	107
Abbildung 90: Quellungsmessungen. Einfluss der Herstellungsmethode.	108
Abbildung 91: Krauss-Plot. Einfluss der Herstellungsmethode auf die Quellungseigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite.	108
Abbildung 92: Einfluss der Herstellungsmethode auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/MMT-Nanokomposite.	109
Abbildung 93: Einfluss der Herstellungsmethode auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/Na ⁺ Cloisite-Nanokomposite.	109
Abbildung 94: RPA-Kurven. Einfluss des Füllstoffgehalts auf die mechanischen Eigenschaften in unvernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen.	110
Abbildung 95: Rheometer-Kurven. Einfluss der Füllstoffgehaltes.	111
Abbildung 96: Zug-Dehnungs-Kurven. Einfluss der Füllstoffgehaltes.	111
Abbildung 97: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf verschiedene Eigenschaften in vernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen.	112

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 98: Quellung von X-SBR/PGN-Nanokompositen.	113
Abbildung 99: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite, die durch mechanische Einmischung erhalten wurden.	114
Abbildung 100: Einfluss der Füllstoffkonzentration auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften für X-SBR/PGN-Nanokomposite die durch SLC erhalten wurden.	114
Abbildung 101: Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften im unvernetzten X-SBR/PGN-Nanokompositen, die durch CDLC erhalten wurden.	115
Abbildung 102: Röntgenbeugungsmessungen von X-SBR-Nanokompositen.	117
Abbildung 103: Ergebnisse für Sekundärlatex aus SBR 4057.	118
Abbildung 104: Die Verstärkungswirkung der hergestellten NR/MMT-Produkte im Vergleich.	120
Abbildung 105: Die Verstärkungswirkung eines der hergestellten SBR/Na ⁺ Cloisite-Nanokomposite im Vergleich.	121
Abbildung 106: Die Eigenschaften der aus Sekundärlatex hergestellten Produkte im Vergleich mit den aus mechanischer Einmischung erhaltenen Kompositen.	121
Abbildung 107: X-SBR-Nanokomposite im Vergleich.	122
Abbildung 108: X-SBR/PGN-Nanokomposite im Vergleich. Vergleich unterschiedlicher Fällmethoden und Füllstoffgehalte.	123
Abbildung 109: Grundfließbild der CDLC-Methode.	127
Abbildung 110: Sekundärlatexherstellung.	130
Abbildung 111: Graphische Veranschaulichung des CDLC-Verfahrens.	130
Abbildung 112: Links: Angeschlossenes Sternstück am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des sternförmigen Zulaufs des Kaogulanten aus drei Richtungen.	131
Abbildung 113: Links: Angeschlossenes T-Endstück am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des T-förmigen Zulaufs im Profil.	131
Abbildung 114: Links: Angeschlossenes T-Endstück mit Schlauchendung am Reaktor. Rechts: Schematische Zeichnung des T-förmigen Zulaufs mit Schlauchendung im Profil.	132
Abbildung 115: Außenmischung: Prinzip der verwendeten Misch-Düse.	132
Abbildung 116: : Links: Rührkopf des Ultramischer Silverson LM5. Rechts: Rührsieb des Ultramischer Silverson LM5.	133
Abbildung 117: Troester Laborwalzwerk zur Einmischung von Füllstoffen oder Vulkanisationschemikalien in einen Kautschuk.	134
Abbildung 118: Wasch- und Trocknungsprozess in der Übersicht.	134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Beispiele für den Einbau von Nanofüllstoffen um andere Eigenschaften als die Verstärkungswirkung zu erzielen.	20
Tabelle 2: Kautschukklassen.	21
Tabelle 3: Verschiedene kolloidale Stabilisierungsarten im Vergleich. Einfluss der steigenden Temperatur auf die kolloidale Stabilität.	29
Tabelle 4: Im Durchschnitt in Naturkautschuklatex enthaltene Stoffe.	37
Tabelle 5: Einteilung von Silikaten.	44
Tabelle 6: Elementaranalyse mittels ICP-MS.	57
Tabelle 7: Gehalt an Aluminium, Eisen, Magnesium, Calcium und Carbonat für die acht untersuchten Montmorillonite.	62
Tabelle 8: Schichtabstand und 2θ Winkel von Schichtsilikaten.	63
Tabelle 9: Schichtabstand und 2θ Winkel von Proben, welche mittels H_2O , H_2SO_4 und $CaCl_2$ aufgeschlämmt und anschließend wieder getrocknet wurden im Vergleich zum unaufgeschlämmten Pulver.	64
Tabelle 10: Struktur der eingesetzten Tenside im Vergleich.	69
Tabelle 11: Vernetzungssysteme im Vergleich.	81
Tabelle 12: Rheometerkurven.	84
Tabelle 13: Rubber Dynamic Analysis.	85
Tabelle 14: Vulkanisationssystem, das für die Herstellung dieser Nanokomposite verwendet wurde.	86
Tabelle 15: Werte der Röntgenbeugungsmessungen von NR-Nanokompositen welche aus Abbildung 72 entnommen wurden.	90
Tabelle 16: Werte aus der obigen Abbildung zum Vergleich.	97
Tabelle 17: Rubber Dynamic Analysis.	103
Tabelle 18: Rubber Dynamic Analysis.	113
Tabelle 19: Werte der Röntgenbeugungsmessungen von XSBR-Nanokompositen welche aus Abbildung 102 entnommen wurden.	116
Tabelle 20: Chemikalien, die zur Synthese verwendet wurden.	126
Tabelle 21: Eigenschaften der Kautschuke.	129
Tabelle 22: Vernetzungssysteme im Vergleich.	135
Tabelle 23: Temperaturprogramm und verwendete Probenmasse bei der TGA.	136

Lebenslauf

Name: Manuel Gunther Gille

Geburtsdatum: 03.10.1981

Geburtsort: Stuttgart

Staatsangehörigkeit: deutsch

Familienstand: verheiratet

Berufliche Tätigkeit

02/2017 – heute Realschullehrer an der IGS Garbsen

08/2015 – 01/2017 Lehrkraft im Vorbereitungsdienst am Studienseminar I GHRS Hannover

Abschluss: Lehramt an Realschulen in den Unterrichtsfächern Chemie und Physik

Abschlussnote: ausreichend

04/2011 – 07/2015 Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit dem Ziel der Promotion am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V.

Hochschulausbildung

04/2011 – heute Promotionsstudium an der Leibniz-Universität Hannover

10/2002 – 07/2010 Studium der Chemie an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Abschluss: Diplom-Chemiker (Dipl.-Chem.)

Abschlussnote: gut

Schwerpunktfach: Makromolekulare Chemie

Diplomarbeit: „Funktionalisierte Graphene – Herstellung von Polyurethan-Nanokompositen auf Basis von thermisch reduziertem Graphitoxid“ im Fachbereich Makromolekulare Chemie (Arbeitskreis von Prof. Mühlhaupt)

Zivildienst

06/2001 – 04/2002 Zivildienst bei der Diakonie/DRK Sozialstation Neunkirchen/Siegerland

Tätigkeit im Pflegebereich von älteren Patienten

Schulbildung

08/1992 - 06/2001 Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Neunkirchen

Abschluss: Abitur

Abschlussnote: 3,1

08/1990 - 07/1992 Grundschule Neunkirchen

08/1988 - 07/1990 Zeppelinschule Fellbach