

# **Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation  
von

Dipl.-Chem. Katharina Brandt

geboren am 5. August 1976 in Langenhagen

2009

Referent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Korreferent: Prof. Dr. Henning Menzel

Tag der Promotion: 7. November 2008

## Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue und konventionelle Füllstoffe für Elastomere bezüglich ihrer Verstärkungswirkung verglichen. Im Mittelpunkt standen dabei die Beurteilung von Cellulosefasern und Schichtsilikaten als alternative Füllstoffe, die mit konventionelle Methoden nur unzureichend zu dispergieren sind sowie die Entwicklung der dynamischen Co-Koagulation als neue Methode zur Dispersion von Fasern und Silikat-Plättchen in der Kautschukmatrix.

Alle untersuchten Füllstoffe gehören in die Klasse der Nanopartikel, mit denen bereits bei geringen Füllgraden eine hohe Verstärkung erreicht werden kann. Verglichen wurden zum einen isodimensionale Nanopartikel bzw. Agglomerate (Ruß und Kieselsäure), Nanofasern (Cellulose) sowie Nanoplättchen (Schichtsilikat). Als Kenngrößen für die Beurteilung der verstärkenden Wirkung in Abhängigkeit von der Füllstoffmorphologie wurden die spezifische Oberfläche, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und im Fall der Fasern das Aspektverhältnis herangezogen.

Der Einfluss von Füllstoffmorphologie und Dispersion auf die Materialeigenschaften wurde über die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien, über die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate sowie über das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln im Quellversuch untersucht.

Im Allgemeinen steigt die verstärkende Wirkung bei vergleichbarer Polarität von Matrix und Füllstoff in der Reihe Kieselsäure, Cellulose, Schichtsilikat an, was sich auf die morphologischen Charakteristika der Füllstoffe und deren Herstellungsmethoden zurückführen lässt.

Die dynamische Co-Koagulation von Cellulosexanthogenat und NBR-Latex bietet neben der morphologischen Kontrolle der Fasern und der guten Dispersion den Vorteil, dass, durch die *in-situ*-Belegung der sich bildenden Cellulosefasern mit Kautschuk, ein Teil der Xanthogenatgruppen im Cellulosemolekül nicht vollständig zersetzt wird, der dann für die Vernetzung mit einem Schwefel/Beschleuniger-System als zusätzlicher Beschleuniger zur Verfügung steht.

Schlagnote: Co-Koagulation, Cellulose, Schichtsilikate, Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, Füllstoffmorphologie



## Abstract

The here presented PhD thesis deals with the comparison of new and conventional filler concerning elastomeric materials. The emphasis lies on the one hand with the evaluation of cellulose fibers and layered silicates as new filler types, which cannot be dispersed sufficiently by conventional mixing methods. On the other hand the emphasis lies on the development of a dynamical co-coagulation process to obtain a new method for improving morphological characteristics and dispersion of fibers and layered silicates within the rubbery matrix.

All fillers compared are so-called nano fillers, which exhibit a high reinforcing ability even at low filler volume fractions. The comparison was taken out between isodimensional particles and agglomerates (carbon black and silica), fibers (cellulose) and platelets (layered silicates). To evaluate the reinforcing abilities depending on the filler morphology, characteristic data like the specific surface, the ratio of volume to surface and in the case of fibers the aspect ratio were taken into account.

The influence of filler morphology and dispersion on the materials properties were investigated by the characterization of viscoelastic behaviour of non-crosslinked samples, the mechanical properties of the vulcanizates and their swelling behaviour in organic solvents.

With the comparable polarity of filler and matrix, the reinforcing effects are generally increasing in the order silica, cellulose, layered silicates. This can be related not only to the morphological characteristics but also to the production process for each polymer filler composite. In addition to the impact on fiber morphology the dynamical co-coagulation of cellulose xanthate with rubber latices has the advantage of maintaining small amounts of active xanthate groups on the cellulose fibers which can take part in the sulfur vulcanization reaction to form covalent bonds between the fiber and the matrix and therefore improve the reinforcing abilities.

keywords: co-coagulation, cellulose, layered silicates, polymer filler interaction, filler morphology



## **Vorwort**

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden in der Zeit von September 2003 bis April 2008 unter der Leitung von Prof. Dr. R. H. Schuster am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) durchgeführt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Professor Dr. R. H. Schuster bedanken, der mir die Forschung in diesem interessanten Themenbereich ermöglicht hat und mit seinen Denkanstößen und seiner Diskussionsbereitschaft jederzeit beratend zur Verfügung stand. Desweiteren danke ich Herrn Prof. H. Menzel für die Übernahme des Korreferates, sowie Prof. Dr. J. Caro für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission und Prof. Dr. P. Heitjans für Teilnahme in der Prüfungskommission.

Mein Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. für ihre Hilfsbereitschaft sowie die freundliche und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Der Deutschen Kautschuk-Gesellschaft (DKG) danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich jedoch bei meiner Familie und meinen Freunden, vor allem bei Norman, für das Verständnis und die Motivation in den letzten Monaten bedanken.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Füllstoffe</b>	<b>9</b>
3.1	Cellulose . . . . .	10
3.1.1	Molekularer Aufbau . . . . .	10
3.1.2	Kristallstruktur . . . . .	12
3.1.3	Cellulosederivate . . . . .	16
3.1.3.1	Celluloseester . . . . .	18
3.1.3.2	Celluloseether . . . . .	21
3.2	Kieselsäuren und Silikate . . . . .	23
3.2.1	Kieselsäuren . . . . .	23
3.2.1.1	Nasschemische Herstellungsverfahren . . . . .	25
3.2.1.2	Thermische Herstellungsverfahren . . . . .	25
3.2.2	Silikate . . . . .	26
3.2.3	Struktur und Eigenschaften . . . . .	27
3.3	Ruß . . . . .	33
3.3.1	Struktur und Eigenschaften . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Elastomere</b>	<b>37</b>
4.1	Naturkautschuk . . . . .	37
4.2	Synthesekautschuk . . . . .	38
4.2.1	Emulsionspolymerisation . . . . .	39
4.2.2	Poly(butadien-co-acrylnitril) (NBR) . . . . .	41
4.3	Eigenschaften . . . . .	42
4.4	Vernetzung . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Nanokomposite</b>	<b>49</b>
5.1	Nanopartikel . . . . .	50
5.2	Polymere Nanokomposite . . . . .	50
5.3	Herstellung polymerer Nanokomposite . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Eigenschaften polymerer Nanocomposite</b>	<b>55</b>
6.1	Hydrodynamische Verstärkung . . . . .	55
6.2	Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten . . . . .	56
6.3	Quellungsverhalten . . . . .	58
6.4	Bound Rubber . . . . .	60

6.5	Mechanische Eigenschaften . . . . .	62
6.5.1	Periodische Deformation . . . . .	62
6.5.1.1	Maxwell-Modell . . . . .	63
6.5.1.2	Kelvin-Voigt-Modell . . . . .	64
6.5.1.3	Relaxationsmodell . . . . .	64
6.5.1.4	Temperaturabhängigkeit . . . . .	65
6.5.2	Lineare Deformation . . . . .	66
<b>7</b>	<b>Darstellung der Nanocomposite</b>	<b>67</b>
7.1	<i>In-situ</i> -Regenerierung der Cellulosenanofasern . . . . .	68
7.2	Dispersion der Schichtsilikate . . . . .	72
<b>8</b>	<b>Charakterisierung der Füllstoffe</b>	<b>73</b>
8.1	Cellulose . . . . .	73
8.2	Schichtsilikate . . . . .	82
8.3	Ruß und Kieselsäure . . . . .	84
<b>9</b>	<b>Vulkanisationsverhalten der Komposite</b>	<b>87</b>
<b>10</b>	<b>Charakterisierung der unvernetzten Komposite</b>	<b>91</b>
10.1	Viskosität . . . . .	91
10.2	Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten . . . . .	99
10.3	Relaxation des Fasernetzwerkes . . . . .	102
10.4	Bound Rubber . . . . .	104
<b>11</b>	<b>Quellungseigenschaften der Vulkanisate</b>	<b>107</b>
<b>12</b>	<b>Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate</b>	<b>111</b>
12.1	Härte . . . . .	111
12.2	Dynamisch-mechanische Eigenschaften . . . . .	112
12.2.1	Anisotropie der dynamisch-mechanischen Eigenschaften . . . . .	115
12.2.2	Relaxation des Fasernetzwerkes . . . . .	118
12.3	Zug-Dehnungs-Eigenschaften . . . . .	119
12.3.1	Anisotropie der Zug-Dehnungseigenschaften . . . . .	127
<b>13</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>131</b>
<b>14</b>	<b>Verwendete Materialien</b>	<b>135</b>
<b>15</b>	<b>Experimentelle Durchführung</b>	<b>137</b>
15.1	Herstellung NBR-Cellulose-Komposite . . . . .	137
15.1.1	Synthese Cellulosexanthogenat . . . . .	137

15.1.2	Dynamische Co-Koagulation . . . . .	138
15.2	Herstellung NBR-Schichtsilikat-Komposite . . . . .	139
15.2.1	Schichtsilikat-Latex-Dispersion . . . . .	139
15.2.2	Dynamische Co-Koagulation . . . . .	139
<b>16</b>	<b>Verwendete Geräte und Methodenbeschreibung</b>	<b>141</b>
16.1	Chemische Charakterisierung . . . . .	141
16.1.1	Bestimmung des Feststoffgehaltes . . . . .	141
16.1.2	Bestimmung des <i>Bound Rubber</i> . . . . .	141
16.1.3	Elementaranalyse . . . . .	141
16.1.4	Infrarot-Spektroskopie . . . . .	142
16.1.5	Quellung . . . . .	142
16.2	Viskoelastische Eigenschaften . . . . .	142
16.2.1	Rubber Process Analyzer . . . . .	142
16.3	Mischungsherstellung . . . . .	142
16.3.1	Cellulosemischungen . . . . .	142
16.3.2	Kieselsäure-, Schichtsilikat- und Rußmischungen . . . . .	142
16.4	Bestimmung der Vulkanisationseigenschaften . . . . .	143
16.5	Vulkanisation . . . . .	143
16.6	Physikalische Eigenschaften . . . . .	143
16.6.1	Härte . . . . .	143
16.6.2	Dichte . . . . .	143
16.6.3	Zug-Dehnungsverhalten . . . . .	144
16.6.4	Dynamisch-Mechanische-Analyse . . . . .	144
16.7	Thermische Eigenschaften . . . . .	144
16.7.1	Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC) . . . . .	144
16.7.2	Thermogravimetrie (TGA) . . . . .	144
16.8	Mikroskopie . . . . .	145
16.8.1	Auflichtmikroskopie (DIAS) . . . . .	145
16.8.2	Raster-Kraft-Mikroskop (AFM) . . . . .	145
16.8.3	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	145
16.9	Röntgendiffraktometrie . . . . .	145
	<b>Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole</b>	<b>147</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>



# 1 Einleitung

Die Anforderungen an elastomere Werkstoffe hinsichtlich Lebensdauer, physikalischer Eigenschaften und chemischer Beständigkeit haben sich in den vergangenen Jahren stetig erhöht. Neben einer Erweiterung des technischen Anwendungsspektrums spielen zunehmend auch ökonomische und ökologische Aspekte eine bedeutende Rolle.

Nicht nur die steigenden Rohstoffpreise, sondern auch die gestiegene Sensibilität der modernen Gesellschaft für ökologischen Aspekte in der Produktion, dem Gebrauch und der Entsorgung von Werkstoffen motivieren die Industrie, ressourcensparende Produktionsmethoden voran zu treiben und umwelt- bzw. verbraucherfreundliche Produkte auf den Markt zu bringen.

Von Seiten der Politik ist in den letzten Jahren im Bereich Nachwachsende Rohstoffe<sup>1</sup> nicht nur die Grundlagenforschung, sondern auch die Etablierung neuer Materialien durch umfangreiche Forschungsprogramme unterstützt [1] worden. Diese Förderung umfasst neben der stofflichen Verwertung von Elastomeren und anderen Verbundwerkstoffen für die Industrie, auch die energetische Verwertung, wie z.B. die Herstellung von Biodiesel aus Rapsöl. Im Bereich der stofflichen Nutzung natürlicher Ressourcen sind vor allem die chemische und die pharmazeutische Industrie führend [2]. Zu beachten ist dabei insbesondere, dass beim Ersatz petrochemischer Produkte durch Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe keine qualitativen Einbußen akzeptiert werden müssen. Betrachtet man die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe vor dem Hintergrund, dass jährlich etwa 170 Mio. t Biomasse über die Photosynthese erzeugt werden [3], ist die Nutzung von den etwa 2,7 Mio. t [2], davon etwa 2,1 Mio. t direkt in der chemischen Industrie, nur ein sehr geringer und ausbaufähiger Anteil.

Für die technische Anwendung der elastomeren Werkstoffe sind die verstärkenden Eigenschaftsverbesserungen, die mit nanoskaligen Füllstoffen wie Rußen und Kieselsäuren erreicht werden können, unerlässlich. Unter dem Begriff Verstärkung elastomerer Werkstoffe versteht man im Allgemeinen die Verlängerung der Lebensdauer, die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Abrieb- oder Rollwiderstand aber auch die Verbesserung der dynamischen Eigenschaften auf Grund der Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Füllstoff. [4]. Ohne den Zusatz von aktiven Füllstoffen wie Rußen oder Kieselsäuren wären die Eigenschaften von Elastomere wie beispielsweise SBR und BR für eine technische Anwendung ungenügend [5]. Der Weltjahresverbrauch betrug 2004 bei den Rußen etwa 4 Mio. t und bei

---

<sup>1</sup>Der Begriff *Nachwachsende Rohstoffe* umfasst im Allgemeinen land- bzw. forstwirtschaftlich erzeugte Rohstoffe, sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel verwendet, sondern stofflich und energetisch genutzt werden [1].

## 1 Einleitung

den Kieselsäuren etwa 1 Mio. t [6]. Der Notwendigkeit des Einsatzes von Füllstoffen stehen der große Rohstoff- und Energiebedarf für ihre Herstellung über thermisch-oxidative Verfahren gegenüber.

Die technische Verwendung von nachwachsenden Rohstoffen als Füllstoffe in Polymermatrices beschränkt sich zur Zeit noch auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen aus Thermoplasten gefüllt mit Holzmehl oder Faservliesen [7, 8]. Diese *wood polymer composites (WPC)* werden beispielsweise als Fußbodenbelag für Terrassen eingesetzt, wo sie als witterungsbeständige Alternative zum Holz dienen. Für anspruchsvollere Anwendungen gewinnen die Faser-Polymer-Komposite im Bereich der Entwicklung leichter und vor allem anisotrop verstärkter Materialien immer mehr an Bedeutung [2]. Wie der Einsatz von synthetischen Glas-, Kohlenstoff- bzw. Kunststofffasern zeigt, ist durch Orientierung der Fasern eine signifikante Verstärkung in Belastungsrichtung von Polymerwerkstoffen erreichbar [8, 9]. Auch hier liegt der Schwerpunkt in der technischen Anwendung bei den Thermoplasten, wie beispielsweise den glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) auf Basis von Epoxidharzen. Bei allen hier angeführten Beispielen handelt es sich um Kurz- oder Langfasern mit minimalen Längen im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Dies führt zu einer geringen spezifischen Oberfläche der Fasern, was sich negativ auf die Interaktion der Fasern mit der Thermoplastmatrix auswirkt. Die einzigen Nanofasern, die in diesem Bereich Anwendung finden sind die *carbon nanotubes*. Im Bereich der Hochleistungswerkstoffe, wie den Elastomeren, findet man Fasern in der technischen Anwendung zur Zeit nur in Form von Gewebeeinlagen.

Der heutige Stand der Forschung im Bereich von cellulose- und schichtsilikathaltigen Kompositen macht deutlich, dass das grosse Interesse auf diesem Gebiet bisher rein akademischer Natur war. Forschungsarbeiten aus dem Bereich der Faser-Elastomer-Komposite zeigen, dass diese auf Grund ihrer mechanischen Eigenschaften [10–14] wie auch ihre hohe Permeationsdichtigkeit und des niedrigem Quellvermögens [15, 16] ein hohes Entwicklungspotential für technische Anwendungen besitzen. Die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse beziehen sich überwiegend auf Kurzfasern im Bereich von einigen  $\mu\text{m}$  bis hin zu einigen mm. Eigenschaftsbestimmend wirken sich dabei die Verteilung und Orientierung der Fasern, deren Größe und Aspektverhältnis wie auch die Verträglichkeit und Phasenbindung zwischen Fasern und Kautschukmatrix aus [10, 17]. Obwohl die Forschungsergebnisse in die gewünschte Richtung weisen, sind die Kurzfasern-Elastomer-Komposite bisher nicht für eine technische Anwendung geeignet. Dies gilt nicht nur für Glas- oder Polymerfasern sondern auch für Naturfasern.

Im Bereich der Naturfasern spielen in der Forschung vor allem natürliche und regenerierte Cellulosefasern eine wichtige Rolle. Sie sind leicht, bei erhöhten Temperaturen formstabil und mechanisch ähnlich belastbar wie Glasfasern [18]. Durch Regenerierung der Cellulosefasern über Spinnprozesse werden die mechanischen Eigenschaften noch weiter verbessert [18].

Schichtsilikate sind als Füllstoffe für Polymer-Komposite nicht nur aus technischer Sicht interessant, sondern auch aus ökonomischer, da sie in großer Menge und zu einem niedrigen Preis erhältlich sind [19]. Dies zeigt sich vor allem in der Vielzahl der, in den letzten Jahren veröffentlichten, Forschungsarbeiten. Die Einarbeitung erfolgt überwiegend in der Schmelze [20]. Die Dispersion in Polymerlösungen [21] ist ebenfalls nur von rein akademischem Interesse, da die Entfernung grosser Lösungsmittelmengen im industriellen Maßstab technisch nicht rentabel ist. Im Bereich der Verarbeitung mit Kautschuken gibt es Ansätze Schichtsilikat-Kautschuk-Komposite durch Mischung von wässrigen Silikat-Suspensionen mit Kautschuklatices zu gewinnen [22]. Die Probleme bei der Einarbeitung in die Elastomermatrix zeigen, dass mit dem heutigen Stand der Forschung die Schichtsilikate kein konkurrenzfähiger Ersatz für Ruße und Kieselsäuren sind.

Schichtsilikat-Komposite zeichnen sich dadurch aus, dass bereits bei kleinen Füllgraden Verbesserungen einiger Materialeigenschaften beobachtet werden können [23]. Hierzu zählt die sehr geringe Gaspermeabilität [22] und die verbesserte thermische und mechanische Belastbarkeit [24].

Durch die Herstellung von Elastomer-Nanokompositen auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Weg aufgezeigt werden, der die Möglichkeit bietet einen Teil der konventionellen Füllstoffe durch ressourcensparende Materialien effektiv zu ersetzen. Dazu zählen als bioverfügbare Rohstoffe wie z.B. Cellulose, Stärke und Chitosan auch Schichtsilikaten, die in ihrer natürlichen Form ohne weitere Modifizierung in Elastomer-Kompositen eingesetzt werden können.





## 2 Zielsetzung

Im Zuge der Bemühungen innovative Werkstoffe mit besonderen Eigenschaften herzustellen, haben nanoskalige Festkörperpartikel eine besondere Bedeutung erlangt. Bei elastomeren Werkstoffen, die sehr ausgeprägte Verstärkungseffekte durch isodimensionale nanoskalige Partikel hinsichtlich ihrer Verschleißfestigkeit und Lebensdauer unter dynamischer Belastung zeigen, stellt sich die Frage, ob und in welchem Ausmaß Nanofasern bzw. Nanoplättchen das Eigenschaftsniveau verbessern können und eine Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften eingestellt werden kann.

Erste Versuche, bei denen *in-situ* regenerierte Cellulosepartikel in einer Kautschukmatrix durch Co-Koagulation eines wasserlöslichen Cellulosderivates und einer anionisch stabilisierten Kautschukemulsion hergestellt wurden [25, 26], haben erstmalig die Möglichkeit aufgezeigt, *in-situ* nanoskalige Cellulosefasern zu bilden. Die Realisierung des Konzeptes der vorliegenden Arbeit setzt die Entwicklung eines geeigneten Verfahrens voraus, um die Co-Koagulation von einer statischen auf eine dynamischen Prozessführung umzustellen.

Damit sollte die Herstellung von Nanocompositen sowohl mit homogen verteilten Nanofasern als auch mit homogen verteilten Nanoplättchen mit hohem Aspektverhältnis realisierbar sein. In Verfolgung dieses Ziels wurden als Vorstufen für Fasern Cellulosexanthogenat bzw. für Plättchen wässrige Schichtsilikatsuspensionen und als Kautschukemulsion Poly(butadien-co-acrylnitril) verwendet. Ein Teil des Cellulosexanthogenates, der sogenannten Viskose, wird aus mikrokristalliner Cellulose mit einem niedrigen Polymerisationsgrad im Labor hergestellt. Als Vergleich dazu dient Viskose aus der Industrie, wie sie für die Produktion von Textilfasern bzw. Hochleistungsfasern z.B. für Reifencord verwendet wird. Bei dem Schichtsilikat handelt es sich um ein nicht modifiziertes natürliches Montmorillonit.

In iterativen Schritten wurde ein Verfahren konzipiert, in welchem die Koagulation des Latex und der Fällprozess des Feststoffes vorzugsweise in Dehnströmung realisiert werden kann, um die Bildung von Fasern mit hohem Aspektverhältnis bzw. die Dispersion des Schichtsilikates zu begünstigen. Das Konzept für die Herstellung dieser elastomeren Nanokomposite ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Als Alternative zu traditionellen mechanischen Einarbeitungsverfahren von synthetischen und natürlichen Kurzfasern führt die dynamische Co-Koagulation von Cellulosexanthogenat mit Kautschuklatices direkt zu Kautschuk/Faser-Batches.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist erstens die Übertragung der Co-Koagulation auf eine dynamische Prozessführung für die *in-situ*-Bildung von Cellulosenanofasern bzw. Dispergierung von Schichtsilikaten in einer Kautschukmatrix in einem

## 2 Zielsetzung

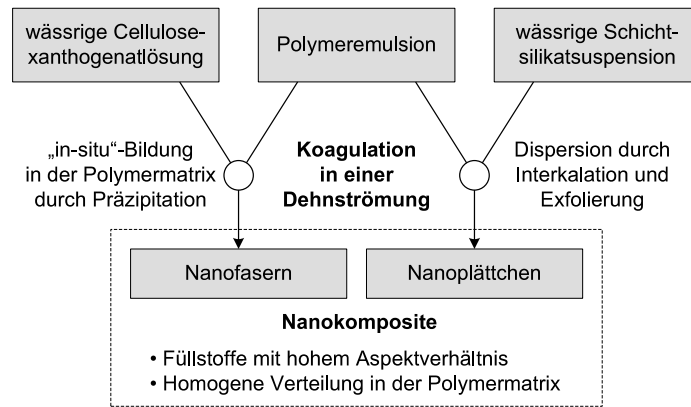


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Prozesses

kontinuierlichen Verfahren und zweitens die Evaluierung des Eigenschaftsbildes der Nanokomposite in Abhängigkeit der Prozessparameter, um letztendlich zu Werkstoffen mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu kommen. Konventionelle Füllstoffe wie Ruß und Kieselsäure werden als Referenz betrachtet, um die Eigenschaften der neuen Materialien einordnen zu können. Von Interesse ist dabei der Vergleich der Verstärkungseffekte in Abhängigkeit von der Füllstoffmorphologie, da hier Nanofüllstoffe in Form von Partikeln bzw. Agglomeraten, Fasern und Plättchen zum Einsatz kommen, bei denen das Agglomerationsverhalten und das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ausschlaggebend für die verstärkende Wirkung sind.

Entscheidend für die Ausbildung von Fasern während der Fällung und Zersetzung des Cellulosexanthogenates ist das Vorliegen einer Dehnströmung, die die Bildung der fibrillaren Überstruktur während der Fällung unterstützt, da die Cellulosemoleküle in einer Vorzugsrichtung ausgelängt werden und so die Oberfläche zum Aufbau von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vergrößert wird. Dieser Schritt ist unabhängig von der umgebenden Polymermatrix. Die Fällung in Gegenwart der koagulierenden Polymeremulsion dient zur Verbesserung der Verteilung der Partikel in der Matrix. Durch die Koagulation werden die Fasern mit einer Polymerhülle umgeben, die die Faser-Faser-Wechselwirkungen und damit die Agglomeratbildung unterbindet. Dies gilt nicht nur für die Cellulosenanofasern sondern auch für die Schichtsilikatplättchen.

Darüber hinaus sollen die Eigenschaften der nanofaserverstärkten Materialien über die Prozessparameter und den Cellulosegehalt eingestellt werden. Es wird angestrebt, dass die Verstärkungseffekte durch die, im Nanometerbereich liegenden Dimensionen, die einheitliche Verteilung der Cellulosefasern und die Nutzung der chemischen Anbindung der Fasern an die elastische Matrix erhöht werden. Dieses ist mit industriell vorgefertigten Cellulosefasern und mechanischem Mischen nicht zu

erreichen. Zusätzlich soll die Modifizierung der Cellulose zum Xanthogenat genutzt werden, um eine chemische Anbindung der Fasern an die Kautschukmatrix zu realisieren, da bei der Regenerierung der Fasern Xanthogenatgruppen auf der Faseroberfläche verbleiben.

Im Fall der Schichtsilikate wird als Ausgangspunkt eine alkalische Silikatsuspension mit dem Latex gemischt und mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Ethanol oder Aceton ausgefällt. Die treibende Kraft für eine gute Dispersion ist hier nicht die *in-situ*-Bildung des Feststoffes wie bei den Cellulosefasern, sondern die Wirkung des Strömungsfeldes auf das angequollene Schichtsilikat. Durch das hohe Quellungsvermögen werden in wässriger Umgebung die Schichtabstände vergrößert, so dass Latexmizellen durch Diffusion und den mechanischen Einfluss des Rührens bei der Herstellung der Latex/Schichtsilikat-Suspension in die vergrößerten Zwischenschichten gelangen können. Bei der Koagulation des Latex werden die, mit Polymermizellen umgebenen, Silikatschichten vom koagulierenden Kautschuk eingeschlossen und so in der Matrix dispergiert.

Ziel ist es, durch Verwendung einer dynamischen Reaktionsführung, die Dispersion durch Exfolierung der Schichten deutlich zu verbessern. Die, durch die Aufweitung der Schichtabstände, verminderten elektrostatischen Wechselwirkungen ermöglichen es, die Silikatschichten durch die Wirkung des Strömungsfeldes noch weiter voneinander zu entfernen und so eine komplette Exfolierung der Schichtsilikate zu erreichen.

Auch wenn dieser Prozess keine echte Co-Koagulation ist, da das Schichtsilikat nicht in gelöster Form, sondern als Suspension vorliegt, wird diese Bezeichnung im Verlauf der vorliegenden Arbeit sowohl für die Herstellung cellulose- als auch schichtsilikathaltiger Materialien verwendet, um diesen neuen Prozesse von den herkömmlichen kautschuktechnologischen Mischmethoden abzugrenzen.



### 3 Füllstoffe

Die Eigenschaften elastomerer Werkstoffe werden nicht nur durch die chemische Natur des Kautschuks, des Vernetzungssystems und der Additive sondern in entscheidendem Maße auch von der Art und der Menge der Füllstoffe bestimmt. Durch den Einsatz von Füllstoffen wird in der kautschukverarbeitenden Industrie das Eigenschaftsbild der elastomeren Werkstoffe optimiert und an die Anforderungen der unterschiedlichen Anwendungen angepasst. Dies zeigt sich besonders im Bereich der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit und Abrieb, aber auch in den dynamischen Eigenschaften und der Viskoelastizität [4].

Unterschieden wird dabei zwischen den inaktiven Füllstoffen, die vor allem aus ökonomischen Gründen zugefügt werden, und den aktiven Füllstoffen, die eine Interaktion mit der Polymermatrix aufweisen und somit besonders auf die physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe verändernd wirken (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Füllstoffe der Gummi-Industrie [27]

Aktiv	Halbaktiv	Inaktiv
pyrogene Kieselsäuren	Ca-Silikate	BaSO <sub>4</sub>
gefällte Kieselsäuren	Al-Silikate	CaCO <sub>3</sub> (getrocknet)
Ruße	CaCO <sub>3</sub> (gefällt)	Kaolin

Die verstärkende Wirkung der Füllstoffe ist besonders für nicht-selbstverstärkende Kautschuke wie SBR und BR von entscheidender Bedeutung für ihre technische Anwendung. Die Selbstverstärkung wird bei Kautschuken mit einer linearen, hochsymmetrischen Polymerkette durch die sogenannte Dehnungskristallisation erreicht, bei denen durch Zugabe von Füllstoffen keine Verbesserung im Dehnungsverhalten sondern nur im Bereich des Abriebs erreicht wird [28]. Zu den selbstverstärkenden Kautschuke zählen NR, IIR und CR.

Im Bereich der kautschukverarbeitenden Industrie werden vor allem Ruße und Kieselsäuren eingesetzt. Die natürlichen Füllstoffe wie Silikate und Carbonate spielen nur eine untergeordnete Rolle, auch wenn in den letzten Jahren das Interesse an den Schichtsilikaten auf Grund ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehung gestiegen ist. Als Füllstoff sind die natürlichen Schichtsilikate aber nach wie vor nur von akademischen Interesse, da mit den herkömmlichen Mischmethoden keine ausreichende Dispersion in der Kautschukmatrix erreicht wird. Die Cellulose spielt im Bereich der technischen Anwendungen für die kautschukverarbeitende Industrie ebensowenig eine Rolle. Obwohl Forschungsarbeiten gezeigt haben, dass mit nanoskaligen Cellulosefasern das Eigenschaftsbild elastomerer Werkstoffe positiv beeinflusst werden kann [29–31]. Das akademische Interesse an Cellulose als Füllstoff beruht vor allem auf der Diskussion über den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen [13, 14].

### 3.1 Cellulose

Obwohl cellulosehaltige Materialien seit Jahrtausenden Verwendung finden, ist die Cellulosechemie erst 200 Jahre alt. Im Jahre 1838 isolierte Anselm Payen reine Cellulosefasern aus Pflanzen und legte damit den Grundstein für die weitergehende Erforschung. In Anbetracht immer knapper werdender fossiler Rohstoffe für die Herstellung von polymeren Hochleistungswerkstoffen oder Reagenzien wird die Verwendung von Materialien aus erneuerbaren Rohstoffen wie Cellulose als Ersatz in Forschung und Entwicklung immer weiter vorangetrieben [32, 33].

Cellulose ist mit einer Jahresproduktion von etwa  $7\text{-}8 \cdot 10^{12}$  t/a [34] die reichhaltigste erneuerbare Polymerquelle und tritt als Gerüstbildner in über 2000 höheren Pflanzenarten auf. Dazu gehören Bäume, Flachs, Jute oder Stroh. Neben der Gewinnung aus dem Stamm lässt sich die Cellulose aber auch aus Blättern (Sisal, Banane), Früchten (Kokosnuss) oder Samen (Baumwolle) gewinnen [35]. Daneben sind mittlerweile auch celluloseproduzierende Bakterien, Pilze und Algen bekannt [3].

Außer in Form von Fasern findet Cellulose auch als sogenannte Pulvercellulose technische Anwendung. Man erhält sie durch eine Kombination aus verschiedenen Mahl- und Fraktionierschritten. Durch partielle Säurehydrolyse der amorphen Anteile wird der kristalline Anteil deutlich erhöht und gleichzeitig der Polymerisationsgrad bis 158 herabgesetzt. Bei vollständiger Hydrolyse liegt die untere Grenze bei 25-100 Monomereinheiten pro Molekül [35], was der Länge elementarer Kristallite entspricht.

#### 3.1.1 Molekularer Aufbau

Je nachdem welches Strukturelement man als kleinsten Baustein zugrunde legt, kann Cellulose als syndiotaktisches Homopolymer der  $\beta$ -D-Glucose (Abb. 3.1) oder als isotaktisches Polymer der Cellubiose, dem Dimeren der  $\beta$ -D-Glucose, bezeichnet werden (Abb. 3.2).

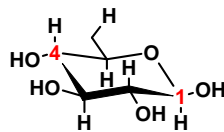


Abb. 3.1: Monomereinheit

Der Aufbau der Polymerkette erfolgt über Acetalisierung unter Ausbildung von  $\beta$ -1,4-Glycosidbindungen zwischen den Monomereinheiten (Abb. 3.3). Weitere Struktureinheiten des Cellulosemoleküls sind die reduzierenden bzw. nicht-reduzierenden Endgruppen (Abb. 3.2).

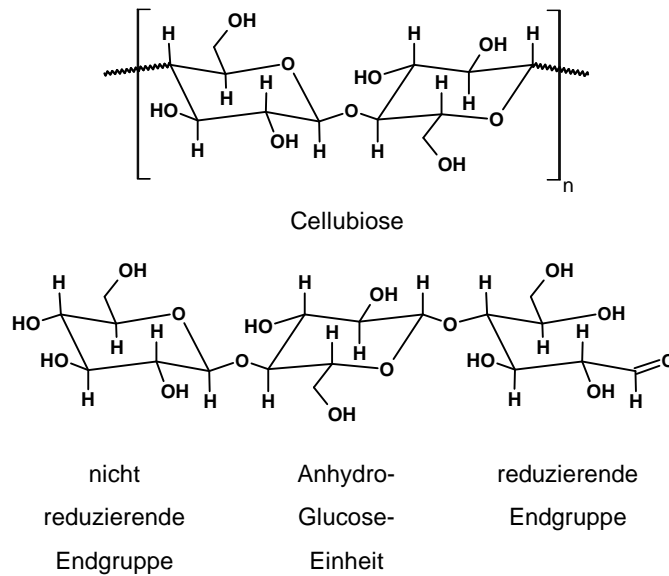
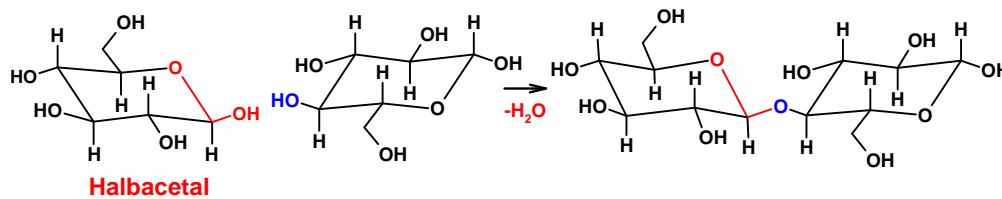


Abb. 3.2: Struktureinheiten der Cellulose

Die 1,4-Verknüpfung der  $\beta$ -D-Glucose-Einheiten bedingt die lineare unverzweigte Struktur der Makromoleküle, aus denen sich über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen Mikrofibrillen ausbilden. Aus diesen entstehen zunächst Makrofibrillen, die sich wiederum zu Fasern zusammenfügen.

Abb. 3.3: Dimerisierung von  $\beta$ -D-Glucose

Die stabile Faserstruktur der Naturprodukte wird nicht nur durch die lineare Struktur dieser Fibrillen hervorgerufen, sondern auch durch die Interaktion mit Hemicellulosen, Wachsen und Fetten sowie weiteren wasserlöslichen Substanzen, so dass ein optimierter Verbundwerkstoff entsteht. Baumwollfasern enthalten bis zu 82,7% reine Cellulose. Bei Flachs, Hanf oder Sisal liegt der Cellulosegehalt mit etwa 60% deutlich niedriger [36].

Auch der Polymerisationsgrad (500 - 27000) und das Molekulargewicht variieren mit der Herkunft der Cellulose [32, 35], wobei Baumwolle und Flachs das höchste Molekulargewicht aufweisen.

### 3.1.2 Kristallstruktur

Nur in Form sogenannter *whiskers* tritt Cellulose als Einkristall auf. Ansonsten variiert, je nach Quelle, der Anteil der kristallinen Bereiche der Cellulosefasern sowie deren Struktur. Cellulose tritt in vier verschiedenen Kristallstrukturen auf, wobei natürliche Cellulosefasern immer in Form von Cellulose I vorliegen, die sich durch einen wesentlich höheren kristallinen Anteil als regenerierte Fasern auszeichnen [37].

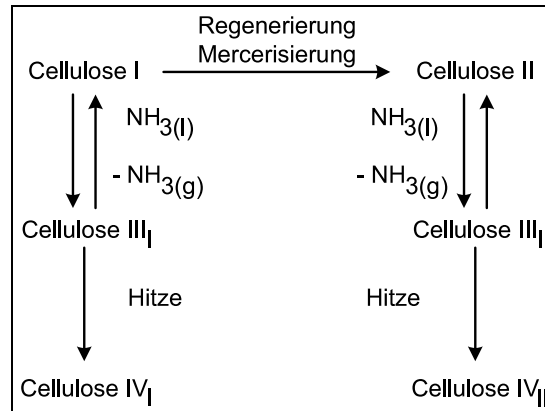


Abb. 3.4: Umwandlung Kristallstrukturen Cellulose

Cellulose II ist die thermodynamisch stabilere Variante, die ausschließlich in regenerierten Fasern vorkommt (Abb. 3.4). Cellulose III und IV erhält man durch Behandlung von natürlichen bzw. regenerierten Fasern. Cellulose I tritt in zwei Allomorphen auf [38]: Cellulose  $I_\alpha$  und  $I_\beta$ . Cellulose  $I_\alpha$  ist die metastabile Form mit einem triklinen Kristallgitter und einer Polymerkette pro Elementarzelle, während  $I_\beta$  die stabilere monokline Form (Abb. 3.5) mit zwei Polymerketten pro Elementarzelle ist [39, 40].

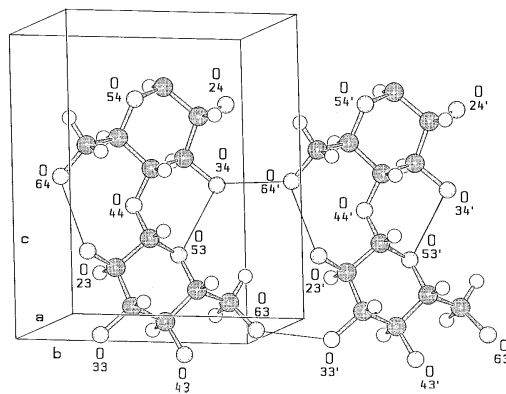


Abb. 3.5: Cellulose  $I_\beta$ : Monokline Elementarzelle [40]



In einem rechtshändigen Koordinatensystem entspricht die  $c$ -Achse der Faserrichtung. Die  $a$ -Achse ist im monoklinen Gitter kleiner als die  $b$ -Achse. Entlang dieser Achse sorgen intermolekulare Wechselwirkungen, sowohl Wasserstoffbrückenbindungen als auch van-der-Waals-Wechselwirkungen, für die parallele Ausrichtung der Ketten. Die Länge der  $c$ -Achse ist kleiner als die Dimensionen der Cellobiose-Einheit ( $13,5 \text{ \AA}$ ), wofür eine helikale Verdrillung durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Glucopyranosegruppen ( $C_3\text{-OH} \rightarrow O$  des Pyranoserings) verantwortlich ist [39, 40] (Abb. 3.6).

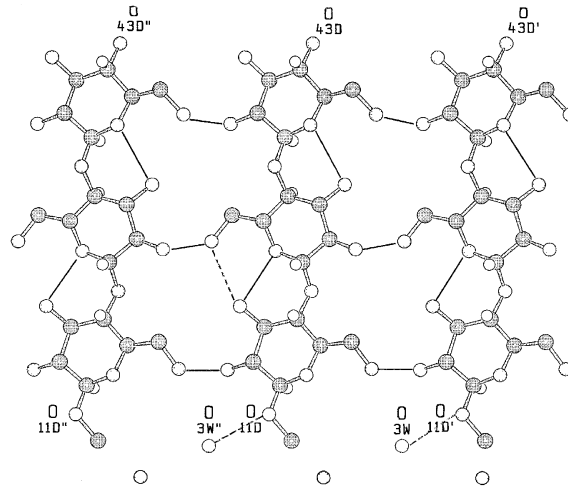


Abb. 3.6: Selbstorganisation der Polymerketten [40]

Die Umwandlung von Cellulose I zu Cellulose II erfolgt meist durch Behandlung mit Natronlauge. Die als Zwischenstufe entstehende Alkalicellulose weist ebenso wie Cellulose II eine monokline Kristallstruktur auf, (Abb. 3.7), in der der Abstand der benachbarten Polymerketten (kristallographische  $b$ -Achse) mit  $25,28 \text{ \AA}$  deutlich aufgeweitet ist (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Dimensionen der Elementarzelle [39, 40]

	Cell I $_{\alpha}$	Cell I $_{\beta}$	Na-Cell I	Cell II
a [ $\text{\AA}$ ]	6,74	7,85	8,83	8,01
b [ $\text{\AA}$ ]	5,93	8,27	25,28	9,04
c [ $\text{\AA}$ ]	10,36	10,38	10,29	10,36
$\alpha$ [ $^{\circ}$ ]	117	90	90	90
$\beta$ [ $^{\circ}$ ]	113	90	90	90
$\gamma$ [ $^{\circ}$ ]	81	96,3	90	117,1
Gittertyp	triklin	monoklin	orthogonal	monoklin

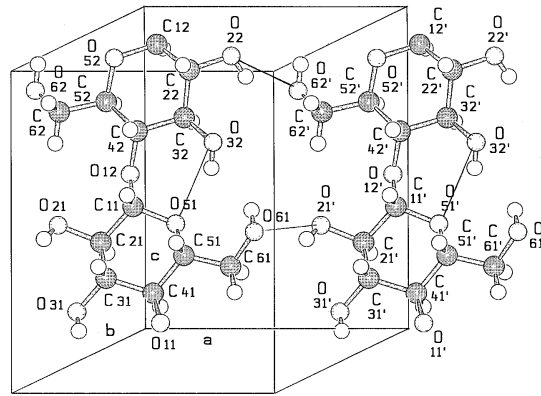


Abb. 3.7: Kristallgitter Cellulose II [40]

Durch die Regenerierung der Cellulose steigt der amorphe Anteil der Fasern gegenüber der natürlichen Cellulose an, so dass die entstehenden Kristalldomänen kleiner und weiter voneinander entfernt sind. Zusätzlich entstehen in der Faser Kristallite quer zur Faserrichtung, die im Mikroskop als Bandstrukturen erkennbar sind, da der Kristallisationsprozess erst in der festen, orientierten Faser stattfindet [35].

Der Regenerationsvorgang ist nicht richtungsabhängig, so dass durch die Dehnung der Fasern während des Ausfällens die Orientierung der Polymerketten begünstigt wird. Je einheitlicher der Regenerierungsprozess abläuft, desto einheitlicher ist die Struktur der resultierenden Fasern, was zu verbesserten mechanischen Fasereigenschaften führt. Mit sinkendem Cellulosegehalt der Spinnlösung wird die Dehnung, die auf die koagulierende Faser wirkt, geringer, so dass die Orientierung der Polymerketten in der Faser weniger ausgeprägt ist, was zum Schrumpfen der Fasern führt.

Durch die große Anzahl an inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sowie den hohen Kristallinitätsgrad ist natürliche Cellulose in polaren Lösungsmitteln nur schlecht bis gar nicht löslich, obwohl die Molekülstruktur eines Polysaccharids eine gute Löslichkeit vermuten lässt [3]. Dies bedeutet, dass die chemische Modifizierung zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften zwingend erforderlich ist. Andererseits bedeutet dies auch, dass nicht alle potentiell reaktiven Gruppen für eine Modifizierung zur Verfügung stehen. Auf Grund ihrer hohen Kristallinität besitzen die natürliche Cellulosefasern im Vergleich zu regenerierten Fasern bessere mechanische und thermische Eigenschaften (Tab. 3.3).

Tab. 3.3: Physikalische Eigenschaften der Cellulosefasern [18]

	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Young Modul [GPa]	Reißdehnung [%]	Reißfestigkeit [GPa]
Baumwolle	1,5-1,54	4,5	100-110	0,35-0,7
Viskose	1,52-1,54	3	100-130	0,25-0,7
Celluloseacetat	1,29-1,32	2,5-4,5	120-150	0,13-0,2
Nylon-6	1,14	4,5-5,5	105-125	0,35-0,45
Glasfasern	2,52-2,54	70-90	100	2-3,5

Der Unterschied in den Zug-Dehnungs-Eigenschaften der Fasern lässt sich auf die intramolekularen Wasserstoffbrücken zurückführen, deren Ausrichtung durch die Konformation der Hydroxymethylgruppe am C<sub>6</sub> bestimmt wird [41]. In Fall der Cellulose I bilden sich die intramolekularen H-Brücken zwischen den benachbarten Anhydroglucose-Einheiten (O<sub>2</sub>-O<sub>6</sub> bzw. O<sub>3</sub>-O<sub>5</sub>) aus, während im Fall der Cellulose II die Ausbildung parallel zur Etherbrücke zwischen O<sub>3</sub> und O<sub>5</sub> sowie O<sub>6</sub> erfolgt (Abb. 3.8).

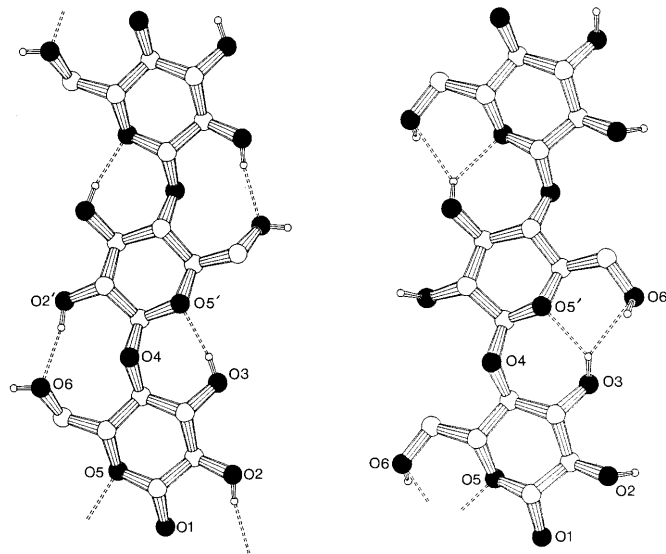


Abb. 3.8: Intramolekulare H-Brücken in Cellulose I und II [41]

### 3.1.3 Cellulosederivate

Der chemische Charakter der Cellulose wird zum einen durch die Sensitivität der  $\beta$ -Glycosidbindung und zum anderen durch die primären und sekundären Alkohole der Glucopyranoseeinheit bestimmt. Die Reaktivität wird dagegen vor allem durch ihre supramolekulare Struktur beeinflusst (Abb. 3.6 u. Abb. 3.8), die den Zugang zu den OH-Gruppen verhindert, die nicht an der Faseroberfläche liegen.

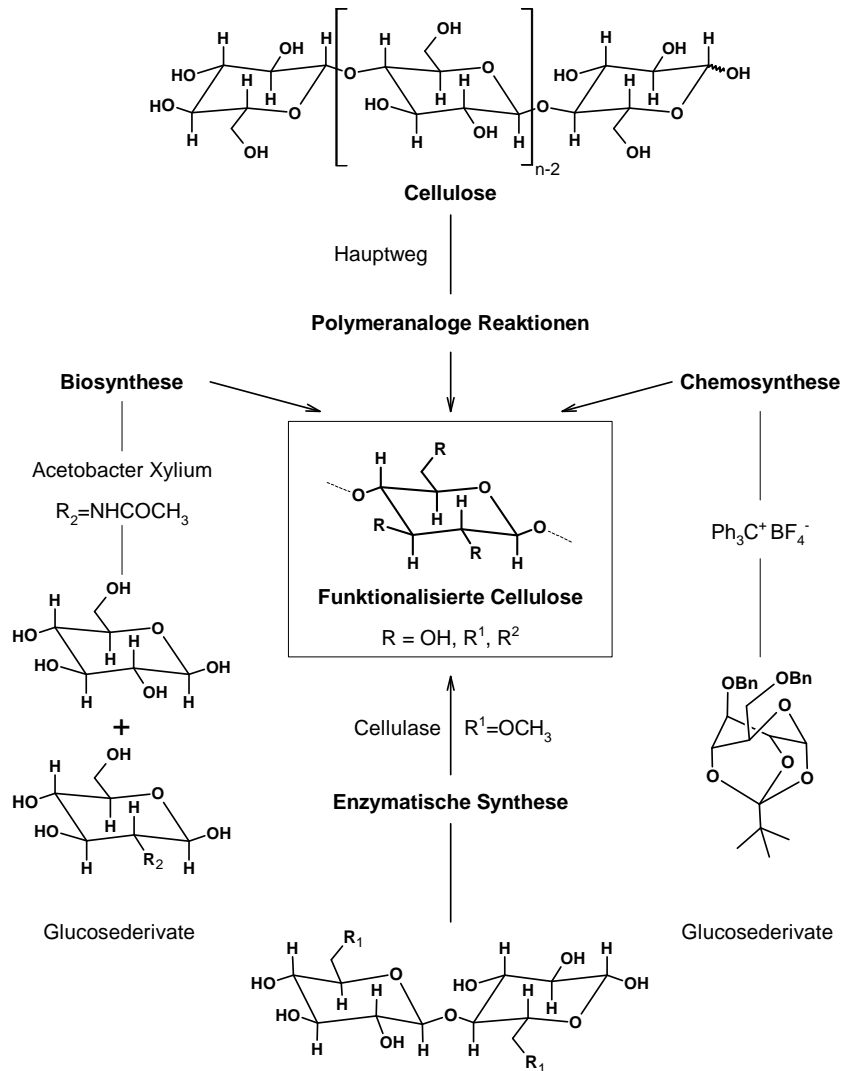


Abb. 3.9: Derivatisierung Cellulose [42]

Der Abbau der Polymerkette erfolgt durch Spaltung der  $\beta$ -Glycosidbindung in Gegenwart von starken Säuren bei moderaten Temperaturen bzw. in Gegenwart von Laugen bei Temperaturen über 150 °C. Die Derivatisierung der Cellulose tritt bei Reaktionen der freien Hydroxylgruppen an C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und C<sub>6</sub> auf, was bedeutet, dass

es sich dabei vor allem um klassische Reaktionen von primären und sekundären Alkoholen wie Veresterungen bzw. Veretherungen handelt (Abb. 3.9). Die Reaktivität sinkt in der Reihe  $C_6\text{-OH} > C_3\text{-OH} > C_2\text{-OH}$ . Eine untergeordnete Rolle spielen Oxidationsreaktionen oder Pfropf-Copolymerisation [43–45]. Im Allgemeinen handelt es sich bei der Derivatisierung der Cellulose um heterogene Reaktionen, die erst in den amorphen Bereichen und an den Oberflächen der Kristallite ablaufen.

Solange es sich um reine Oberflächenreaktionen handelt, wird die Kristallstruktur nicht verändert. In diesem Fall liegt der Substitutionsgrad DS zwischen 1,3 und 1,7. Zur Erreichung höherer Substitutionsgrade müssen die Reaktanden in die Fibrillarstruktur der Cellulose eindiffundieren können, so dass bei einem Substitutionsgrad von 2,5 die Kristallstruktur der reinen Cellulose neben der des Derivates vorliegt. Bei Substitutionsgraden über 2,5 ist nur noch die Struktur des Derivats über Röntgendiffraktometrie nachweisbar [35]. Ein Substitutionsgrad von 3, d.h. die Umwandlung aller OH-Gruppe am Glucopyranosering, wird meist nur durch harte Reaktionsbedingungen erreicht [46].

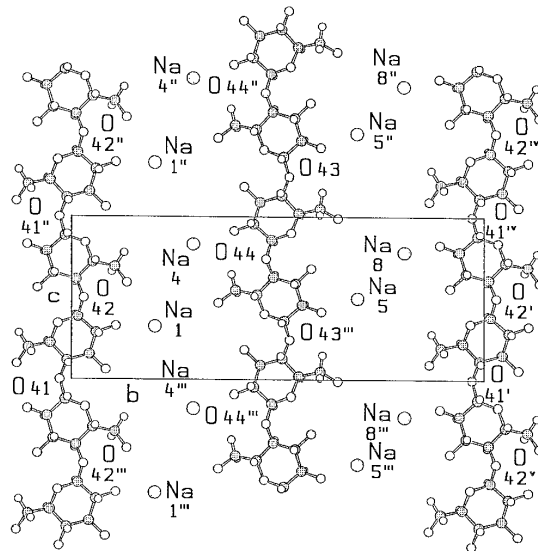


Abb. 3.10: Kristallstruktur Alkalicellulose [40]

Die Reaktivität der Cellulose kann verbessert werden, indem durch verschiedenste Methoden, wie Quellung/Lösungsmittelaustausch, Zugabe von strukturbrechenden Additiven, chemischen Abbau der Polymerkette oder mechanischen Mahlprozessen, die reaktive Oberfläche vergrößert wird. Quellung in Wasser oder polaren Lösungsmittelsystemen öffnet die interfibrillaren Zwischenräume und macht diese für Reaktanden oder den Lösungsmittelaustausch zugänglich. Eine effektivere Methode ist die sogenannte interkristalline Quellung, bei der die Kristallstrukturen durch Be-

### 3 Füllstoffe

handlung mit anorganischen Säuren oder Salzlösungen aufgebrochen werden [35]. Im Falle der Behandlung mit hochkonzentrierter Natronlauge werden beispielsweise die intermolekularen Wasserstoffbrücken zerstört, so dass die OH-Gruppen an C<sub>2</sub> und C<sub>6</sub> für Reaktionen zur Verfügung stehen (Abb. 3.10).

#### 3.1.3.1 Celluloseester

Die Darstellung von Celluloseestern erfolgt über eine nucleophile Substitution der OH-Gruppen durch Reaktion mit anorganischen bzw. organischen Säuren, Säurechloriden oder Anhydriden.

Limitierende Faktoren der Veresterung auf Grund der sterischen Hinderung der Celluloseketten sind die Größe der Säurereste und deren Anfälligkeit gegenüber der säure-katalysierten Hydrolyse. Die Veresterung von Cellulose mit reinen Säuren erfolgt erst in einem Temperaturbereich, in dem der säurekatalysierte Kettenabbau überwiegt. Aus diesem Grund werden technisch vor allem Anhydride verwendet. Cellulose kann mit einer Vielzahl an Säurederivaten umgesetzt werden [47], wobei die meisten nur von akademischen Interesse sind. Technische Bedeutung haben dagegen die folgenden Celluloseester: Cellulosexanthogenat, Cellulosenitrat und Celluloseacetat (Abb. 3.11).

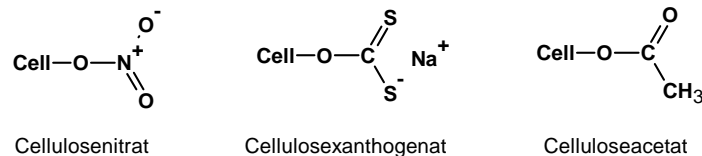


Abb. 3.11: Celluloseester

Cellulosexanthogenat ist eines der ältesten technisch eingesetzten Cellulosederivate. 1891 entdeckten Charles Cross, Edward Bevan, und Clayton Beadle, dass sich Cellulose unter alkalischen Bedingungen mit Schwefelkohlenstoff in Form von Cellulosexanthogenat lösen lässt (Abb. 3.12) und legten damit den Grundstein für den Viskoseprozess und den Erfolg der regenerierten Cellulosefasern im Bereich Textilien und Festigkeitsträger.

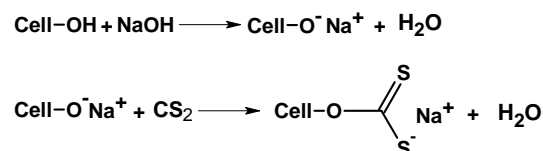


Abb. 3.12: Xanthogenierung

Der Begriff Viskose leitet sich von der Bezeichnung *viscous cellulose solution* ab.

Obwohl Cellulosexanthogenat *nur* ein Zwischenprodukt der Faser- bzw. Folienherstellung ist, gehört es auch heute noch zu den bedeutendsten Cellulosederivaten. Im technischen Produkt liegt der Substitutionsgrad zwischen 0,5 und 0,6. Dies entspricht 50-60 Xanthogenatgruppen pro 100 Glucoseeinheiten. Für Hochleistungsfasern sind höhere Substitutionsgrade erforderlich, wobei die Verteilung entlang der Polymerkette nicht einheitlich ist.

Im Falle von aktivierter Alkalicellulose kann die verwendete Menge an Schwefelkohlenstoff reduziert werden, so dass für Textilfasern Substitutionsgrade zwischen 0,3 und 0,35 ausreichen. Die sogenannte Alkalicellulose (Abb. 3.10) erhält man durch Behandlung der Cellulose mit konzentrierter Natronlauge.

Neben der Bildung des Natrium-Xanthogenates zeichnet sich der Viskoseprozess durch eine ganze Reihe an Nebenreaktionen aus (Abb. 3.13), die unter anderem für die orange-rote Färbung der Lösung verantwortlich sind.

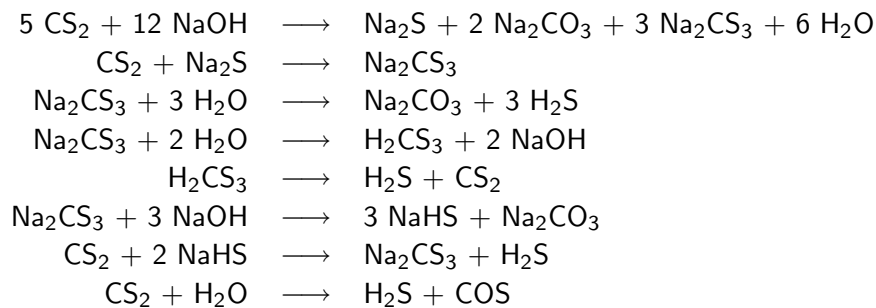


Abb. 3.13: Nebenreaktionen der Xanthogenierung

Cellulosexanthogenat als Salz der Xanthursäure ist in gelöster Form nicht stabil. Bei längerer Lagerung in neutraler bzw. alkalischer Lösung zerfällt es unter Hydrolyse zu Cellulose und Schwefelkohlenstoff [48], so dass der Substitutionsgrad sinkt (Abb. 3.14). Gleichzeitig dazu nimmt die Konzentration der Nebenprodukte zu.

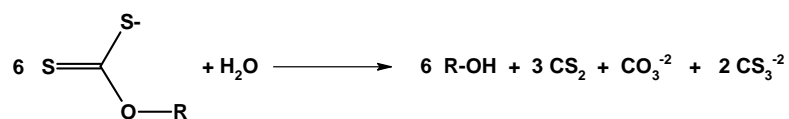


Abb. 3.14: Zersetzung des Cellulosexanthogenates in wässrig neutraler bzw. alkalischer Umgebung

Die Regenerierung der Fasern erfolgt in einem säurehaltigen Spinnbad. Dabei wird das Cellulosexanthogenat zur entsprechenden Xanthursäure neutralisiert. Diese ist in wässriger Lösung nicht stabil und zerfällt in Cellulose und Schwefelkohlenstoff (Abb. 3.15) [48].

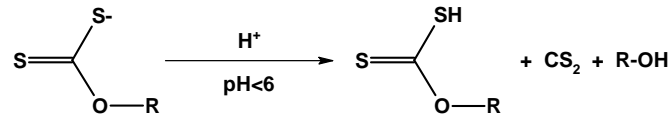


Abb. 3.15: Zersetzung des Cellulosexanthogenates in saurer Umgebung

Zusammensetzung und Konzentration des Spinnbades bestimmen die Eigenschaften der späteren Fasern. Im Allgemeinen werden Spinnbäder aus einer Mischung von Schwefelsäure, Natriumsulfat und Zinksulfat verwendet, damit zum einen die Xanthogenatgruppen zu Cellulose und Schwefelkohlenstoff zersetzt und zum anderen die anorganischen Schwefelverbindungen der Nebenreaktionen abgebaut werden.

Der strukturelle Aufbau der regenerierten Fasern ist deutlich einfacher als beispielsweise der Aufbau einer Baumwollfaser. Während des Fällprozesses bildet sich ein Mantel aus kristallisierender Cellulose um einen Kern aus Viskose. Dies wird ausgenutzt, um die Fasern während des Koagulationsprozesses zu dehnen, und dadurch Faserdurchmesser und Festigkeit einzustellen. Im Allgemeinen beträgt die Länge der Polymerketten in der regenerierten Faser zwischen 300 und 450 Monomereinheiten, wobei die kristallinen Bereiche 60 bis 80 Monomereinheiten umfassen. Die Kristallinität liegt mit 33 bis 36 % im Vergleich zu 70 % im Fall von natürlichen Cellulosefasern deutlich niedriger [39].

Cellulosenitrat, auch als Nitrocellulose bezeichnet, ist die älteste kommerziell bedeutsame Form der Derivatisierung. Sie entsteht durch Umsetzung der Cellulose in Gegenwart von Nitriersäure mit Substitutionsgraden zwischen 1,8 und 2,8. Nitrocellulose wurde erstmals 1832 durch H. Branconnot als weißes, leicht entzündliches Pulver isoliert.

Eine erste, weit verbreitete Anwendung fand die Nitrocellulose als sogenannte Schießbaumwolle, ein Ersatz für Schwarzpulver. In einer Mischung mit Campher und Alkoholen wurde Nitrocellulose als Celluloid kommerziell vertrieben, aber später durch die weniger brennbaren Celluloseacetatfilme ersetzt. Nach dem ersten Weltkrieg, vor allem auf Grund der sinkenden Nachfrage nach Schießbaumwolle, wurde das Anwendungsspektrum erweitert.

Durch Phlegmatisierung mit Lösungsmitteln eignet sich Nitrocellulose beispielsweise als Additiv in Lacken. Diese zeichnen sich besonders durch ihre schnelltrocknenden Eigenschaften aus. Nitrocellulose kann ebenfalls zu Fasern gesponnen werden. Nach einem Denitrierungsschritt wurde es unter der Bezeichnung künstliche Seide bis 1949 kommerziell vertrieben [49].



Die heutige Bedeutung der anorganischen Celluloseester liegt weit hinter der Bedeutung der organischen Celluloseester zurück. Kommerziell und technologisch gesehen sind die Celluloseacetate am bedeutendsten. Man erhält sie durch Umsetzung der Cellulose mit Acetylchlorid (Abb. 3.16) oder im technischen Maßstab mit Acetanhydrid.

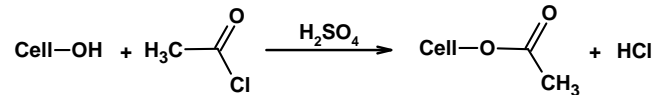


Abb. 3.16: Acetylierung von Cellulose

Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines Katalysators, meist Schwefelsäure mit Substitutionsgraden bis zu 3 bei homogener Reaktionsführung. Geringer substituierte Celluloseacetate erhält man durch anschließende Hydrolyse. Nur bei der Herstellung von Acetatfasern wird die Cellulosefaser in einem heterogenen Prozess direkt acetyliert und der Substitutionsgrad eingestellt.

Celluloseacetate sind farblose, ungiftige und geruchslose Substanzen, die in Form von Pulvern oder Flocken verarbeitet werden. Sie besitzen, ähnlich wie Cellulosenitrate, eher das Eigenschaftsbild eines Thermoplasten als von Cellulose, sind aber weniger entflammbar als Cellulosenitrate. Sie werden unter anderem zu Fasern, Filmen, Membranen oder auch als Mischester zu Spritzgussartikeln verarbeitet. Celluloseacetatfasern werden vor allem in Blends mit Polyestern und Nylon in Textilien eingesetzt. Für Formartikel, wie Sonnenbrillengläser oder Zahnbürsten werden in der Regel Mischester aus Acetat und Butyrat oder Propionat verwendet.

### 3.1.3.2 Celluloseether

Das erste Patent im Bereich der Celluloseether geht auf das Jahr 1905 zurück [50]. Bereits in den zwanziger und dreißiger Jahren des Zwanzigsten Jahrhunderts war die Carboxymethylcellulose (CMC) ein kommerziell erfolgreiches Produkt, etwa 10 Jahre später folgten Methyl- und Hydroxyethylcellulosen (MC und HEC) (Abb. 3.17).

Mit einer Produktionskapazität von etwa 230 000 t/Jahr ist die Carboxymethylcellulose nach wie vor der wichtigste Celluloseether. Danach folgen Methylcellulosen mit etwa 120 000 t/Jahr, Hydroxyethylcellulosen mit etwa 60 000 t/Jahr und Hydroxypropylcellulosen mit weniger als 10 000 t/Jahr [51].

Die Synthese erfolgt analog zur Williamson-Ether-Synthese über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion nach Aktivierung mit konzentrierter Natronlauge über den Zwischenschritt der Alkalicellulose. Im technischen Maßstab erfolgt die Reaktionsführung heterogen, nur im Labor ist eine homogene Reaktionsführung möglich.

### 3 Füllstoffe

Celluloseether sind ungiftig, farblos und im Allgemeinen wasserlöslich. Ausnahmen bilden hier einige nur akademisch interessante Varianten. Sie besitzen eine hohe Quellfähigkeit bzw. bilden kolloidale Lösungen sowohl in wässriger Umgebung als auch in organischen Lösungsmitteln in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad. Ab Temperaturen über 200 °C tritt Verfärbung auf, der bei 250 °C die Zersetzung folgt.

Celluloseether kommen in einer Vielzahl von Bereichen zur Anwendung. Dazu gehören beispielsweise Bohrrflüssigkeiten, Additive in der Baustoffindustrie, in Dispersionsfarben, in Arzneimitteln, in Kosmetika oder Kleister [42, 51].

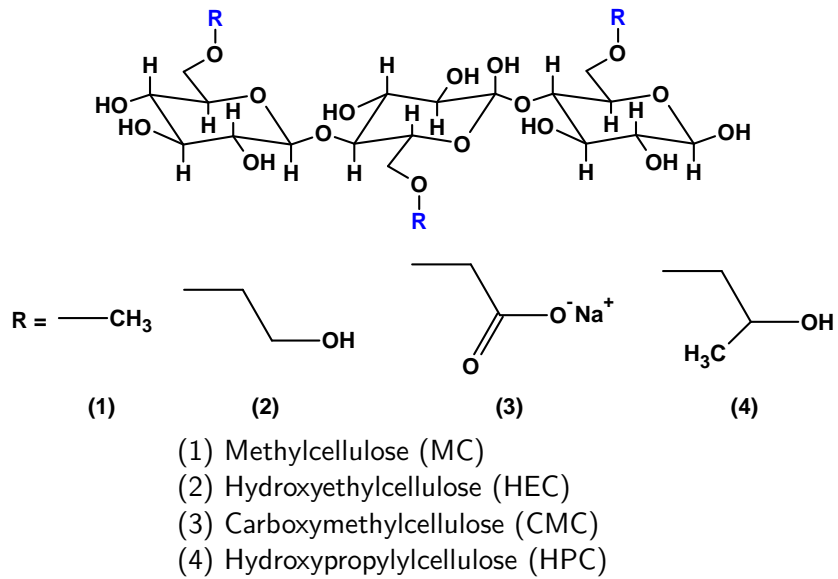


Abb. 3.17: Celluloseether

## 3.2 Kieselsäuren und Silikate

Die hellen mineralischen Füllstoffe stellen neben dem Ruß eine weitere wichtige Gruppe der verstärkenden (Kap. 6) bzw. streckenden Substanzen in der kautschukverarbeitenden Industrie dar. Dazu zählen neben den hier behandelten Kieselsäuren und Silikaten auch die Carbonate, Oxide und Hydroxide [52].

### 3.2.1 Kieselsäuren

Unter dem Begriff Kieselsäure werden Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  zusammengefasst, wobei zwischen natürlichen und synthetischen Kieselsäuren unterschieden wird. Formal können beide Typen als Kondensationsprodukte der Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  angesehen werden (Abb. 3.18).

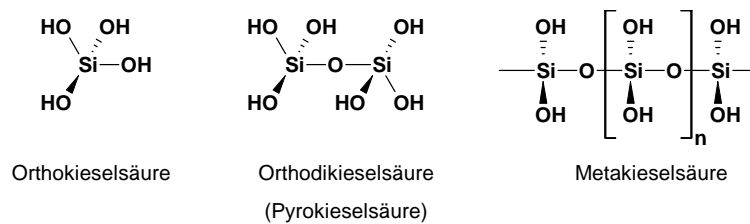


Abb. 3.18: Strukturen verschiedener Kieselsäuretypen [53]

Synthetische Kieselsäuren werden in Form von Kieselgelen, Fällungskieselsäuren oder pyrogenen Kieselsäuren gewonnen. In allen Fällen handelt es sich um eine amorphe Form mit variierendem Wassergehalt. Die Einteilung synthetischer Kieselsäuren erfolgt nach den verschiedenen Herstellungsverfahren, die zu erheblichen Unterschieden bei mittlerer Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung und spezifischer Oberfläche führen. Man unterscheidet hierbei zwischen nasschemischen bzw. thermischen Verfahren (Abb. 3.19).

Nasschemisch gewonnene Fällungskieselsäuren sind heute die bedeutendsten synthetischen Kieselsäuren mit einer Jahresproduktion von etwa 1 100 Mio. t (1999) weltweit [54]. Der häufigste Einsatzbereich für Fällungskieselsäuren ist die Verwendung als verstärkender Füllstoff in Kautschukprodukten. Durch Zugabe von 20 bis 100 phr Kieselsäure zeigen die Vulkanisate verbesserte Eigenschaften in den Bereichen Härte, Reißfestigkeit und Abrieb. Im Gegensatz zum Ruß können mit Fällungskieselsäuren weiße, farbige und sogar transparente Vulkanisate hergestellt werden, die besonders für die Schuhindustrie interessant sind.

Die pyrogenen Kieselsäuren werden dagegen fast ausschließlich als aktive Füllstoffe für Silikonkautschuk verwendet. In Verbindung mit Natur- oder anderen Synthese-

### 3 Füllstoffe

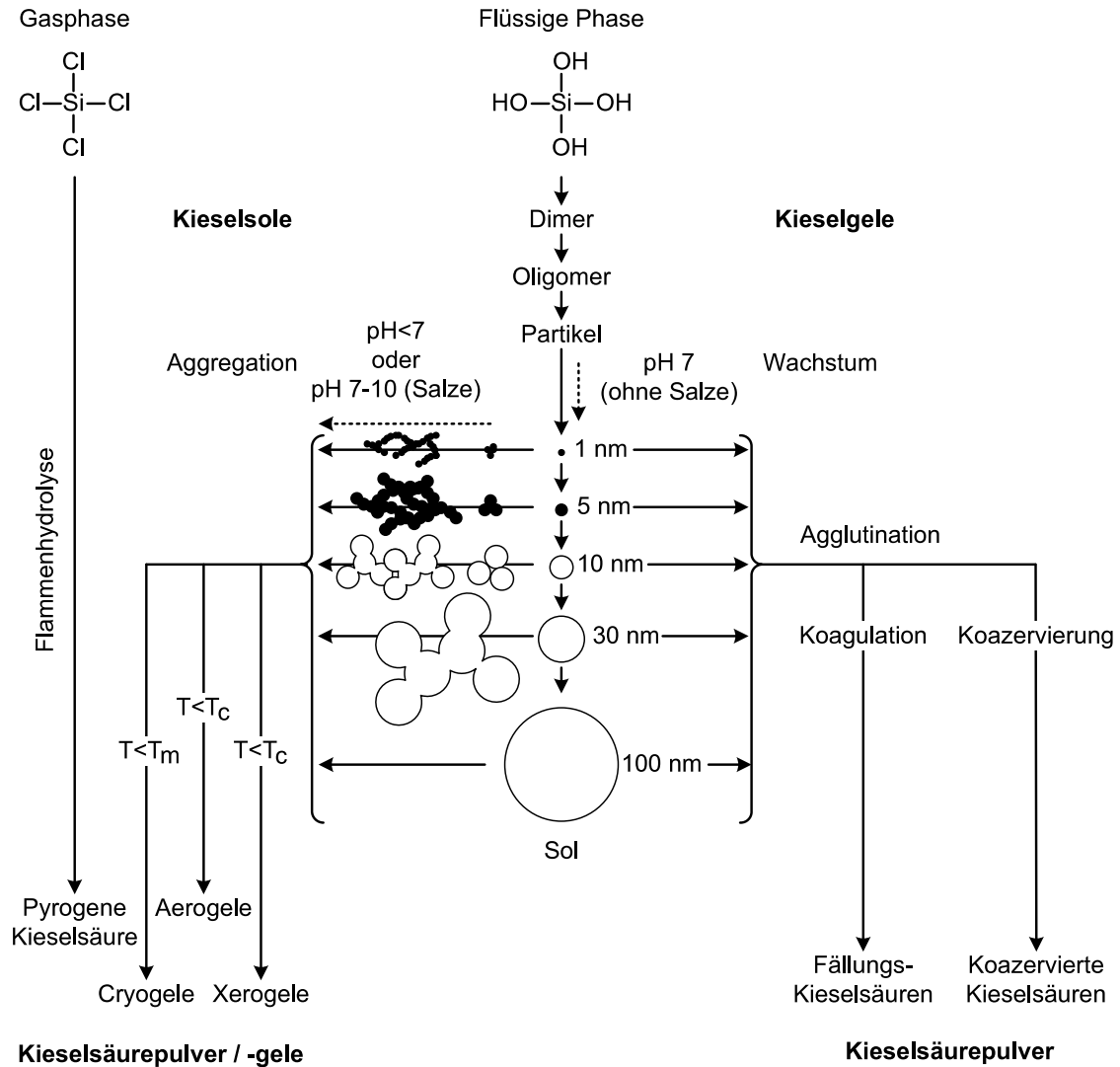


Abb. 3.19: Darstellung verschiedener Kiesel säuretypen [54]

kautschuken werden sie allerdings dann eingesetzt, wenn Werkstoffe für extrem hohe mechanische Beanspruchung benötigt werden, z.B. in Dichtungen aus Fluorelastomeren für korrosive Medien [54] oder für helle Mischungen mit hoher Weiterreißfestigkeit und Abriebbeständigkeit.

Neben dem Einsatz in der Gummiindustrie kommen synthetische Kiesel säuren auch in anderen Bereichen für vielfältige Anwendungen zum Einsatz. So werden Fällungs-kiesel säuren in Zahnpasta, als Mattierungsmittel in Farben, in der Papierindustrie oder in Waschmitteln als Detergentien [54] verwendet, während pyrogene Kiesel säuren als Verdickungsmittel in Wand- und Druckerfarben und als Stabilisatoren von Dispersionen eingesetzt werden. Als Zusatz in Pulvern reduzieren pyrogene Kiesel säuren die Agglomerationsneigung. Man findet pyrogene Kiesel säuren, Fällungs-

säuren sowie Kieselgele ebenso als Trägermaterial für Katalysatoren, als stationäre Phase in der Chromatographie oder als Rohstoff für die Glasherstellung [54].

### 3.2.1.1 Nasschemische Herstellungsverfahren

Durch nasschemische Verfahren werden neben den Fällungskieselsäuren auch Kieselgele und Kieselsole hergestellt, wobei Fällungskieselsäuren heute die wichtigsten synthetischen Kieselsäuren darstellen, obwohl sie erst seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts großtechnisch produziert werden.

Die Synthese von Fällungskieselsäuren und Kieselgelen beginnt mit der Neutralisation von Natriumwasserglas oder anderen wässrigen Alkalisilikat-Lösungen durch Mineralsäuren, z.B. Schwefelsäure (Abb. 3.20).



Abb. 3.20: Kieselsäuren nach Nassverfahren [54]

Im Gegensatz zur Produktion von Kieselgelen wird bei der Synthese von Fällungskieselsäuren nicht im sauren, sondern im neutralen bis alkalischen Bereich gearbeitet. Durch Variation der Reaktionsparameter wie pH-Wert, Temperatur, Elektrolytkonzentration oder Reaktionszeit lassen sich Eigenschaften in die gewünschte Richtung beeinflussen. Je nach Reaktionsführung und Trocknung des Filterkuchens erhält man Fällungskieselsäuren bzw. Kieselgele [54].

### 3.2.1.2 Thermische Herstellungsverfahren

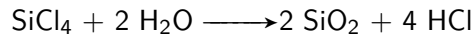
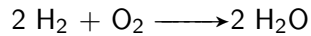
Kieselsäuren, die über thermische Verfahren (Abb. 3.21) hergestellt werden, bezeichnet man im Allgemeinen als pyrogene Kieselsäuren.

Der Begriff *pyrogen* steht hier für hochdisperse Kieselsäuren, die bei hohen Temperaturen in der Gasphase gebildet werden [54].

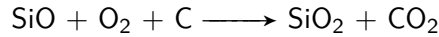
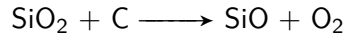
Der überwiegende Teil der pyrogenen Kieselsäuren, die heute Anwendung finden, wird über Flammenhydrolyse gewonnen. Die Synthese im Lichtbogen spielt nur eine untergeordnete Rolle, während Plasmaprozesse im kommerziellen Bereich aus Kostengründen zur Zeit überhaupt keine Bedeutung haben [54].

Die Flammenhydrolyse wurde in den späten 30er Jahren entwickelt und 1942 von Degussa unter dem Namen *Aerosil-Verfahren* patentiert. Das Ziel war damals die Produktion von *weißem Ruß* als verstärkender Füllstoff für die Gummiindustrie.

*Flammenhydrolyse*



*Lichtbogen*



*Plasmaprozess*

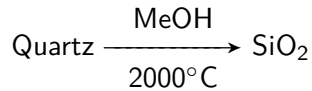


Abb. 3.21: Reaktionsmechanismen der verschiedenen Syntheseprozesse [54]

### 3.2.2 Silikate

Gesteinsbildende Silikate bilden zusammen mit Quarz mehr als 95 % der festen Erdkruste [55]. Dieses reichhaltige Vorkommen der natürlicher Silikate bedingt neben den sehr unterschiedlichen Eigenschaftsbildern die Vielzahl der Anwendungsgebiete.

Das Einsatzgebiet der Silikate hängt vor allem von ihrer Struktur ab. Sie werden in farbigen Dichtungen, Profilen oder Schläuchen verwendet, wenn neben der Mischungsfarbe die Verarbeitbarkeit, niedrige Viskosität und günstige bleibende Verformung eine wesentliche Rolle spielen. Die Verwendung von Silikaten als Füllstoff in der kautschukverarbeitenden Industrie ist in den vergangenen Jahren zugunsten der synthetischen Kieselsäuren stark zurückgegangen [52], da diese als aktive Füllstoffe mit einem hohen Wechselwirkungspotential eine höhere Effektivität aufweisen. Silikate finden heute als Rohstoff für die Herstellung von Fällungskieselsäuren (Kap. 3.2.1.1), Alumosilikaten, Zeolithen, synthetischen Schichtsilikaten, keramischen Werkstoffen oder als Trägermaterial für Katalysatoren Verwendung. Desweiteren dienen natürliche Silikate auch als funktionale Additive, beispielsweise als Detergentien, in Klebstoffen oder beim Bleichen [55].

In der Polymerindustrie ist im Bereich der Silikate in den letzten Jahren das Interesse vor allem an den Schichtsilikaten auf Grund ihrer Struktur-Eigenschafts-Beziehung gestiegen. Schichtsilikate (Phyllosilikate) sind im Bereich nicht-keramischer Anwendungen die am weitesten verbreiteten Tonminerale, deren Lagerstätten über den gesamten Erdball verstreut sind [56].

Ein entscheidender Aspekt bei den Veränderungen des Eigenschaftsbildes durch den Einsatz von Schichtsilikaten ist die Verbesserung der Barrierewirkung und der thermischen Eigenschaften [24, 57, 58]. Die Forschung zum Einsatz von Schichtsilikaten

zur Verstärkung von Polymerwerkstoffen begann Anfang der 1980er Jahre in Japan [59]. Der Schwerpunkt liegt hier nach wie vor im Bereich thermoplastischer Polymere, auch wenn die Eigenschaftsbilder von Elastomeren durch den Zusatz von Schichtsilikaten signifikant verändert werden können [60, 61]. Die Verbesserung der Materialeigenschaften durch Einsatz von Schichtsilikaten als Füllstoffe wird durch das gute Verhältnis von Oberfläche zur Masse [62], das Aspektverhältnis und die Quellfähigkeit in polaren Medien hervorgerufen.

### 3.2.3 Struktur und Eigenschaften

Der Aufbau der Kieselsäuren erfolgt über eine Kondensation der Orthokieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (Abb. 3.18). Der kleinste Baustein ist der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (Abb. 3.22), aus dem durch Eckenverknüpfung sowohl räumlich begrenzte azyklische und zyklische Strukturen als auch räumlich unbegrenzte Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüststrukturen der Kieselsäuren und Silikate aufgebaut werden (Abb. 3.23).

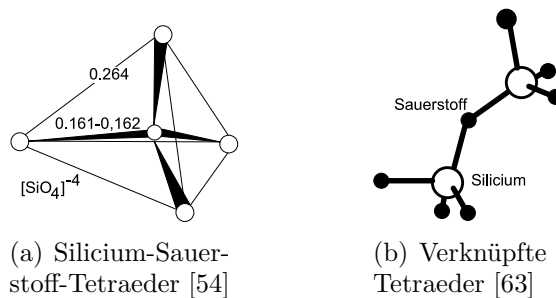


Abb. 3.22: Aufbau der Kieselsäuren und Silikate

Als freie Kieselsäure in wässriger Lösung zeigt nur die Orthokieselsäure eine gewisse Stabilität. Durch Kondensation bilden sich sehr schnell hochpolymere, wasserunlösliche Strukturen, in denen die Kieselsäuren vor allem in Form ihrer Salze, den Silikaten, vorliegen [64]. Metakieselsäuren mit drei bis sechs Monomerbausteinen liegen als Ringe vor. Bei mehr als sechs Monomereinheiten bilden sich offene Ketten, die durch intramolekulare Kondensationsreaktionen in Bandstrukturen übergehen können. Aus diesen bilden sich durch weitere Kondensationsreaktionen Schichtstrukturen, die als Phylloidkieselsäuren mit der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty$  bezeichnet werden. Weitere Kondensation führt zu einer Raumnetzstruktur, die nur noch Spuren von Wasser enthält. Polymeres  $\text{SiO}_2$  wird daher auch als *Anhydrid der Kieselsäure* bezeichnet [53].

Nur die Alkalisalze, aus denen Fällungskieselsäure und Kieselgele hergestellt werden, sind in wässrigen Medien löslich (Kap. 3.2.1.1).

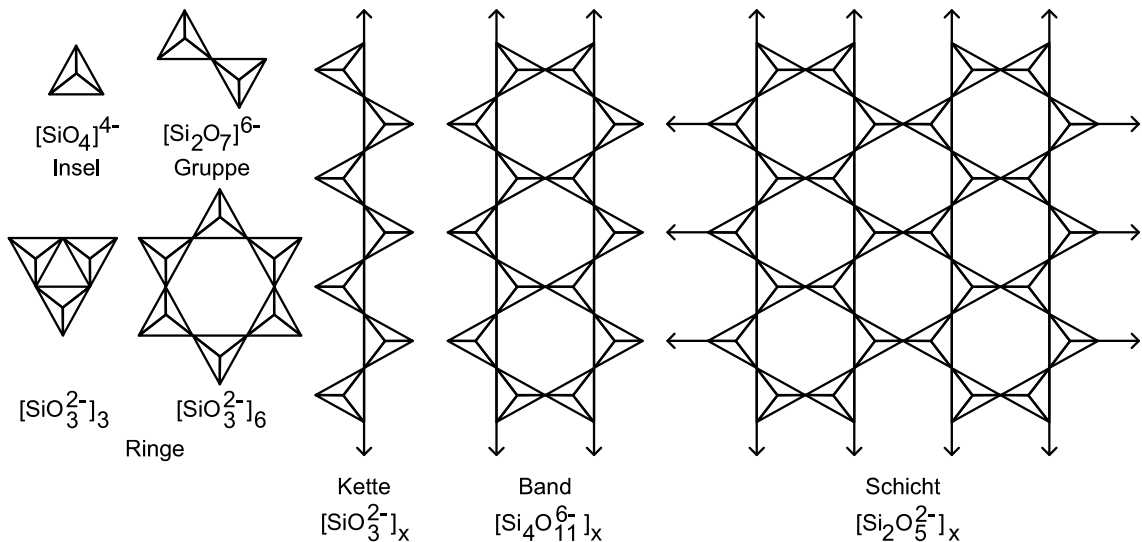


Abb. 3.23: Schematische Tetraederanordnung in verschiedenen Silikaten [65]

Bei einer begrenzten Anzahl von Tetraeder-Bausteinen spricht man von Insel- oder Gruppenstrukturen (Abb. 3.23), die allgemein als kompakte Kristalle vorliegen. Die bekanntesten Vertreter der Insele silikate sind der Olivin  $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$  und der Zirkon  $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ . Ringförmige Strukturen findet man im Beryll mit der Summenformel  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_6$ . Im Gegensatz zu den Insel- und Gruppensilikaten zeigen die Ketten- und Bandsilikate keine kompakte Kristallstruktur, sondern eine faserige Struktur, die auf eine Spaltbarkeit entlang der Ketten- bzw. Bandrichtung zurückgeführt werden kann. Hierzu gehören beispielsweise die Pyroxene und die Amphibole.

Bei den Schichtstrukturen zeigt sich Spaltbarkeit parallel zu den Schichten. Die Raumstruktur des Silikatgerüsts beeinflusst nicht nur die Spaltbarkeit sondern auch Härte, Quellverhalten und Ionenaustauschkapazität entscheidend.

Die Schichtsilikate (Phyllosilikate, Tonminerale) lassen sich in drei Kategorien mit strukturell verwandtem Aufbau unterteilen: reine Tonminerale ohne Fehlstellen im Silikatgerüst; die Glimmer aus der Gruppe der Aluminosilikate, und die glimmerähnlichen Silikate.

Man unterscheidet zwischen Zwei- und Dreischichtstrukturen. Bei den reinen Tonmineralen zählen Kaolinit  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  und Serpentin  $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$  zu den ersteren, Pyrophyllit  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$  und Talk  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$  zu den letzteren. Der strukturelle Aufbau des Silikatgerüsts erfolgt über ein zweidimensionales Gitter aus  $[\text{M}_{\text{II}}/\text{M}_{\text{III}}(\text{O}/\text{OH})_6]$ -Oktaedern, die über die freien Sauerstoffatome der Si-O-Tetraeder mit einer bzw. zwei Schichten aus zweidimensional-unendlich verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern verbunden sind (Abb. 3.24).



Die Oktaederzentren sind entweder komplett mit Magnesium (Serpentin) oder zu 2/3 mit Aluminium (Kaolin) besetzt. Sind alle Oktaederzentren besetzt, spricht man von *trioktaedrischen* Tonmineralen, bei 2/3-Besetzung von *dioktaedrischen* Tonmineralen.

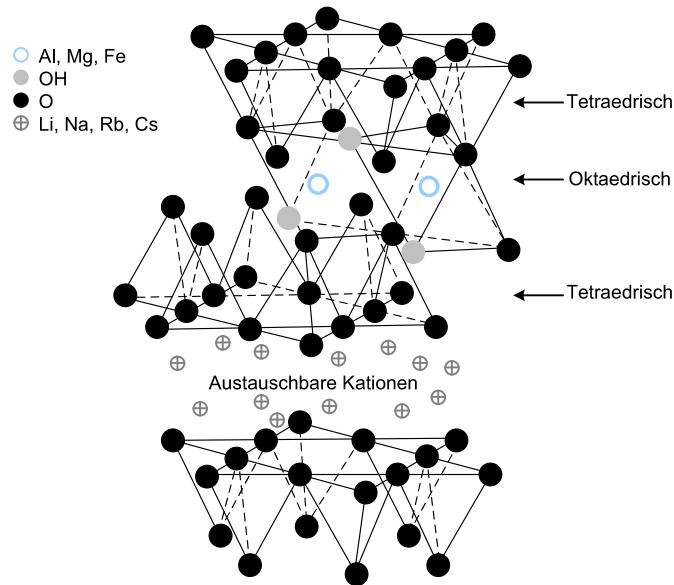


Abb. 3.24: Aufbau eines Dreischichttonminerals [66]

Im Fall der Zweischichttonminerale kommt es durch die Unterschiede in der räumlichen Ausdehnung der Oktaeder- und Tetraederschichten zu Verspannungen in der Kristallstruktur. Diese sind besonders im Serpentin mit Magnesium als Zentralatom so groß, dass sich die Struktur durch Krümmung stabilisiert und dünne, hohle Faserbündel (Fibrillen) entstehen [65]. Beim Kaolinit sind die Unterschiede in der räumlichen Ausdehnung geringer, so dass das blättrige Erscheinungsbild erhalten bleibt.

Glimmer gehören in die Klasse der Alumosilikate, bei denen jedes vierte Silicium-Atom in der Tetraederschicht isomorph gegen Aluminium ausgetauscht wird. Daraus ergeben sich  $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^-$  bzw.  $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^-$  als Summenformeln für die Struktureinheiten. Ein Beispiel für ein trioktaedrisches Tonmineral aus der Glimmerreihe, mit der Zusammensetzung  $\text{K}(\text{Mg,Fe,Mn})_3(\text{OH,F})_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , ist der Biotit.

Durch den Austausch von Silicium gegen Aluminium steigt die negative Ladung der Silikatschichten bei den Glimmern, so dass zusätzliche Kationen zum Ladungsausgleich in den Zwischenschichten eingelagert werden. Im Gegensatz dazu sind die Schichten in den Tonmineralen elektrostatisch abgesättigt, so dass die Schichten

### 3 Füllstoffe

nur über van-der-Waals-Wechselwirkungen miteinander verbunden sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Hauptschichten sind damit so gering, dass die Schichten mechanisch leicht gegeneinander verschoben werden können. Allgemein gilt: Je stärker die Wechselwirkungen zwischen den Schichten durch elektrostatische Anziehungskräfte, desto härter das Material, desto geringer die Spaltbarkeit und desto geringer das Quellvermögen und die Ionenaustauschkapazität.

Die glimmerartigen Silikate, die sich in die Vermiculite, Illite sowie die Smektite unterteilen lassen, weisen eine geringere negative Schichtladung auf als die Glimmer. Die Schichtladung wird durch den Austausch von Aluminium auf den zentralen Oktaederplätzen durch zweiwertige Kationen oder den Ersatz des Siliziums in der Tetraederschicht hervorgerufen. Das in dieser Arbeit verwendete Montmorillonit aus der Reihe der Smektite gehört zur ersten Gruppe mit einer allgemeinen Summenformel  $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Die Smektite zeichnen sich durch ein hohes Quellungsvermögen in wässrigen Medien bzw. Alkoholen sowie durch eine gute Ionenaustauschkapazität aus [60]. Diese charakteristische Eigenschaft wird letztendlich zur Modifikation der Schichtsilikate für den technischen Einsatz ausgenutzt. Die Alkali- bzw. Erdalkali-Kationen der Zwischenschichten werden dabei überwiegend durch tertiäre Alkylammonium-Kationen ersetzt.

Im Gegensatz zu den Silikaten sind die synthetischen Kieselsäuren eine amorphe Form des  $\text{SiO}_2$ , wie die Röntgenstrukturanalyse (XRD) zeigt [52]. Der Aufbau aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern erfolgt nicht regelmäßig wie bei den kristallinen Strukturen, sondern ungeordnet (Abb. 3.25), da die Synthesebedingungen keinen langsamen geordneten Aufbau zulassen.

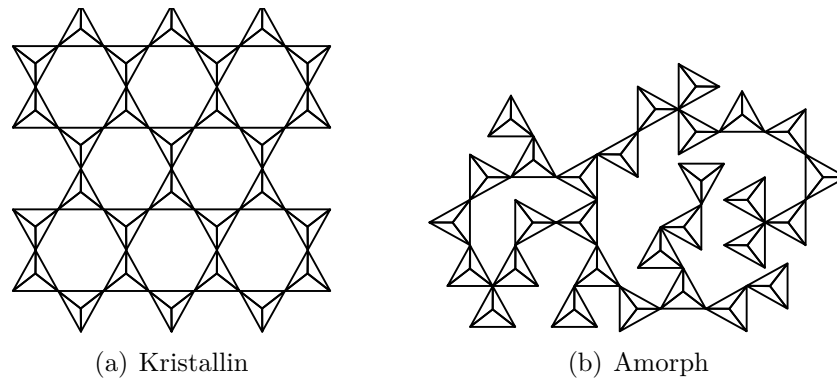


Abb. 3.25: Verknüpfung bei (A) kristallinen und (B) amorphen Strukturen [54]

Am Anfang ihrer Synthese liegen die Kieselsäuren in Form von isolierten kugelförmigen Primärpartikeln mit einem Durchmesser von 5 bis 50 nm vor, die sich im Verlauf der Reaktion zu Aggregaten verbinden. Während pyrogene Kieselsäuren kettenför-

mige, verzweigte Aggregate ausbilden, liegen bei den Fällungskieselsäuren clusterförmige Aggregate vor. Die Durchmesser der Poren dieser Cluster liegen zwischen 10 und 60 nm. Je kleiner die Partikelgröße, desto schmaler wird die Größenverteilung. Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Aggregaten entstehen Agglomerate, die durch mechanische Kräfte beim Einarbeiten der Füllstoffe in eine Kautschukmischung wieder abgebaut werden können. Der Durchmesser der Aggregate und Agglomerate ergibt sich aus der Größe und Anzahl der enthaltenen Primärpartikel. Im Gegensatz zu den Fällungskieselsäuren können pyrogene Kieselsäuren nicht als definierte Aggregate bzw. Agglomerate hergestellt werden. Eine Unterscheidung zwischen Aggregaten und Agglomeraten ist im TEM bei Kieselsäuren allgemein nicht möglich [54].

Die Anwendungsbereiche der Kieselsäuren werden vor allem durch die Beschaffenheit ihrer Oberflächen bestimmt. Die Oberflächenbeschaffenheit synthetischer Kieselsäuren variiert auf Grund unterschiedlicher Herstellungsmethoden. Beispielsweise steigt die spezifische Oberfläche der synthetischen Kieselsäuren mit abnehmender Partikelgröße (Abb. 3.26). Die spezifischen Oberflächen variieren von 50 bis 400 m<sup>2</sup>/g für pyrogene und 25 bis 800 m<sup>2</sup>/g für Fällungskieselsäuren.

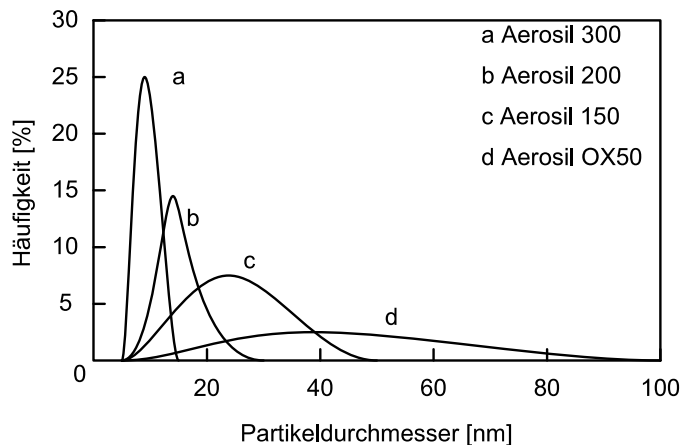


Abb. 3.26: Oberfläche in Abhängigkeit der Partikelgröße bei pyrogenen Kieselsäuren [54]

Auf Grund der hygroskopischen Eigenschaften enthalten technische Produkte zwischen 7 und 14 % Wasser. Neben der porösen Natur der Fällungskieselsäuren und Kieselgele spielen die funktionellen Gruppen an der Oberfläche eine wichtige Rolle. Man unterscheidet dabei freie Silanolgruppen, vicinale oder verbrückte Silanolgruppen, geminale Silanolgruppen und Siloxangruppen. Durch die Silanolgruppen erhalten die Kieselsäuren einen hydrophilen Charakter und können große Mengen gasförmiger und flüssiger Stoffe adsorbieren. Die Silanolgruppendichte der pyroge-

### 3 Füllstoffe

nen Kieselsäuren liegt mit 2,5 bis 3,5 Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$  deutlich unterhalb der Silanolgruppendichte der Fällungskieselsäuren mit 5 bis 6 Silanolgruppen pro  $\text{nm}^2$  [54]. Die Konzentration der Silanolgruppen bestimmt die Azidität und das polare Verhalten der Kieselsäuren. Sie sind im Gegensatz zu den chemisch quasi inerten Siloxangruppen für Modifikationen zugänglich. Synthetische Kieselsäuren sind gegenüber den meisten Chemikalien inert, lösen sich aber in starken Laugen unter Bildung von Silikaten und in Flusssäure unter Bildung von Siliciumtetrafluorid [65]. Ihre Löslichkeit in Wasser entspricht in etwa der Löslichkeit von Quarz mit etwa 150 g/l [54].

Chemisch betrachtet können pyrogene Kieselsäuren über Flammenhydrolyse so rein hergestellt werden, dass sie den hohen Reinheitsansprüchen der pharmazeutischen Industrie genügen. Im Gegensatz zu anderen synthetischen Kieselsäuren liegen die Silanolgruppen der pyrogenen Kieselsäuren überwiegend isoliert vor. Dies ist für die thixotrope Wirkung der pyrogenen Kieselsäuren durch Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes über Wasserstoffbrückenbindungen in zahlreichen Systemen verantwortlich [52].

### 3.3 Ruß

Nach der allgemeine Definition sind Ruße Kohlenstoffpigmente, die durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase entstehen. Für die kautschukverarbeitende Industrie sind die Industrieruße der am häufigsten eingesetzte Füllstoff. Neben diesen sogenannten *Gummirußen* gibt es noch die Pigmentruße und Leitfähigkeitsruße. Erstere werden unter anderem zur Pigmentierung in der Druck- und Papierindustrie verwendet. Während die Leitfähigkeitsruße in Bereichen Anwendung finden, wo die elektrische Leitfähigkeit von Elastomeren oder Kunststoffen erhöht werden soll.

Neben dem Einsatz als Farbpigment in Tinte und Toner geht der Hauptanteil der Rußproduktion in die kautschukverarbeitende Industrie. Die Gummiindustrie verarbeitet etwa 35 verschiedenen Rußtypen, während im Bereich der Pigmente und Spezialanwendungen etwa 80 verschiedene Typen eingesetzt werden. Der Weltjahresverbrauch liegt bei etwa 9 Mio. t (2004) [6].

Hergestellt werden Ruße im Allgemeinen nach zwei Methoden. Zum einen durch unvollständige Verbrennung von organischer Materie wie Erdgas oder Erdöl, und zum anderen durch thermische Zersetzung von Acetylen bzw. anderen Kohlenwasserstoffen.

Durch unvollständige Verbrennung erhält man die sogenannten Lampen-, Channel- und Furnace-Ruße Die Furnace-Ruße haben mit rund 85 % der Weltjahresproduktion von mehr als  $6 \cdot 10^6$  t (1994) [67] den größten Anteil. Die Herstellung erfolgt im Gegensatz zu den anderen Verfahren in einem geschlossenen Reaktor und wird so seit den 20er Jahren des letzten Jahrhunderts durchgeführt. Durch Anpassung der Prozessparameter Temperatur und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches sind eine ganze Reihe von Rußtypen mit unterschiedlichen Eigenschaften zugänglich (Tab. 3.4).

Tab. 3.4: Prozessdaten Furnace-Ruße [27]

	Halbverstärkend	Verstärkend
Erdgas [m <sup>3</sup> /h]	300 – 550	280 – 440
Luft [m <sup>3</sup> /h]	7 000 – 10 000	6 000 – 7 500
Öl [kg/h]	2 500 – 3 300	2 000 – 3 000
Ruß [kg/h]	1 500 – 2 000	1 000 – 1 500
Ruß [t/a]	12 000 – 16 000	8 000 – 12 000
Ausbeute		
[kg/100 kg Öl]	50 – 65	40 – 60

### 3 Füllstoffe

In allen Methoden verläuft der Aufbau der Primärpartikel und Agglomerate über einen komplexen Mechanismus (Abb. 3.27).

In der Reaktionszone des Reaktors werden unter reduzierenden Thermolysebedingungen zuerst aliphatische Radikale gebildet, die sich anschließend zu polyzyklischen aromatischen Strukturen zusammenschließen. Die Bildung kleiner Tröpfchen im Bereich von 2 bis 5 nm erfolgt über Kondensation, die durch Keimbildung ausgelöst wird. Dabei wachsen die Tröpfchen durch Anlagerung weiterer resonanzstabilisierter Strukturen bis zu einer Größe von 10 bis 20 nm an. Im Verlauf des Tröpfchenwachstums erfolgt die Abspaltung von Wasserstoff und so die Ausbildung räumlich ausgedehnter kondensierter aromatischer Ringsysteme. In der Quenchzone kommt es auf Grund der schnellen Abkühlung zum adsorptiven Zusammenschluss der Rußaggregate zu Agglomeraten [52].

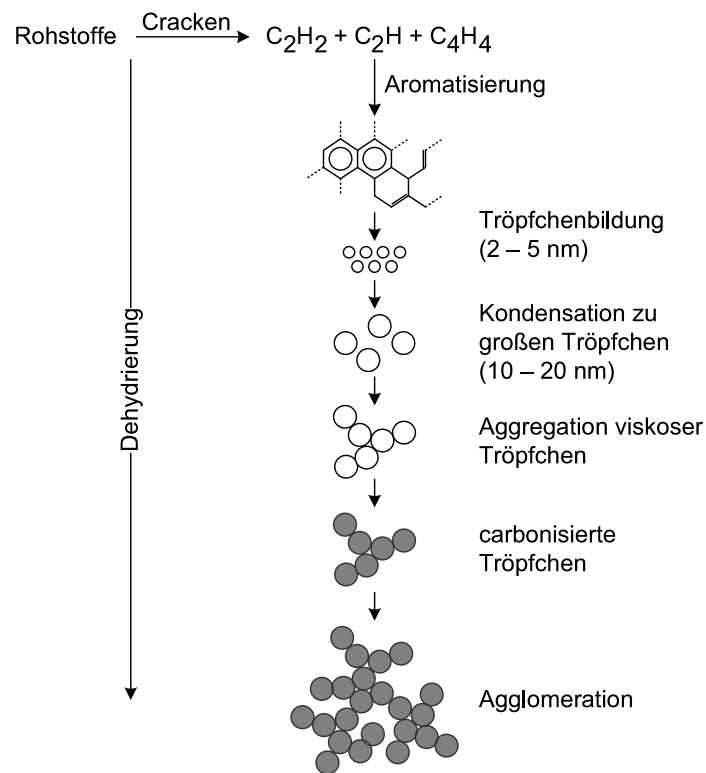


Abb. 3.27: Mechanismus der Rußbildung [52]

### 3.3.1 Struktur und Eigenschaften

Auch wenn die englische Bezeichnung *Carbon Black* diese Vermutung nahe legt, sind Ruße kein reiner Kohlenstoff. Bedingt durch Verunreinigungen der Ausgangsstoffe und den Herstellungsprozess findet man in der Elementaranalyse neben Kohlenstoff (80-95 %) auch Sauerstoff (0,5-15 %), Stickstoff (0,1-0,7 %), Wasserstoff (0,3-1,3 %), Schwefel (0,1-0,7 %) und Spuren von Alkalimetallen [27, 67].

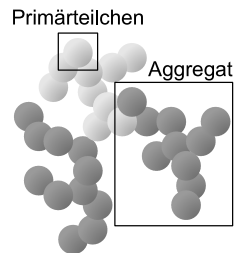


Abb. 3.28: Schematischer Aufbau eines Rußagglomerates [52]

Für die Eigenschaften der verschiedenen Rußtypen spielt die chemische Zusammensetzung keine Rolle. Hier kommt vor allem ihre Morphologie zum Tragen. Morphologische Merkmale sind dabei die Mikrostruktur der Primärteilchen sowie deren Größe und spezifische Oberfläche, aber auch Größe und Struktur der daraus entstehenden Aggregate und Agglomerate (Abb. 3.28).

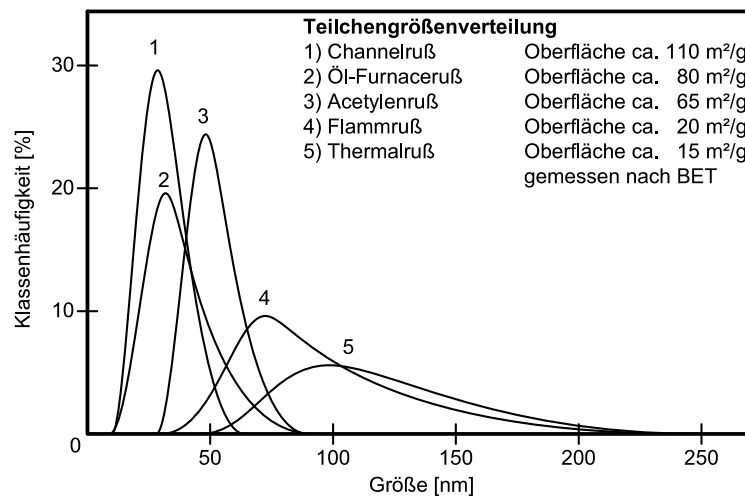


Abb. 3.29: Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Rußen [52]

Desweiteren spielt die Oberflächenaktivität, also die chemische und energetische Beschaffenheit der Oberfläche, eine große Rolle. Elektronenmikroskopische Aufnahmen haben gezeigt, dass die Primärpartikel der Ruße annähernd sphärisch sind und der mittlere Durchmesser zwischen 5 und 500 nm variiert.

### 3 Füllstoffe

Die Partikelgröße und die Größenverteilung sind abhängig von der Herstellungsmethode (Abb. 3.29). Sie lassen sich sowohl durch die Zusammensetzung der Ausgangsstoffe als auch durch die Zugabe von Alkalisalzen beim Quenchen einstellen.

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt einerseits über die Transmissionselektronenmikroskopie und zum anderen über verschiedene Adsorptionsmethoden. Als Adsorbentien kommen Stickstoff, CTAB und Jod zum Einsatz [67]. Mit Hilfe von Stickstoff wird die Oberfläche nach BET bestimmt. Die Adsorption von CTAB und Jod erfolgt in wässrigen Rußdispersionen.

Da Rußagglomerate keine euklidischen Körper sind, weisen sie eine mehr oder weniger komplexe Struktur auf [52, 68]. Diese wird direkt durch Elektronenmikroskopie oder indirekt durch die Bestimmung des Leervolumens z.B. anhand der Adsorption von Öl oder DBP ermittelt. Die dabei ermittelte sogenannte DPB-Zahl steht in direktem Zusammenhang mit der Struktur der Ruß-Aggregate. Je höher die DBP-Zahl, desto mehr DPB wird in Zwischenräume der Aggregate eingelagert, desto größer ist das Leervolumen.

Tab. 3.5: Klassifizierung der Ruße nach ASTM D 1765 und ASTM D 2516 [67]

Gruppen- Nr.	Mittl. Partikelgröße [nm]	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
0	1- 10	>155
1	11- 19	125-155
2	20- 25	110-140
3	26- 30	70- 90
4	31- 39	43- 69
5	40- 48	36- 52
6	49- 60	26- 42
7	61-100	17- 33
8	101-200	-
9	201-500	-

Die Spezifizierung und Nomenklatur der Ruße erfolgt nach ASTM-Norm D1765. (Tab. 3.5). So stehen in der Bezeichnung N326 N für eine normale Vulkanisationsrate, d.h. der Ruß beeinflusst das Vulkanisationsverhalten nicht. Im Falle einer Verminderung der Vulkanisationsgeschwindigkeit wird der Ruß mit einem S gekennzeichnet. Die erste Zahl steht für den Index der Primärpartikelgröße und liegt zwischen 1 und 9, wobei die Größe der Primärpartikel von 1 bis 9 zunimmt. Die letzten beiden Ziffern geben Auskunft über die Komplexität der Aggregatstruktur.



## 4 Elastomere

Als Kautschuk, bzw. *rubber* im Englischen, wird im Allgemeinen das nicht vernetzte Rohmaterial bezeichnet. Elastomere sind dagegen die bereits vernetzten Werkstoffe, die bei niedrigen Temperaturen glasartig erstarren und auch bei hohen Temperaturen formstabil bleiben [69, 70].

Der Kautschuk als Rohstoff kann sowohl natürlichen Ursprungs sein als auch synthetisch hergestellt werden. Der Weltjahresverbrauch lag 2006 bei ungefähr 9 Mio. t Naturkautschuk und bei 12 Mio. t Synthetikautschuk [71].

Kautschuke zeigen bei Raumtemperatur gummileastisches Verhalten. Bei höheren Temperaturen kommt es zum viskosen Fließen, so dass das Material gut verarbeitet werden kann.

### 4.1 Naturkautschuk

In Europa wurde die Existenz dieses ungewöhnlich elastischen Werkstoffs erst im 15. Jahrhundert durch Christopher Kolumbus bekannt. In Südamerika wurde der Naturkautschuk seit dem 6. Jahrhundert von den Azteken beispielsweise als Zahlungsmittel, für kultische Zwecke, aber auch für Ballspiele verwendet [72].

Die Bezeichnung Kautschuk stammt vom indianischen Wort *caa-o-cho* für *tränder Baum*, und wurde ursprünglich nur für Naturkautschuk verwendet. Dieser wird heute fast ausschließlich aus der Pflanze *Hevea Brasiliensis* durch Anschneiden der Rinde als sogenannter Feldlatex gewonnen, der im frischen Zustand einen Polymergehalt von etwa 30 % hat.

Als Latex wird im Allgemeinen Sprachgebrauch eine stabile kolloidale Polymerdispersion in einem wässrigen Medium [73] bezeichnet. Für den Transport und die Weiterverarbeitung wird dieser Feldlatex mit Ammoniak oder KOH bzw. NaOH stabilisiert und über verschiedene Methode bis zu einem Polymergehalt von 60-70 % aufkonzentriert [74].

Bedingt durch die Biosynthese ist die Mikrostruktur des Naturkautschuk zu 97,8 % cis-1,4-Polyisopren und 2,2 % 3,4-Polyisopren (Abb. 4.1) [75].

Neben der *Hevea Brasiliensis* gibt es noch etwa 200 weitere Pflanzen, aus denen Naturkautschuk gewonnen werden kann [76]. Dazu gehören z.B. *Ficus Elastica*, *Guayule*-Sträucher aber auch die heimische *Goldrute*. Der industriell verarbeitete Naturkautschuklatex stammt aber ausschließlich von Bäumen des Typs *Hevea Brasiliensis*. Neben dem Polyisopren und der wässrigen Matrix enthält Naturkautschuk-

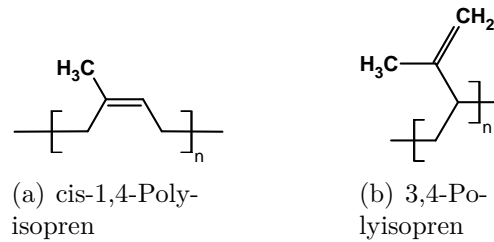


Abb. 4.1: Mikrostruktur des Naturkautschuk

latex noch Proteine, Aminosäuren, Harze, Seifen, nichtflüchtige Fettsäuren, Lipide, Carbonate, Kohlenhydrate und Metallkationen wie Kalium, Magnesium, Eisen und Kupfer [75].

Obwohl Naturkautschuk, sowohl als Festkautschuk als auch als Latex, in den letzten Jahren in einigen Anwendungen durch Spezialkautschuke ersetzt worden ist, findet er vor allem in der Reifenindustrie breite Anwendung. Im Bereich der LKW-Reifen-Produktion ist Naturkautschuk nach wie vor der am häufigsten eingesetzte Kautschuktyp, beispielsweise in Verschnitten mit SBR. Naturlatex findet mit einem hohen Anteil unter anderem Anwendung im Bereich der Produktion von Latexhandschuhen, aber auch in der Herstellung von geschäumten Artikeln wie Matratzen oder Teppichrücken.

## 4.2 Synthesekautschuk

Synthesekautschuke wie BR, SBR oder NBR werden über eine ganze Reihe unterschiedlicher Verfahren und Mechanismen hergestellt.

Dazu gehören Polymerisationsmechanismen wie radikalische, anionische und kationische Polymerisation, die Ziegler-Natta-katalysierte Polymerisation sowie die Polyaddition und die Polykondensation (Tab. 4.1). Der überwiegende Teil der Kautschuksynthese wird in Lösung bzw. in Emulsion durchgeführt.

Eine weitere Möglichkeit ist die Modifizierung der Polymerkette. Technisch wichtige Produkte sind dabei bromierte oder chlorierte Butylkautschuke (CIIR and BIIR) sowie der hydrierte Nitrilkautschuk (HNBR) [77].

Tab. 4.1: Herstellung von Synthesekautschuken

<i>Mechanismus</i>	<i>Verfahren</i>				
	Emulsion	Lösung	Dispersion	Substanz	Gasphase
Radikalisch	E-SBR CR NBR E-BR ACM FPM EVM	EVM	EVM	AEM EVM (ENM)	
Ziegler-Natta		BR EPDM	EPM EPDM	EPM, EPDM (BR)	(EPM) (EPDM)
Anionisch		BR S-SBR IR		Q	
Kationisch		ECO CO	IIR	Q	
Polyaddition/ -kondensation		AU EU	EU	AU Q	
Modifizierung		CIIR BIIR HNBR	HNBR		

### 4.2.1 Emulsionspolymerisation

Mit Hilfe der Emulsionspolymerisation ist eine Vielzahl an unterschiedlichen Kautschuken zugänglich, die über einen radikalischen Mechanismus hergestellt werden können. Die wässrige Umgebung ist für alle anderen Polymerisationsmechanismen nicht geeignet.

Die radikalische Emulsionspolymerisation verläuft über drei Stufen [78] (Abb. 4.2). Zu Beginn liegen in der wässrigen Phase der gelöste Initiator und eine geringe Konzentration gelösten Monomers vor. Der überwiegende Teil des Monomers wird mit Hilfe eines Emulgators in Form von Monomertropfchen in der wässrigen Phase dispergiert. Im Fall des Naturlatex dienen natürliche Proteine als Emulgatoren, während bei synthetischen Latices Salze langkettiger Carbonsäuren, z.B. Natriumlaurylsulfat, eingesetzt werden.

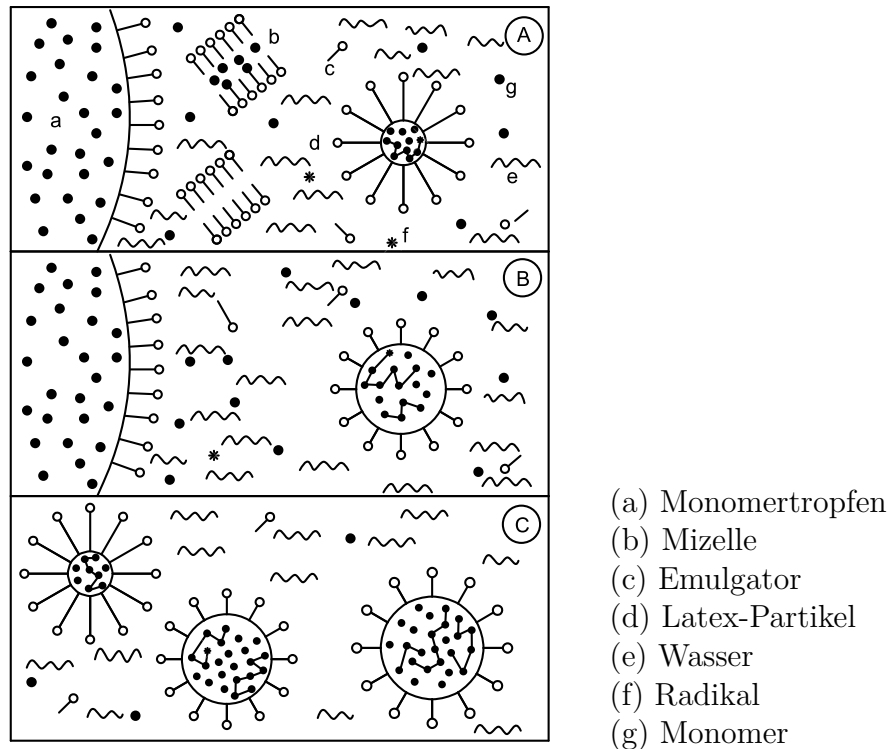


Abb. 4.2: Ablauf der Emulsionspolymerisation [78]

Die Reaktion startet mit dem Zerfall des Initiators. Die dabei entstehenden Primär-radikale reagieren mit dem gelösten Monomer unter Bildung von Radikaloligomeren. Um diese bildet sich im nächsten Schritt eine Emulgatorhülle, so dass Mizellen entstehen.

Die Kettenwachstumsreaktion wird durch Diffusion der gelösten Monomer-Moleküle in die Mizelle vorangetrieben. Die so entstehenden Polymermizellen werden auch als Latex-Partikel bezeichnet. Im weiteren Verlauf nimmt die Größe und Anzahl der Monomertropfen auf Grund der Verschiebung des Löslichkeitsgleichgewichtes immer weiter ab, während Anzahl und Größe der Latex-Partikel zunehmen.

Im letzten Schritt sinkt die Monomerkonzentration soweit, dass nur noch in der wässrigen Phase Monomermoleküle vorhanden sind. Gleichzeitig nimmt die Viskosität in den Polymermizellen durch physikalische Verschlaufungen stark zu. Ist die Temperaturkontrolle mangelhaft, kommt es zum Trommsdorff-Norrish-Effekt, so dass sich in den Polymermizellen ein Gel bildet.

Da es sich beim Latex um eine kolloidale Polymerdispersion handelt, bedeutet Stabilität in diesem Zusammenhang die Tendenz des Latex, über einen längeren Zeitraum in diesem Zustand zu bleiben, ohne dass die Koagulation der Polymermizellen einsetzt [74].

Zur Koagulation des Latex kommt es, wenn die Emulgatorhüllen durch physikalische oder chemische Einflüsse zerstört werden [73]. Unter physikalischen Einflüssen sind hier in erster Linie mechanische und thermische Effekte zu verstehen.

Durch die höhere Beweglichkeit der Mizellen nimmt die Häufigkeit einer Kollision zweier oder mehrerer Partikel zu. Gleichzeitig sinken die abstoßenden Kräfte, da das zu überwindende Potential bei Annäherung zweier Partikel reduziert wird, so dass es im Latex zu Aggregatbildung und schließlich zur Koagulation der Aggregate kommt. Eine Aggregatbildung der Mizellen, d.h. eine Vergrößerung der Mizellen, muss aber nicht zwangsläufig zu einer vollständigen Koagulation führen. Erst wenn eine kritische Agglomeratgröße überschritten wird, reichen die phasenvermittelnden Eigenschaften der Emulgatormoleküle nicht mehr aus, um den Latex in einem stabilen Zustand zu erhalten. Es kommt zu einer Trennung von Polymer- und wässriger Phase.

Die Instabilität gegenüber mechanischer und thermischer Belastung ist von grosser Bedeutung für Transport, Lagerung und Verarbeitung der Latices. Transport- und Lagerbedingungen sind so zu wählen, dass die Stabilität des Latex erhalten bleibt, während die Destabilisierung des Latex zu einem bestimmten Punkt im Verarbeitungsprozess erforderlich ist. Die Destabilisierung des Latex bei der Verarbeitung erfolgt meistens durch Zugabe eines Koagulans, welches mit der Emulgatorhülle reagiert, die interpartikuläre Energiebarriere herabsetzt und so eine Annäherung und Verschmelzung der Mizellen ermöglicht.

Da es sich bei den gängigen Emulgatoren um ionische Verbindungen handelt, die nur im alkalischen Bereich wasserlöslich sind und damit phasenvermittelnd wirken, ist die Zugabe von Säuren oder konzentrierten niedermolekularen Salzlösungen eine effektive Möglichkeit, eine Phasentrennung bzw. Koagulation zu erreichen. Die Löslichkeit der Emulgatoren wird dabei durch Neutralisation bzw. durch ein konkurrierendes Löslichkeitsgleichgewicht herabgesetzt.

### 4.2.2 Poly(butadien-co-acrylnitril) (NBR)

NBR-Latex erhält man durch Emulsions-Copolymerisation von Acrylnitril und Butadien. Als Emulgatorsystem für die Kaltpolymerisation wird eine Mischung aus Alkalisalzen der Arylalkylsulfonsäuren, Harzsäuren, langkettigen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren ( $C_{12} - C_{18}$ ), Alkylsulfonsäuren, Alkylsulfaten, und Mischungen dieser Verbindungen verwendet [77]. Als Initiatoren werden Mischungen aus organischen Peroxiden, Hydroperoxiden oder Persulfaten zusammen mit Natriumdithionit oder Natriumformaldehydsulfoxylat als reduzierendes Agens eingesetzt [77].

Die Polymerisation erfolgt wie bei SBR oder PS frei radikalisch und statistisch. Der Acrylnitril-Anteil im Copolymer wird, je nach Anwendungsgebiet, zwischen 18 und 48 % variiert. Die Mikrostruktur der Copolymere weist im Butadienblock cis- und trans-1,4-Einheiten sowie Vinyleinheiten auf (Abb. 4.3). Der cis-1,4-Anteil beträgt bei 36 % Acrylnitrilgehalt 12,4 %, der trans-1,4-Anteil 77,6 und der 1,2-Anteil beträgt etwa 10 % [52].

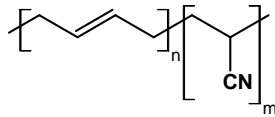


Abb. 4.3: Polyacrylnitril-co-Polybutadien

Durch die polare Nitrilfunktion in der Polymerkette weist NBR mit steigendem Acrylnitrilgehalt eine gute Wechselwirkung mit polaren Substanzen wie beispielsweise Kieselsäuren oder Cellulose auf. Andererseits sorgt dies auch für eine verminderte Quellfähigkeit in unpolaren Medien wie Ölen oder Kraftstoffkomponenten.

NBR gehört in die Gruppe der Spezialkautschuke und findet vor allem in Bereichen Anwendung, in denen eine gute Öl-, Fett- und/oder Kraftstoffbeständigkeit sowie eine hohe Verschleißfestigkeit gefordert wird. Nachteilig ist hier nur die mäßige Hitzebeständigkeit. Für eine Verbesserung der Wetter- und Ozonbeständigkeit wird der NBR mit PVC verschnitten.

### 4.3 Eigenschaften

Die physikalischen Eigenschaften von Kautschuk als technischem Produkt sind einmalig, da sie bei Raumtemperatur auf halbem Wege zwischen Feststoff und Flüssigkeit liegen [79].

Neben ihrer Fähigkeit zur Netzwerkbildung zeichnen sich Kautschuke noch durch ein ganze Reihe weiterer Eigenschaften aus. Durch eine niedrige Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  liegen ideale Kautschuke bei Raumtemperatur als Glas vor, so dass die Beweglichkeit der Polymerketten und damit die Elastizität des Materials nicht durch Kristallisation behindert wird. Je höher die Glasumwandlungstemperatur eines Polymers liegt, desto weniger sind die Makromoleküle in der Lage, Platzwechsellvorgänge durchzuführen, so dass das Material durch Teilkristallisation an Elastizität verliert. Diese steiferen Materialien sind als Kautschuke weniger geeignet.

Weitere Merkmale für Kautschuke sind lange, untereinander verknäulte Polymerketten, die sich unter Einwirkung geringer Spannung strecken lassen. Die einzelnen

Segmente der Ketten müssen frei und beweglich sein, so dass sie beim Dehnen eine statistisch geordnete Gestalt einnehmen, die nach Wegfall der Belastung wieder in eine statistisch ungeordnete Idealform, das Knäuel, übergeht. Durch höhere Temperaturen oder längere Belastung können die Polymerketten ihre relative Lage zueinander so verändern, dass es zu einer permanenten Deformation kommt (Abb. 4.4).

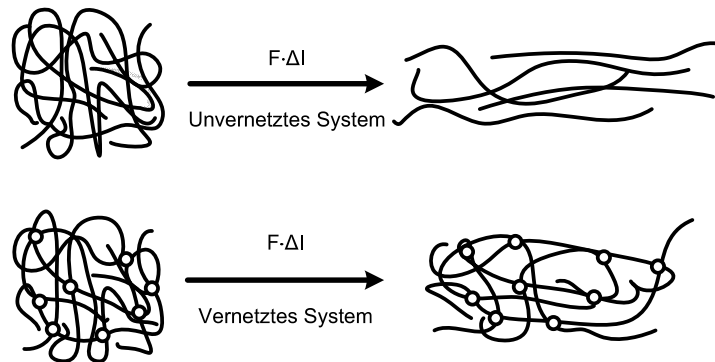


Abb. 4.4: Deformation eines unvernetzten und eines vernetzten Systems [80]

Diese Deformationsprozesse, egal ob reversibel oder permanent, können thermodynamisch beschrieben werden. Unter der Annahme der idealen Kautschukelastizität mit  $dU = 0$ , gilt dann nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 4.1)  $dF = -T \cdot dS$ .

$$dF = dU - TdS \quad (4.1)$$

mit

F = Freie Energie

U = Innere Energie

T = Absolute Temperatur

S = Entropie

Bei einem idealen Deformationsprozess des Kautschuks liegt folglich eine reine Entropieänderung vor. Das Bestreben, eine hohe Entropie zu erreichen, bewirkt eine rückstellende Kraft. Diese Eigenschaft wird als Entropielastizität bezeichnet [52].

## 4.4 Vernetzung

Die Vulkanisation bzw. Vernetzung ist das verfahrenstechnische Bindeglied zwischen dem Rohstoff Kautschuk und dem Werkstoff Elastomer. Durch die Verknüpfung reaktionsfähiger Stellen der Polymerketten wird der plastische Kautschuk in einen gummielastischen oder hartgummiartigen Zustand überführt [52]. Je nach Kautschuktyp werden dafür verschiedene Vernetzungssysteme verwendet. Die am häufigsten verwendete Vulkanisation, wie sie von Charles Goodyear 1839 entdeckt wurde, ist die Schwefelvulkanisation [72]. Die Vulkanisation wird heutzutage überwiegend als beschleunigte Vulkanisation in Gegenwart von Beschleunigern (Abb. 4.5), Zinkoxid und Fettsäuren durchgeführt.

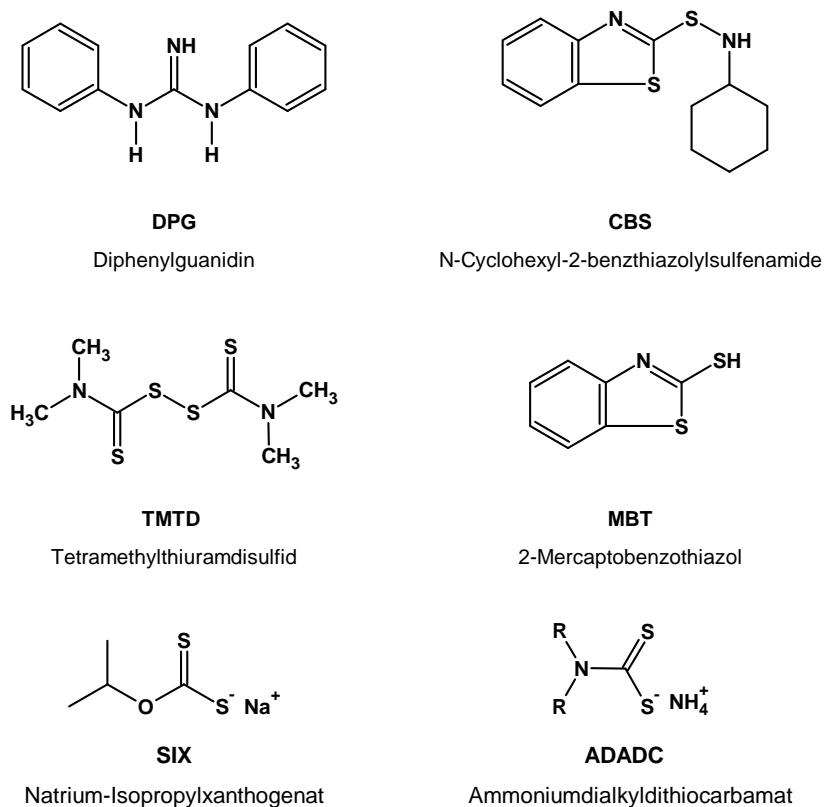


Abb. 4.5: Vulkanisationsbeschleuniger [76]

Als Beschleuniger dienen Guanidine, Thiocarbamate, Benzothiazole, Benzothiazol-sulfenamide, Alkylthioharnstoffe, Dithiophosphate oder Thiurame. Zinkoxid und andere Metalloxide wirken aktivierend. Allerdings muss ihre schlechte Dispergierbarkeit durch den Zusatz von Fettsäuren, z.B. Stearinsäure, verbessert werden.



Neben der Schwefelvulkanisation gibt es noch die radikalische Vernetzung über Peroxide oder Verknüpfung reaktiver Gruppen im Polymer durch bifunktionelle Verbindungen, z.B. polyvalente Metallooxide, Bisphenole, Diisocyanate, reaktive Phenolharze oder Diamine. Die Wahl des Vernetzungssystems hängt vom Kautschuk und dem verwendeten Verfahren ab [72].

Die beschleunigte Schwefel-Vulkanisation verläuft über mehrere Schritte [76]. Der Beginn ist die Ausbildung eines Komplexes aus Zink, Beschleuniger und Stearinsäure (Abb. 4.6), wobei als Liganden nicht nur Stearinsäure, sondern im Fall des Naturkautschuks auch andere sauerstoff- oder stickstoffhaltige Verbindungen vorkommen.

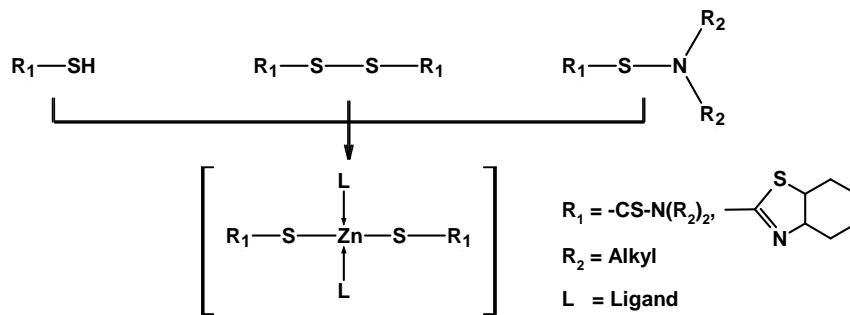


Abb. 4.6: Ausbildung des Zink-Komplexes

Mit Hilfe des Zink-Komplexes erfolgt im nächsten Schritt die Aktivierung des Schwefels. Die dabei entstehenden Perthio-Komplexe können zwei unterschiedliche Strukturformeln aufweisen (Abb. 4.7).

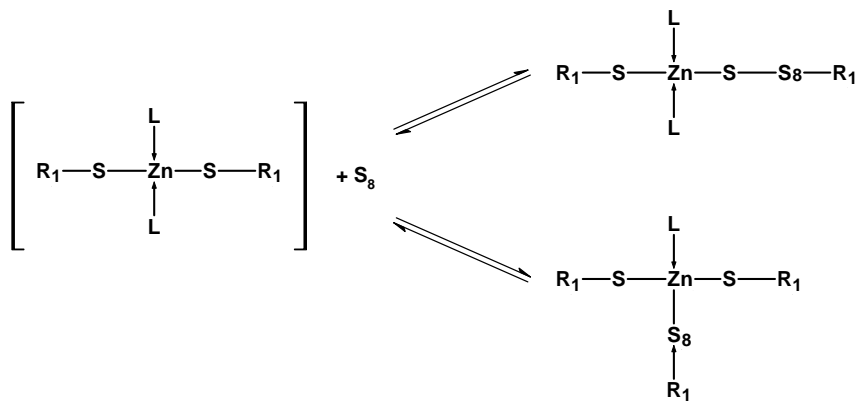


Abb. 4.7: Schwefelaktivierung

Bei Vernetzungssystemen ohne Zink und Stearinsäure erfolgt die Aktivierung des Schwefels durch Amine nach einem rein ionischen Mechanismus. Die Effektivität der Amine nimmt mit steigender Basenstärke zu. Der nächste Schritt ist die Entstehung von Vorstufen der Vernetzungsstellen in Form von polysulfidisch, an den Kautschuk gebundenen Bruchstücken von Beschleunigern (Abb. 4.8).

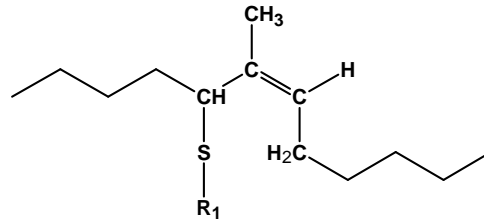


Abb. 4.8: Vorstufe der Vernetzungsstellen

Danach erfolgt die eigentliche Vernetzungsreaktion (Abb. 4.9), bei der in Gegenwart von Zinkoxid und Stearinsäure aus den Vorstufen polysulfidische Brücken zwischen den Polymerketten aufgebaut werden.

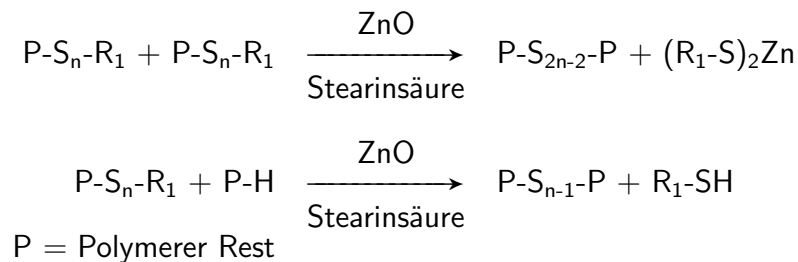


Abb. 4.9: Vernetzungsreaktion

Bei längeren Heizzeiten werden die polysulfidischen Brücken unter dem Einfluss von Zinkoxid und Beschleunigern abgebaut. Ein erwünschter Nebeneffekt ist dabei die Ausbildung von kürzeren Schwefelketten.

Während peroxidische Vernetzungssysteme relativ robust sind, wird die Vulkanisation mit schwefelhaltigen Vernetzungssystemen, wie sie in dieser Arbeit eingesetzt wurden, in Gegenwart von Säuren verzögert. Durch Säureeinfluss wird die Thiolfunktion am Benzthiazol protoniert (Abb. 4.10), so dass eine weitere, für die Vernetzung notwendige, Reaktion mit Schwefel unterbunden wird. Dies hat zur Folge, dass im technischen Bereich für kieselsäurehaltige Mischungen Diphenylguanidin als Beschleuniger und Säurefänger zugesetzt wird, um die Vulkanisationszeiten zu verkürzen.

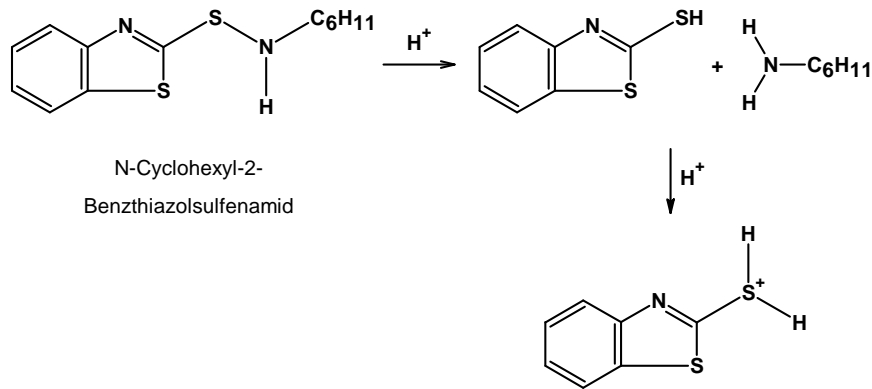


Abb. 4.10: Reaktionen von CBS in saurem Medium

Der Verlauf der Vernetzungsreaktion wird mit Hilfe einer sogenannten Vulkameterkurve verfolgt (Abb. 4.11). Als Reaktionsvariable wird das Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Temperatur gemessen.

Auf Grund der Ausbildung des Zink-Komplexes und der Aktivierung des Schwefels startet die Vernetzungsreaktion bei Schwefel/Beschleuniger-Systemen mit Verzögerung. Der dafür benötigte Zeitraum wird als Inkubationszeit  $t_{\text{ink}}$  bezeichnet. Das minimale Drehmoment  $D_{\text{min}}$  setzt sich zusammen aus dem Beitrag der Kautschukmatrix und den Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen. Die Differenz zum maximalen Drehmoment  $D_{\text{max}}$  zeigt den Beitrag der im Verlauf der Vernetzung entstehenden Netzknoten an.

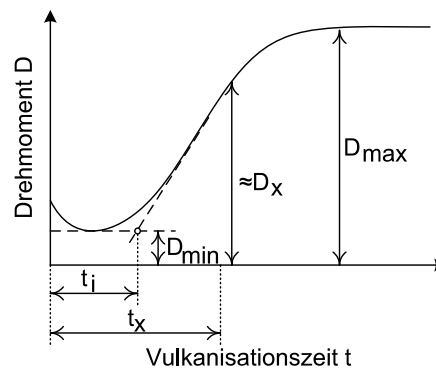


Abb. 4.11: Vulkameterkurve

Die Deformationseigenschaften werden durch die Vernetzung wesentlich beeinflusst (Abb. 4.4). Vernetzungsdichte und die chemische Struktur der Vernetzungsstellen sind hier besonders entscheidend (Tab. 4.2). Mit zunehmender Vernetzungsdichte nehmen Härte und Elastizität zu, während Reißdehnung und bleibende Verformung abnehmen [72]. Die chemische Struktur der Vernetzung bestimmt neben der thermischen und oxidativen Stabilität der Elastomere auch deren chemische Beständigkeit und das dynamische Verhalten.

Tab. 4.2: Einfluss der Vernetzungsdichte [52]

<u>Starke Abhängigkeit</u>	<u>Geringe Abhängigkeit</u>
Härte	Gasdurchlässigkeit
Spannungs-Verformungsverhalten	Abriebwiderstand
Weiterreißwiderstand	Kälteverhalten
dyn. Eigenschaften (Hysterese)	thermische Stabilität
dyn. Ermüdung	Witterungsbeständigkeit
bleibende Verformung	chemische Beständigkeit
Quellung	elektrische Leitfähigkeit

## 5 Nanokomposite

Die Bezeichnung *Komposite* steht im Allgemeinen für Verbundwerkstoffe aus einer kontinuierlichen Phase, der Matrix, in die Festkörperteilchen mit diskreten Abmessungen, die Füllstoffe, eingebracht werden. Die, durch die Zugabe von Festkörperteilchen, erreichten Eigenschaftsverbesserung der Komposite in Bezug auf die Härte, die Elastizität und die Festigkeit, wird allgemein als *Verstärkung* bezeichnet. Um Materialien mit signifikant verbesserten Materialeigenschaften zu erhalten, muss der Abstand zwischen den Festkörperteilchen zwischen 0,01 und 1 mm liegen, wobei die Dimensionen der Festkörperteilchen an sich im Bereich von nm bis mm variieren können [81].

Im Bereich der Verbundwerkstoffe oder Komposite gibt es eine ganze Reihe an Werkstoffkombinationen für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt im Bereich der Polymerkomposite, insbesondere im Bereich der elastomeren Matrices. Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Metalle und Keramiken als Matrix im Bereich der Hochtemperaturanwendungen und Zement im Bereich der Bauindustrie zu erwähnen.

Als Füllstoffe werden, in Abhängigkeit von der Matrix, sehr unterschiedliche Rohstoffe eingesetzt, deren Konzentration selten über einem Volumenbruch von 0,5 liegt. Im Bereich der Polymerkomposite findet man eine ganze Reihe unterschiedlichster Füllstoffe, die sich in Morphologie und/oder chemischem Charakter unterscheiden. Angefangen bei den wichtigsten Füllstoffen der Kautschukindustrie wie Ruß und Kieselsäuren über Hochleistungsfasern (Aramid, Carbon Nanotubes oder Glasfasern) bis hin zu natürlichen Fasern und Schichtsilikaten. Einer der bekanntesten Verbundwerkstoffe im Bereich der Polymerkomposite sind glasfaserverstärkte Kunststoffe (GFK) z.B. auf Basis von Epoxidharzen [81].

Werden Füllstoffe mit nanoskaligen Dimensionen eingesetzt, bezeichnet man die Materialien als Nanokomposite. Mit dem Einsatz von nanoskaligen Füllstoffen ist immer die Erwartung verbunden, dass durch die höhere spezifische Oberfläche eine bessere Wechselwirkung der Füllstoffe mit der Matrix erreicht wird, und somit bereits kleine Anteile Füllstoff eine hohe verstärkende Wirkung auf das Material zeigen [82].

Durch die vergrößerte spezifische Oberfläche weisen die Füllstoffe eine höhere Anzahl an Kontaktstellen auf, die potentiell mit der Matrix interagieren können. Ein signifikant verstärkender Effekt wird aber nur erreicht, wenn die aktiven Kontaktstellen für die Matrix zugänglich sind und eine Affinität zwischen Matrix und Füllstoffoberfläche gegeben ist. Im Fall eines polaren Füllstoffes in einer unpolaren Matrix kann auch eine große spezifische Oberfläche mit vielen zugänglichen aktiven Zentren keinen Effekt erzielen, der über die hydrodynamische Verstärkung hinausgeht.

## 5.1 Nanopartikel

Per Definition sind Nanopartikel Teilchen mit Korndurchmessern kleiner 100 nm. Hierbei unterscheidet man drei Arten (Abb. 5.1).

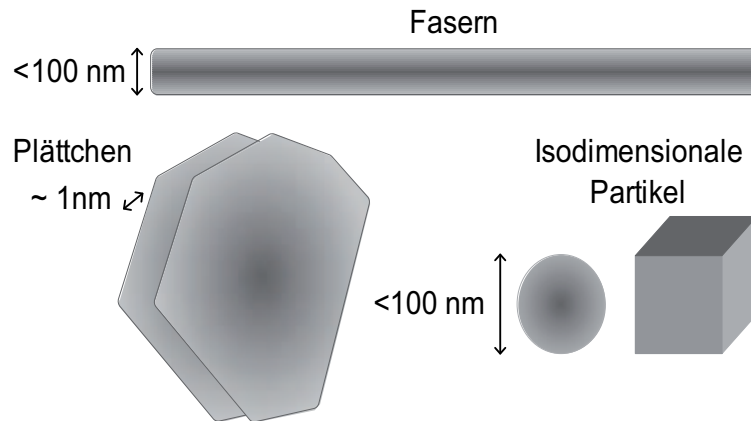


Abb. 5.1: Morphologie der Nanofüllstoffe

Zum Einen isodimensionale Nanopartikel, deren Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen im Nanometer-Bereich liegt. Zum Anderen Materialien deren Ausdehnungen in zwei Raumrichtungen bzw. nur in einer Raumrichtung im nanoskaligen Bereich liegen. Zu den isodimensionalen Nanopartikeln gehören beispielsweise sphärische Kieselsäure-Partikel. Die Ausdehnung von Carbon Nanotubes und Cellulosefasern befindet sich in zwei Raumrichtungen im Nanometerbereich, während Schichtsilikate nur in einer Raumrichtung nanoskalig sind. Sphärische Nanopartikel wie Kieselsäure und Ruße zeigen auf Grund von hohen interpartikulären Wechselwirkungen eine hohe Tendenz zur Agglomeration, die zur Clusterbildung und letztendlich in der Polymermatrix zur Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes führt.

## 5.2 Polymere Nanokomposite

Die Polymermatrices werden in zwei Gruppen unterteilt: die Thermoplaste und die Elastomere. Im Bereich der Thermoplaste findet man einen Forschungsschwerpunkt bei den polymeren Nanokompositen mit Schichtsilikaten [20, 56, 83, 84] bzw. Carbon Nanotubes als Füllstoffe [85, 86]. Naturfasern auf Cellulosebasis kommen überwiegend in Form von Lang- bzw. Kurzfasern in Thermoplastmatrices zur Anwendung [7, 34, 87–93]. Der Einsatz von Schichtsilikaten zur Verstärkung von thermoplastischen Polymerwerkstoffen begann Anfang der 1980er Jahre in Japan [59] bei Toyota und legte damit den Grundstein für die Forschung im Bereich polymerer Nanokomposite.

Nanokomposite im Bereich der Elastomere sind ruß- bzw. kieseläuregefüllte Materialien. Neben der Forschung im Bereich der natürlichen Fasern, sowohl als Kurzfasern [11–15, 87, 94–96] als auch in Form von Nanofasern, [16, 29, 30, 97, 98] sind die Schichtsilikate [19, 21, 22, 24, 57, 58, 60, 61, 99–108] und die Carbon Nanotubes [109–111] in den letzten Jahren immer stärker in den Fokus der wissenschaftlichen Arbeiten gerückt.

Durch die Verstärkung der Polymermatrices mit Nanopartikeln kommt es bereits bei geringen Füllgraden zu einer drastischen Änderung in den Materialeigenschaften [59]. Ein Vorteil gegenüber nicht nanoskaligen Füllstoffen sind vor allem die niedrigere Perkolationschwelle der Nanopartikel, sowie im Fall der Fasern und der Silikatpartikel die Anisotropie der Füllstoffe [102]. Untersuchungen zum Permeationsverhalten sowohl von schichtsilikathaltigen als auch cellulosehaltigen Materialien sind in der Literatur dokumentiert [16, 29, 57, 58]. Es wurde sowohl die Gas- als auch die Lösungsmittelpermeation untersucht. Beides wird durch die schichtförmige Struktur der Silikatplättchen und das hohe Aspektverhältnis sowohl der Fasern als auch der Schichtsilikate verringert. Dies lässt sich im Falle der Schichtsilikate auf das hohe Verhältnis von spezifischer Oberfläche zu Volumen zurückführen. Verbesserungen werden vor allem im Bereich Hitze- und Brandbeständigkeit, bei den optischen und mechanischen Eigenschaften sowie bei der Permeabilität erreicht. Nanotubes werden zur Herstellung von Kompositen aus Epoxidharzen und Kohlenstofffasern verwendet, um die elektrische und thermische Leitfähigkeit zu verbessern [59].

### 5.3 Herstellung polymerer Nanokomposite

Die Herstellung von Polymer-Nanokompositen erfolgt über drei verschiedene Wege, ausgehend von einer Polymerschmelze, -lösung oder einem Polymerlatex.

Nur die Einarbeitung der Füllstoffe in eine Polymerschmelze ist vom technischen Standpunkt her sinnvoll, da die Handhabung großer Lösungsmittel- bzw. Wassermengen bei der Verarbeitung von Polymerlösungen oder Latices nicht rentabel ist. Die Verarbeitung von Polymerschmelzen ist sowohl im Bereich der Thermoplaste als auch der Kautschuke Stand der Technik. Die Inkorporation über Polymerlösungen bzw. Latices findet man nur im akademischen Bereich.

Kautschuk-Mischungen mit Rußen und Kieselsäuren werden nach den kautschuktechnologischen Standardverfahren (Innenmischer, Walze, Extruder) hergestellt. Als Beispiel soll hier die Inkorporation und die Dispersion von Ruß in die Kautschukmatrix angeführt werden. Durch die Scherkräfte beim Mischen werden die Füllstoffagglomerate nach und nach aufgebrochen und abgebaut und die dabei entstehenden Aggregate in der Matrix dispergiert (Abb. 5.2).

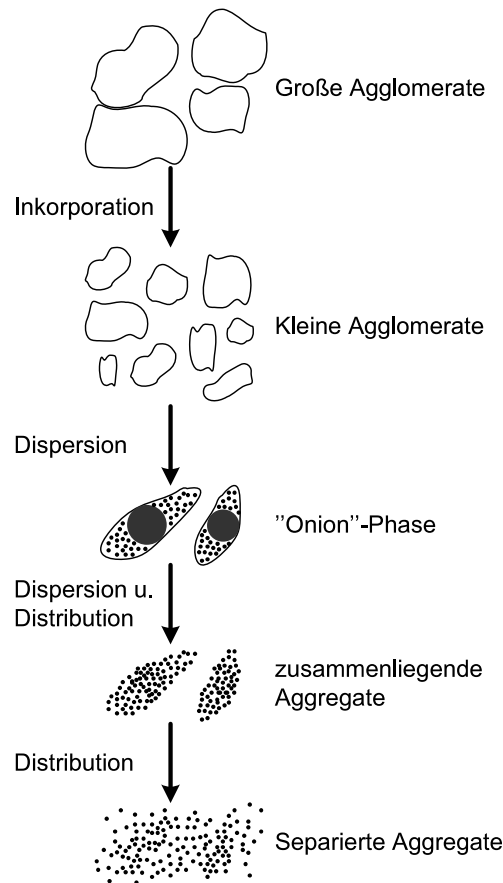


Abb. 5.2: Abbau der Rußagglomerate während des Mischprozesses [52]

Die Faserdimensionen technischer Cellulosefasern liegen im  $\mu\text{m}$ -Bereich, so dass über die traditionellen kautschuktechnologischen Mischungsmethoden keine elastomeren Cellulose-Nanokomposite zugänglich sind. Die Methode der Co-Koagulation von Kautschuklatices mit wässriger Cellulosexanthogenat-Lösung ermöglicht sowohl einen Zugang zu nanoskaligen Fasern [30, 97, 98], die ansonsten nur aus Bakterien gewonnen werden können, als auch eine optimale Dispersion über die *in-situ*-Bildung der Fasern in der Matrix.

Im Bereich der schichtsilikathaltigen elastomeren Nanokomposite findet die Schmelzinterkalation durch Verarbeitung im Innenmischer oder der Walze Anwendung [102], auch wenn durch Lösungs-Interkalation eine effektivere Aufweitung des Schichtabstandes erreicht werden kann [24]. Beide Methoden sind bis jetzt nur von rein akademischem Interesse, da ohne Modifizierung zur Aufweitung der Zwischenschichten keine gute Verteilung in der Kautschukmatrix erreicht werden kann.



Die Co-Koagulation von Kautschuklatices mit Schichtsilikat-Suspensionen ist bisher wenig untersucht [22], bietet aber auf Grund der Quellfähigkeit der Schichtsilikate, besonders im Bereich der unmodifizierten Schichtsilikate, vielfältige Perspektiven.

Im Falle von unpolaren Latices wird die Interkalation von Polymerketten durch eine übermäßig starke Wassereinlagerung in den Zwischenschichten zurückgedrängt. Die so exfoliierten Schichten bilden dann eine skelettartige Struktur an den Mizeloberflächen der Polymermizellen. Den gleichen Effekt beobachtet man auch bei vorvulkanisierten Latices [24].



## 6 Eigenschaften polymerer Nanocomposite

Das Eigenschaftsbild polymerer Nanocomposite wird vor allem durch die Interaktion der Polymermatrix mit der Oberfläche der Nanopartikel bestimmt. Das Ausmaß dieser Interaktion kann sowohl über die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften der Komposite, das Verhalten gegenüber Flüssigkeiten wie Lösungsmitteln oder Ölen, als auch über die mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden.

Die Verbesserung des Eigenschaftsbildes z.B. der Festigkeitswerte auf Grund der Matrix-Füllstoff-Wechselwirkung wird als Verstärkung bezeichnet. Die verstärkende Wirkung der Füllstoffe ist abhängig von Partikelgröße und spezifischer Oberfläche. Im Fall der verstärkenden Füllstoffe liegen die Partikelgrößen im Bereich von  $1\ \mu\text{m}$  bis  $20\ \text{nm}$ . Die dazugehörigen spezifischen Oberflächen liegen zwischen  $6\ \text{m}^2/\text{cm}^3$  und  $400\ \text{m}^2/\text{cm}^3$  [52]. Oberhalb einer kritischen Partikelgröße tritt keine Verstärkung mehr auf, hier liegt der Übergang zu den nicht-verstärkenden Füllstoffen.

Der verstärkende Effekt der unterschiedlichen Füllstofftypen beruht in erster Linie auf der Wechselwirkung ihrer Oberfläche mit der umgebenden Polymermatrix und somit auf der Füllstoffmorphologie. Entscheidende Kenndaten sind die Partikelform und -größe sowie die spezifische Oberfläche und deren Polarität. Man unterscheidet drei Typen von Füllstoffen. Zum einen die partikulären Füllstoffe, zu denen Ruße und Kieselsäuren zählen, zum anderen die faser- bzw. plättchenförmigen Füllstoffe (Abb. 5.1). Von diesen drei Typen sind die partikulären Füllstoffe und ihr Einfluss auf die Polymermatrix am intensivsten untersucht worden.

### 6.1 Hydrodynamische Verstärkung

Der Begriff *hydrodynamische Verstärkung* steht für die Veränderung der Viskosität bzw. Elastizität eines Materials durch Zugabe eines Füllstoffes. Die hydrodynamischen Verstärkungseffekte von kolloidalen partikulären Füllstoffen, die weder miteinander noch mit der Matrix interagieren, lassen sich mit den nachfolgenden Formeln mathematisch beschreiben [112].

Für den Bereich kleiner bis mittlerer Füllgrade kann, ausgehend von der Viskositäts-Gleichung nach Einstein (Gl. 6.1), der Young Modul  $E$  im Bereich kleiner Dehnung nach Smallwood (Gl. 6.2) berechnet werden.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (6.1)$$

$$E = E_0(1 + 2,5\phi) \quad (6.2)$$

Wobei  $\phi$  den Volumenbruch des Füllstoffes und  $\eta_0$  und  $E_0$  die Viskosität bzw. den Young Modul des ungefüllten Materials darstellen. Einstein und Smallwood gehen in ihren Ansätzen von idealen sphärischen Partikeln aus, die keinerlei interpartikuläre Wechselwirkungen, sondern nur Wechselwirkungen mit der Matrix aufweisen.

Zieht man dagegen interpartikuläre Wechselwirkungen in Betracht, erhält man die Guth-Gold-Gleichung (Gl. 6.3).

$$E = E_0(1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (6.3)$$

Die Erweiterung der Guth-Gold-Gleichung berücksichtigt die Form der Füllstoffpartikel durch Einführung eines empirischen Formfaktors  $f$  (Gl. 6.4).

$$E = E_0 + (0,67f\phi + 1,62f^2\phi^2) \quad (6.4)$$

Der Formfaktor entspricht für stäbchenförmige Partikel dem Verhältnis von Länge zu Breite [113]. Im Bereich kleiner Deformationen und geringer Füllstoffvolumenbrüche bis 0,3 stimmt der, mit dieser Beziehung (Gl. 6.4) berechnete Modul, gut mit den experimentellen Daten überein.

Da sich die elektronenmikroskopisch bestimmten Formfaktoren für Ruße nicht mit den errechneten Werten korrelieren ließen, führte Medalia den effektiven Füllstoffvolumenbruch  $\phi_{eff}$  ein (Gl. 6.5) [68, 114].

$$E = E_0 + (1 + 2,5\phi_{eff} + 14,1\phi_{eff}^2) \quad (6.5)$$

Dieser erfasst auch den Beitrag des Kautschukanteils, der von den Füllstoffpartikeln umschlossen wird (*Occluded Rubber*) [68]. Der effektive Füllstoffvolumenbruch wird eingeführt, da der eingeschlossene Kautschuk der elastischen Phase nicht mehr zur Verfügung steht, wodurch der effektive Volumenbruch bei einer guten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung erhöht wird, da die Beweglichkeit der immobilisierten Kautschukschicht an der Füllstoffoberfläche eingeschränkt ist. Daraus ergibt sich neben der Abhängigkeit des effektiven Volumenbruchs von der Oberflächenaktivität des Füllstoffes auch eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Deformation [115].

## 6.2 Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten

Der sogenannte Payne-Effekt (Abb. 6.1) zeigt sich bei der Analyse der dynamisch-mechanischen Eigenschaften, wenn das Material einer periodischen, sinusförmigen Deformation ausgesetzt wird. Die Antwort des Systems wird in Form einer Kraft aufgezeichnet.

Die Steigung dieser Kraft-Deformations-Kurve entspricht dem Elastizitätsmodul  $G'$  des Materials (Abb. 6.2).

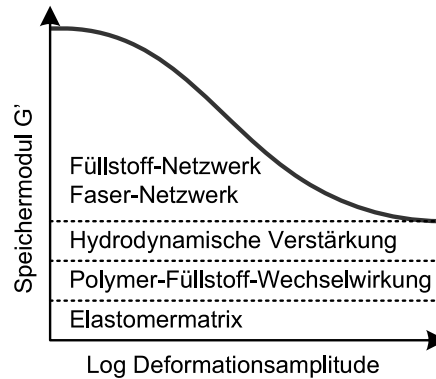


Abb. 6.1: Payne Effekt [116]

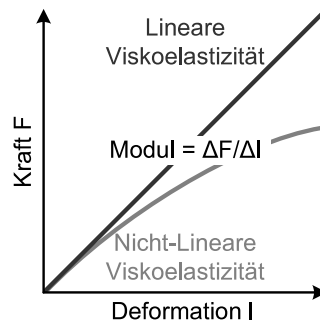


Abb. 6.2: Viskoelastisches Verhalten

Im Falle von elastomeren Werkstoffen beobachtet man ein nicht-lineares Verhalten, d.h., der Modul weist eine Deformationsabhängigkeit auf [4]. Dieser Effekt tritt bei gefüllten Systemen oberhalb der sogenannten Perkolationschwelle auf, die den Punkt markiert, an dem ein Wechsel des Verstärkungsmechanismus erfolgt. Bis zur Perkolationschwelle beruht die Verstärkung auf hydrodynamischen Effekten und der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung. Ab einem bestimmten Füllstoffgehalt wird auf Grund der geringen Entfernung der Partikel, die über van-der-Waals-Kräfte in Wechselwirkung treten können, ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk aufgebaut [117]. Oberhalb der Perkolationschwelle zeigt der Modul eine Potenzabhängigkeit vom Füllstoffvolumenbruch [118] (Gl. 6.6).

$$G'_0 \sim \phi^{3,5} \quad (6.6)$$

Der Exponent 3,5 resultiert aus der fraktalen Struktur der Füllstoffcluster. Er ist theoretisch ermittelt und experimentell bestätigt worden [118]. Mit steigender Deformation sinkt der Speichermodul von einem hohen Plateauwert  $G'_0$  auf einen Grenz-

wert  $G'_\infty$  ab. Die Differenz  $G'_0 - G'_\infty$  wird als Beitrag des Füllstoffnetzwerkes zur Verstärkung angesehen. Außerdem durchläuft der Verlustmodul  $G''$  ein Maximum an der Stelle, an der  $G'$  einen Wendepunkt aufweist. Dieser deformationsabhängige Effekt beruht auf der Zerstörung des dreidimensionalen Füllstoffnetzwerkes. Bei kleinen Deformationsamplituden wird der Modul hauptsächlich von den interpartikulären Wechselwirkungen bestimmt, während bei sehr großen Deformationen nur noch die hydrodynamische Verstärkung zum Tragen kommt. Bei konstanter kleiner Deformationsamplitude ist der Modul von der Dispersion, Struktur bzw. Oberfläche des Füllstoffes sowie von der Temperatur abhängig [117, 119, 120]. Da die Effizienz und somit die Höhe des Payne-Effektes von der interpartikulären Wechselwirkung der Füllstoffe bestimmt wird, ist sie zur Beurteilung der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung von besonderem Interesse.

Die hier beschriebenen Effekte werden sowohl an unvernetzten Materialien als auch an Vulkanisaten beobachtet. Der Speichermodul  $G'$  liefert dabei ein Maß für den elastisch gespeicherten Anteil der in das System eingebrachten Energie, während der Verlustmodul  $G''$  den Anteil der unwiederbringlich dissipierten Energie wiedergibt. Die dissipierte Energie wird meist in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben.  $\tan \delta$  wird als Verlustfaktor bezeichnet und gibt das Verhältnis von Verlustmodul zu Speichermodul an (Gl. 6.7).

$$\tan \delta = G''/G' \quad (6.7)$$

### 6.3 Quellungsverhalten

Über eine molekulare Wechselwirkung der Füllstoffoberfläche mit den Polymerketten werden Phasengrenzflächen ausgebildet, die sich durch eigene physikalische Eigenschaften, Dichte, spezifische Wärme, Modul etc. auszeichnen. Mit Zunahme der Intensität der Wechselwirkungen und der Polymer/Füllstoff-Kontaktfläche nimmt der Volumenanteil der Phasengrenzfläche zu. Über das Ausmaß der erreichten Grenzfläche liefert das Quellverhalten von gefüllten Elastomeren eine wertvolle Information. Durch die Physisorption oder auch die chemische Anbindung der Polymerketten wird das Quellvermögen der Phasengrenzschicht vermindert. Dieser Effekt tritt umso deutlicher in Erscheinung, je stärker die Affinität zwischen Polymer und Füllstoff ist [15, 121, 122].

Mathematisch lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe zweier Ansätze erfassen. Die Lorenz-Parks-Gleichung (Gl. 6.8) bezieht sich auf das Verhältnis der Gleichgewichtsquellgrade des gefüllten und des ungefüllten Materials.

$$Q_f/Q_0 = a \cdot e^{-z} + b \quad (6.8)$$

$$Q = (m_1 - m_2)/m_2 \quad (6.9)$$

$m_1$  = Masse gequollenen Probe

$m_2$  = Masse ungequollene Probe

$z = m_{\text{Füllstoff}}/m_{\text{Polymer}}$

Mit steigender Wechselwirkungsintensität sinkt dieses Verhältnis. Der Quellgrad wird über die Massen der Proben im gequollenen und ungequollenen Zustand nach (Gl. 6.9) berechnet.  $z$  steht in der Gleichung für das Gewicht des Füllstoffes pro Gewichtseinheit Kautschuk, während  $a$  und  $b$  Konstanten mit den Werten  $a=0,7$  und  $b=0,33$  sind [123].

Die Kraus-Gleichung bezieht sich auf die Volumenbrüche des Polymers im gefüllten bzw. ungefüllten Material (Gl. 6.10), um einen Ausdruck für das verminderte Quellvermögen der Polymermatrix in Gegenwart eines Füllstoffes auszudrücken [121, 122].

$$V_{r0}/V_{rf} = 1 - m \left[ \frac{\phi}{(1 - \phi)} \right] \quad (6.10)$$

$V_{r0}$  = Volumenbruch Polymer im ungefüllten Vulkanisat

$V_{rf}$  = Volumenbruch Polymer im gefüllten Vulkanisat

$\phi$  = Volumenbruch Füllstoff

$m$  = Wechselwirkungsparameter Polymer-Füllstoff

mit

$$V_r = \left[ \frac{(D - fT) \cdot \rho_P^{-1}}{(D - fT) \cdot \rho_P^{-1} + A_0 \cdot \rho_L^{-1}} \right] \quad (6.11)$$

D = Masse gequollene Probe

f = Volumenbruch Füllstoff

T = Masse ungequollene Probe

$\rho_P$  = Dichte Polymer

$\rho_L$  = Dichte Lösungsmittel

$A_0$  = Masse aufgenommenes Lösungsmittel

Besteht keine Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff, so ist  $m = 0$  und die Polymerphase erreicht in der gefüllten Mischung den selben Quellgrad wie in der ungefüllten Mischung. Jede adsorptive Wechselwirkung mit dem Füllstoff hat zur Konsequenz, dass die Polymerphase einen geringeren Quellgrad aufweist.

## 6.4 Bound Rubber

Während des Mischprozesses wird ein Teil des Polymers an der Oberfläche der Füllstoffpartikel adsorbiert, der auch durch Extraktion mit einem passenden Lösungsmittel nicht mehr desorbiert werden kann (Abb. 6.3). Dieser Anteil wird als *bound rubber* bezeichnet [124].

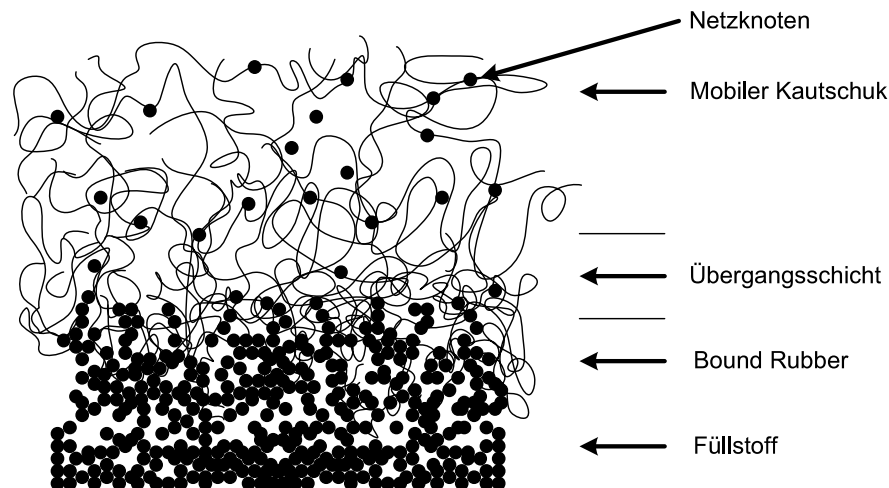


Abb. 6.3: Bound Rubber



Der Anteil des *bound rubber* ist ein Maß für die Wechselwirkungsintensität zwischen Polymer und Füllstoff [28]. Je stärker die Interaktion von Füllstoff und Matrix, desto höher der Anteil des *bound rubber*.

Die Adsorption der Polymerketten erfolgt sowohl physikalisch als auch chemisch. Die Physisorption wird über die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Füllstoffoberfläche und Polymer beeinflusst. Eine chemische Anbindung einzelner Kettensegmente des Polymers erfolgt, wenn funktionelle Gruppen an der Füllstoffoberfläche mit dem Polymer reagieren und so eine kovalente Bindung zwischen Füllstoff und Matrix entsteht [125].

Durch die Adsorption an der Füllstoffoberfläche wird die Beweglichkeit der Polymerketten eingeschränkt, so dass der adsorbierte Anteil in einen glasartigen Zustand übergeht. Die Kontaktpunkte der Kettensegmente mit der Füllstoffoberfläche wirken wie Netzknoten in einem Vulkanisat, was zu einer deutlich veränderten Löslichkeit des adsorbierten Polymers im Vergleich zur übrigen Matrix führt.

In Gegenwart von Lösungsmitteln quillt die adsorbierte Polymerschicht. Es kommt zur Gelbildung, aber nicht zur Lösung oder Desorption des Polymers [28].

Der Anteil des adsorbierten/immobilisierten Polymers ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Er steigt bei Erhöhung des Füllstoffvolumenbruchs, der spezifischen Oberfläche des Füllstoffes sowie der Misch- und Lagerzeit. Aber auch die chemische Natur des Füllstoffes sowie des Kautschukes beeinflussen den Gehalt des *bound rubber* [126, 127].

## 6.5 Mechanische Eigenschaften

Unter dem Oberbegriff mechanische Eigenschaften wird das Verhalten der Vulkanisate unter verschiedenen Belastungen zusammengefasst. Dazu gehören Härte, Abriebverhalten, Setzverhalten bei verschiedenen Temperaturen sowie das Verhalten bei konstanter Deformation in eine Raumrichtung im Zug-Dehnungsexperiment oder bei periodischer Belastung in Torsion oder unter Scherung im dynamisch-mechanischen Experiment.

### 6.5.1 Periodische Deformation

Im dynamischen Experiment wird das Material durch periodisch auftretende Belastung deformiert. Das sinusförmig belastete System gibt die Antwort darauf in Form einer phasenverschobenen Spannung.

Um die Temperaturabhängigkeit der Materialeigenschaften unter dynamischer Belastung zu untersuchen, werden Anregungsfrequenz und Deformationsamplitude konstant gehalten. Dabei gilt: Je größer die Probe, desto kleiner muss der Temperaturgradient gewählt werden, da es sonst zu Messfehlern auf Grund von inhomogener Temperaturverteilung im Probekörper kommt.

Bei frequenzabhängigen Untersuchungen werden dagegen Temperatur und Deformationsamplitude konstant gehalten. Werden diese Frequenzdurchläufe bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen, ist es auf Grund des Boltzmannschen Superpositionsprinzips möglich, sogenannte Masterkurven zu erstellen, um damit das Frequenzspektrum zu erweitern.

Grundlegende Bedingung für die Erstellung von Masterkurven ist, dass im untersuchten Bereich keine Schmelz- bzw. Kristallisationsvorgänge auftreten und alle Relaxationsprozesse die gleiche Frequenz- und Temperaturabhängigkeit zeigen. Als Referenztemperatur für die Verschiebung auf der Frequenzachse wird dabei Raumtemperatur verwendet. Bei niedrigeren Temperaturen wird das Frequenzspektrum zu höheren Frequenzen erweitert, bei höheren Temperaturen dementsprechend zu niedrigeren Frequenzen. Zum Verständnis der Experimente werden verschiedene Modelle herangezogen. Zum einen die phänomenologischen Modelle nach Maxwell bzw. Kelvin-Voigt und zum anderen ein Relaxationsmodell bezogen auf molekulare Platzwechselvorgänge.

### 6.5.1.1 Maxwell-Modell

Das phänomenologische Modell nach Maxwell beschreibt anschaulich den Schermodul  $G^*$  und gilt streng genommen nur im linearen Bereich. Der komplexe Modul setzt sich nach folgender Formel aus dem Speicher- und dem Verlustmodul zusammen (Gl. 6.12).

$$G^* = G' + iG'' \quad (6.12)$$

Als Ansatz wird eine in Reihe geschaltete Kombination aus Feder und Dämpfer zu Grunde gelegt (Abb. 6.4).

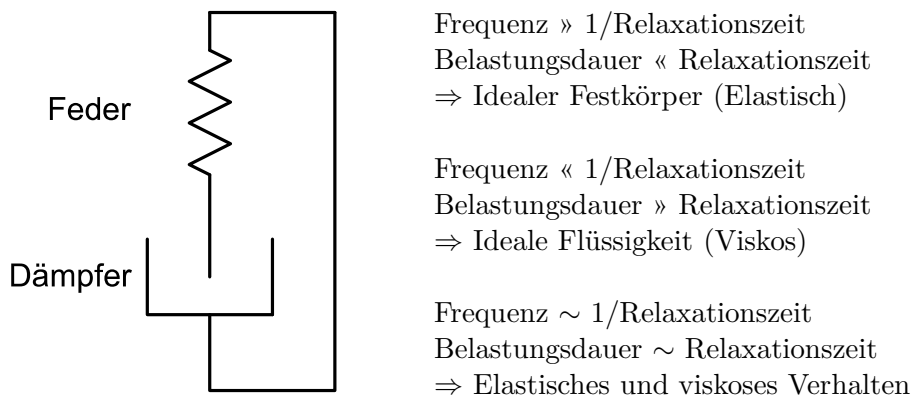


Abb. 6.4: Maxwell-Modell

Im Bereich hoher Anregungsfrequenzen und kurzer Belastung dominiert die Feder als elastisches Element, d.h. die elastischen Eigenschaften des Materials überwiegen und zeigen im Idealfall das Eigenschaftsspektrum eines idealen Festkörpers.

Bei niedrigen Frequenzen und langer Belastung dominieren die dämpfenden Eigenschaften, und das Material verhält sich wie eine ideale Flüssigkeit.

Entspricht die Anregungsfrequenz der reziproken Relaxationszeit bzw. die Belastungsdauer der Relaxationszeit, zeigt das Material sowohl elastisches als auch viskoses Verhalten.

### 6.5.1.2 Kelvin-Voigt-Modell

Das Kelvin-Voigt-Modell gehört ebenfalls zu den phänomenologischen Modellen. Es beschreibt anschaulich die Komplianz  $J$  und basiert auf einer Parallelschaltung von Feder und Dämpfer (Abb. 6.5).



Abb. 6.5: Kelvin-Voigt-Modell

Hier gilt bei niedriger Frequenzen und langer Belastung, dass das Material sich wie ein idealer Festkörper verhält, also die elastischen Eigenschaften des Federelementes überwiegen.

Dagegen verhält es sich bei hohen Frequenzen und kurzer Belastung wie eine ideale Flüssigkeit, d.h. die viskosen Eigenschaften des Dämpfungselementes überwiegen. Zur Beschreibung des gesamten Frequenzbereiches werden in beiden Modellen, Maxwell und Kelvin-Voigt, mehrere Elemente gekoppelt.

### 6.5.1.3 Relaxationsmodell

Das Relaxationsmodell betrachtet Relaxationsvorgänge auf der molekularen Ebene und ist eng gekoppelt mit dem molekularen/mechanistischen Bild des Glasübergangs (Kap. 4.3).

Relaxation ist hier ein thermisch aktivierter Platzwechsellvorgang von Molekülen bzw. Molekülsegmenten. Der Platzwechsel erfolgt zwischen zwei Gleichgewichtszuständen, die durch eine Energiebarriere getrennt sind. Bei Belastung des Materials werden diese ungleichmäßig besetzt, was zu einer Erhöhung der Komplianz  $J^*$  führt und eine makroskopische Deformation zur Folge hat.

Erreicht das System nach der Belastung wieder den Gleichgewichtszustand, ist die gesamte Arbeit im System gespeichert worden. Es liegt also ein komplett elastisches Material vor.

Ist die Relaxation dagegen unvollständig und das Material befindet sich nach Ende der Belastung nicht mehr im Gleichgewicht, wird nur ein Teil gespeichert. Der Rest der eingetragenen Energie wird in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Man spricht hier von Energiedissipation.

#### 6.5.1.4 Temperaturabhängigkeit

Über die absoluten Werte der Maxima des Verlustfaktors  $\tan \delta$ , definiert als Quotient aus Verlust- und Speichermodul (Gl. 6.7), erhält man Aufschluss über das Dämpfungsverhalten der Materialien. Mit steigendem Füllstoffgehalt wird mehr eingetragene Energie in Form von Wärme dissipiert, so dass der Verlustmodul  $G''$  steigt. Gleichzeitig nimmt auch die elastisch gespeicherte Energie zu, da weniger in Bewegung umgesetzt wird. Da der Speichermodul  $G'$  stärker ansteigt als der Verlustmodul  $G''$ , sinkt als Folge der Wert für  $\tan \delta$ . Mit sinkendem  $\tan \delta$ -Maximum nimmt also das Dämpfungsvermögen der Materialien zu.

Anhand der Stärke des Abfalls der  $\tan \delta$ -Maxima sind Rückschlüsse auf die Qualität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung möglich. Je stärker die Wechselwirkungen, desto größer ist der Anteil des immobilisierten Kautschuks, der eine glasartige Schicht an der Füllstoffoberfläche bildet, die energieelastische Eigenschaften aufweist.

Aus der Lage der  $\tan \delta$ -Maxima bei konstanter Frequenz und Amplitude kann die Glasübergangstemperatur  $T_g$  ermittelt werden. Allerdings befindet sich das Material weder unterhalb noch oberhalb von  $T_g$  im Gleichgewicht, so dass die experimentelle Bestimmung auch von kinetischen Einflüssen wie der Abkühlrate und der Versuchsanordnung abhängig ist. Direkt vergleichbar sind also nur Daten, die mit der gleichen Messmethode ermittelt werden. Anderenfalls sind nur die Tendenzen vergleichbar. Je beweglicher die Polymerketten sind, desto niedriger liegt der Übergang von flüssiger Schmelze (entropieelastisch) zum amorphen glasartigen Zustand (energieelastisch).

### 6.5.2 Lineare Deformation

Im Zug-Dehnungsexperimentes wird die Probe entlang einer Richtung gedehnt. Diese uniaxiale Dehnung, kann durch eine lineare Deformationsmechanik beschrieben werden. Das Verhalten von Vulkanisaten unter Belastung teilt sich dabei in lineares und nicht-lineares viskoelastisches Verhalten. Im Deformationsbereich von 0,1 bis 0,5 % ergibt sich dem Hook'schen Gesetz folgend ein linearer Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung [128] (Gl. 6.13). Der Proportionalitätsfaktor in diesem rein elastischen Bereich wird als Young-Modul bzw. allgemein als Elastizitätsmodul  $E$  bezeichnet. Je höher der Young-Modul, desto steifer bzw. unflexibler wird das Material.

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (6.13)$$

$\sigma$  = Spannung

$\epsilon$  = Dehnung

Bei Deformationen über 0,5 % zeigen elastomere Werkstoffe ein nicht-lineares Verhalten (Abb. 6.6). Im unteren Dehnungsbereich wird die Elastizität des Materials durch die Kautschukmatrix und deren Wechselwirkung mit dem Füllstoff dominiert. Mit zunehmender Dehnung kommt der Einfluss des Füllstoffnetzwerkes, hervorgerufen durch die interpartikulären Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen, zum Tragen.

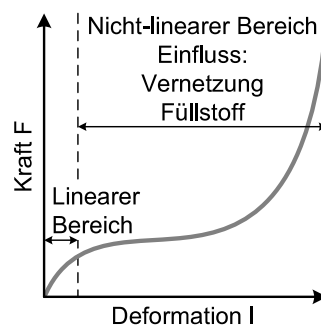


Abb. 6.6: Schematischer Verlauf Zug-Dehnungs-Kurve

Überschreitet die, in das System eingebrachte, Energie alle diese Wechselwirkungen, kommt es zum Zerreißen des Materials. Diese Energie, die sogenannte Bruchenergie, kann aus der Auftragung von Spannung  $\sigma$  über der relativen Längenänderung  $\Delta l/l_0$  als Integral berechnet werden. Je stabiler das Material, desto höher diese aufgenommene Energie.

## 7 Darstellung der Nanocomposite

Beim Verfahren der sogenannten *Co-Koagulation* wird ausgenutzt, dass zwei miteinander im wässrigen Medium mischbare Komponenten durch Senkung des pH-Wertes bzw. durch Lösungsmittelzugabe ausgefällt bzw. koaguliert werden können. Für die Herstellung der Cellulose-Elastomer-Komposite wird Cellulosexanthogenat-Lösung (Viskose) mit alkalisch stabilisierten Kautschuklatices gemischt. Beide Komponenten sind im alkalischen Bereich stabil und können durch Säurezugabe ausgefällt werden. Für die Schichtsilikat-Elastomer-Komposite werden Latex-Silikat-Suspensionen mit stark gequollenem Schichtsilikat verwendet, die durch Zugabe von Ethanol destabilisiert werden. Das Verfahren ist allgemein auf alle alkalisch stabilisierten Kautschuklatices anwendbar und soll hier am Beispiel von NBR-Latex vorgestellt und diskutiert werden.

Als Alternative zu traditionellen mechanischen Einarbeitungsverfahren von synthetischen und natürlichen Kurzfasern führt die *in-situ*-Regenerierung der Cellulosefasern in der koagulierenden Kautschukmatrix zu Kautschuk/Nanofaser-Batches. Die anfänglich verwendete statische Prozessführung [25, 26] führt, auf Grund der fehlenden Dehnströmung, nicht zu gut in der Matrix dispergierten Nanofasern, sondern zu partikulären Cellulosepartikeln oder Faserklumpen.

Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Überwindung dieser Nachteile mit Hilfe der Übertragung auf ein dynamisches Verfahren für die *in-situ*-Bildung von Cellulosenanofasern in einer Kautschukmatrix [31, 129]. Mit Hilfe des dynamischen Verfahrens sollen allgemein Nanokomposite mit guter Dispersion sowie einem optimiertem Oberfläche/Volumen-Verhältnis der Feststoffpartikel erzeugt werden.

Entscheidend für die Ausbildung der Cellulosenanofasern ist eine Dehnströmung, in der die Fällung und die Zersetzung des Cellulosexanthogenates stattfinden. Die Dehnströmung unterstützt die Bildung der fibrillaren Überstruktur während der Fällung, da die Cellulosemoleküle in einer Vorzugsrichtung ausgelängt werden und so die Oberfläche zum Aufbau von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vergrößert wird. Im Fall der Schichtsilikate bewirkt die Dehnströmung eine weitere Aufweitung des Schichtabstandes, der bereits durch Quellung in Gegenwart des Latex gegenüber dem Ausgangsmaterial vergrößert wurde, bis hin zur partiellen Exfolierung der Silikatschichten.

Diese Schritte, sowohl die Ausbildung der Fasern als auch die Vergrößerung des Schichtabstandes im Fall der Schichtsilikate, sind unabhängig von der umgebenden Polymermatrix. Durch die Koagulation der Polymermatrix werden die Feststoffpartikel mit einer Polymerhülle umgeben, die die interpartikulären Wechselwirkungen verringert und damit die Agglomeratbildung unterbindet. Dies führt zu einer Verbesserung der Dispersion der Fasern und Plättchen in der Matrix.

## 7.1 *In-situ*-Regenerierung der Cellulosenanofasern

Das verwendete Verfahren nutzt für die *in-situ*-Regenerierung der Cellulosefasern in der Polymermatrix die pH-Wert-abhängigen Eigenschaften des Cellulosexanthogenates und der Kautschuklatices aus. Das Cellulosexanthogenat ist als Natriumsalz in stark alkalischer Umgebung im wässrigen Medium löslich. Aus diesem Grund kann die Lösung mit dem alkalisch stabilisierten Latex gemischt werden, ohne dass es zur Koagulation des Latex oder zum Ausfällen des Xanthogenates kommt.

Durch Absenken des pH-Wertes in den sauren Bereich werden die Emulgatormoleküle neutralisiert und verlieren ihre phasenvermittelnden Eigenschaften, so dass die Latexmizellen destabilisiert werden. Gleichzeitig kommt es zur Zersetzung des Cellulosexanthogenates und der Regenerierung der Cellulosefasern. Hier treten also gleichzeitig zwei sich überlagernde Prozesse auf, die für eine Imprägnierung der entstehenden Nanofasern mit einer Polymerhülle und damit für eine gute Dispersion der Fasern in der Matrix sorgen.

Der entscheidende Schritt für die Regenerierung von Nanofasern mit hohem Aspektverhältnis ist die Erzeugung einer effizienten Strömung, in der die Fällung bzw. Koagulation abläuft. Durch das Strömungsfeld wird die Bildung der fibrillaren Überstruktur unterstützt, da die Cellulosemoleküle mit der Strömungsrichtung ausgelängt werden und so durch den Aufbau von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Strömungsrichtung Nanofasern mit hohem Aspektverhältnis entstehen (Abb. 7.1).

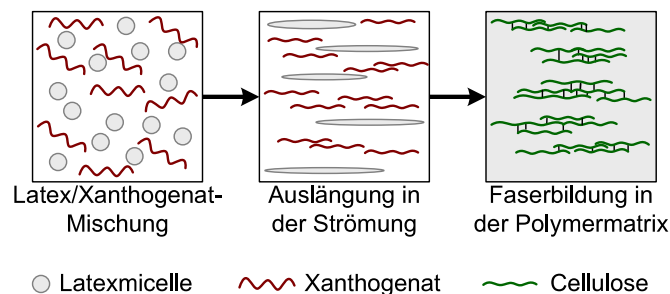


Abb. 7.1: Schema der Faserbildung bei der *in-situ*-Regenerierung

Im Strömungsfeld werden nicht nur Cellulosemoleküle ausgelängt, sondern mit zunehmender Dehnströmung auch die Latexmizellen. Gleichzeitig wird ihre kinetische Energie erhöht, so dass die Häufigkeit einer Kollision zweier oder mehrerer Mizellen zunimmt. Dies führt zur Aggregatbildung, also zur Vergrößerung der Mizellen. Sobald eine kritische Agglomeratgröße überschritten wird, reichen die phasenvermittelnden Eigenschaften der Emulgatormoleküle nicht mehr aus, was zu einer vollständigen Koagulation des Latex führt.



## 7.1 In-situ-Regenerierung der Cellulosenanofasern

Die Koagulation des Latex wird also nicht nur durch Zugabe der Säure hervorgerufen, sondern auch durch die mechanische Belastung auf Grund des Strömungsfeldes. Die Form der elipsoidalen Latexmizelle begünstigt eine Beschichtung der ausfallenden Fasern.

Um diese effizienten Dehnströmungen zu erreichen, werden in der vorliegenden Arbeit zwei Ansätze untersucht. In einem ersten Ansatz wird die Druckdifferenz zum Transport der Latex/Xanthogenat-Mischung und der Säure über ein Vakuum im Reaktionsraum erzeugt. Eine Mischeinheit, bestehend aus einem mit Raschigringen gefüllten Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 3 mm, ermöglicht eine Homogenisierung der Latex/Xanthogenat-Mischung. Direkt im Anschluss erfolgt die Scherung der Mischung in einer auswechselbaren Düse (Abb. 7.2).

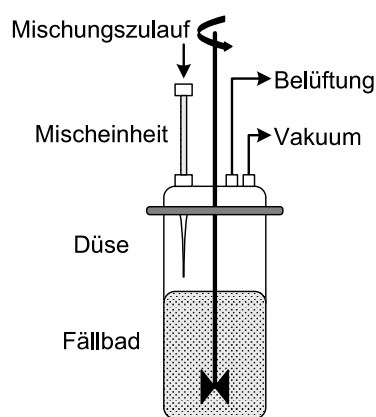


Abb. 7.2: Schematischer Aufbau der Vakuumapparatur

Die Fließeigenschaften innerhalb der Apparatur werden anhand der Durchflussraten von Wasser und Latex mit verschiedenen Feststoff- und Cellulosegehalten bei 600 und 800 mbar ermittelt. Für die untersuchten Drücke ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem durchströmten Volumen und der Zeit. Aus den sich ergebenden Volumenströmen für verschiedene Konzentrationen kann dann die Durchflussrate bei bekannter Verdünnung extrapoliert werden (Abb. 7.3).

Der starke Abfall des Volumenstroms bei Zugabe von 2 % Cellulosexanthogenat zum Latex zeigt deutlich, dass Drücke von 800 bzw. 600 mbar für die Erzeugung einer hohen Dehnströmung nicht ausreichend sind.

Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus ist die Einstellung einer konstanten Dehnströmung sowie die notwendige Zuleitung der Säure im Strömungsfeld nicht realisierbar, da die Druckdifferenz mit maximal 1 bar zu gering ist. Es kann keine ausreichende Förderwirkung sowohl auf die Latex-Cellulose-Mischung als auch auf die Säure aus-

## 7 Darstellung der Nanocomposite

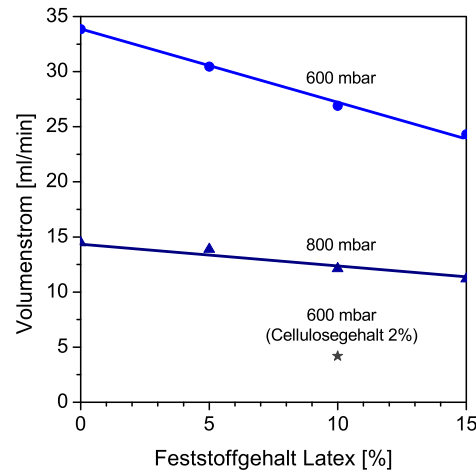


Abb. 7.3: Volumenstrom in Abhängigkeit von Feststoffgehalt und Druck

geübt werden. Desweiteren können Unterschiede in der Fällgeschwindigkeit nicht zielführend genutzt werden.

Die mit der Vakuumpappatur gemachten Erfahrungen nutzend, wurde eine neue Apparaturskonzipiert, die den Stofftransport mit Hilfe von Überdruck eines Inertgases realisiert, so dass höhere und konstantere Strömungsgeschwindigkeiten erzielt werden können. Somit findet die Durchmischung und Fällung in einem konstanten und stärkeren Strömungsfeld statt. Diese Apparaturs (Abb. 7.4) besteht aus zwei Vorratsbehältern mit einem Volumen von je 750 ml, die, mit Druckreglern versehen, an eine Stickstoffversorgung angeschlossen werden.

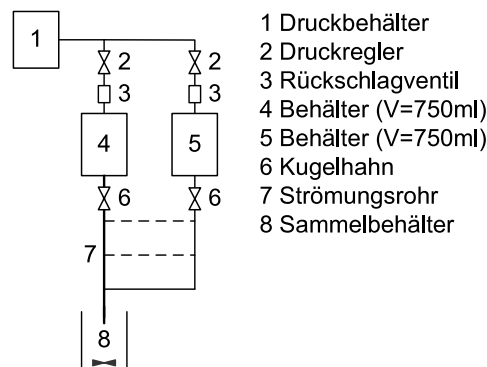


Abb. 7.4: Schematischer Aufbau der Druckapparaturs

Die Vorratsbehälter werden jeweils mit Säure und der Latex-Cellulosexanthogenat-Mischung befüllt. Die Vorratsbehälter sind durch regelbare Transferleitungen mit dem Strömungsrohr verbunden. Je nach Versuchsparametern erfolgt die Zugabe der Säure in das, sich stetig verjüngende, Strömungsrohr ( $l = 600 \text{ mm}$ ) über T-Stücke

an verschiedenen Punkten, so dass eine Variation der Länge des Reaktionsraumes von 50, 100, 225 bzw. 346,5 mm möglich ist. Vorversuche haben gezeigt, dass der Aufbau bei Reaktionsraumlengthen von 225 und 346,5 mm für einen kontinuierlichen Prozess ungeeignet sind, da durch die Unterschiede im Durchmesser der Säureleitung und des Strömungsrohres Kompositklumpen entstehen, die das Strömungsrohr verstopfen.

Durch die höhere Druckdifferenz im Vergleich zur Vakuumapparatur ist die Variation der Mischungszusammensetzung einfacher, da höher viskose Mischungen transportiert werden können. Für die Bestimmung der charakteristischen Kenndaten der Druckapparatur werden Wasser, 5%ige und 10%ige NBR-Latices sowie eine 50 phr-Latex-Cellulosexanthogenat-Mischung als Testfluide eingesetzt. Die Durchflussgeschwindigkeiten werden in Abhängigkeit von Druck und Länge des Strömungsrohres ermittelt. Die Auswertung dieser Versuche ergibt einen linearen Zusammenhang zwischen Zeit und durchgeströmtem Volumen (Abb. 7.5).

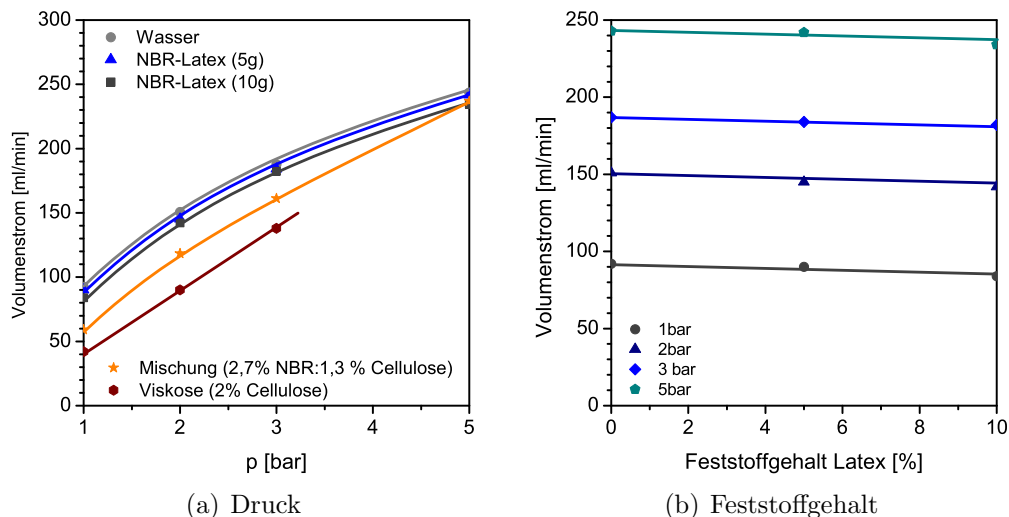


Abb. 7.5: Abhängigkeit des Volumenstroms

Der Volumenstrom für Wasser, 5%igen Latex und 10%igen Latex sind unabhängig von der Länge des Strömungsrohres. Für die 50 phr-Mischung nimmt der Volumenstrom auf Grund der hohen Viskosität der Cellulosexanthogenat-Lösung deutlich ab.

Neben dem apparativem Aufbau spielt auch der Ursprung des verwendeten Cellulosexanthogenates eine Rolle für die Eigenschaften der Komposite. Die Laborviskose wird im Labormaßstab aus niedermolekularer mikrokristalliner Cellulose hergestellt. Die aus der Textilfaserherstellung stammende Viskose, für die allgemein Cellulose mit höherem Molekulargewicht verwendet wird und der weitere Additive zur Verbesserung der Spinneneigenschaften zugesetzt werden, wird im weiteren Verlauf als Tex-

tilviskose bezeichnet. Für die Herstellung von Hochleistungsfasern liegt das Molekulargewicht der ursprünglichen Cellulose ebenfalls sehr hoch. Die aus diesem Bereich verwendete Viskose wird in der vorliegenden Arbeit als Rayonviskose bezeichnet.

## 7.2 Dispersion der Schichtsilikate

Für die Koagulation des Kautschuklatex in Gegenwart von Schichtsilikat-Suspensionen wird der gleiche Versuchsaufbau der Druckapparatur wie bei der *in-situ*-Regenerierung der Cellulosefasern verwendet. Anders als beim Cellulosexanthogenat liegt das Schichtsilikat in Form einer gequollenen Suspension vor, die mit dem Latex im alkalischen Milieu mischbar ist.

Der zentrale Punkt ist in diesem Fall die Ausnutzung des Quellvermögens der Schichtsilikate, um durch den Einfluss des Strömungsfeldes bei dynamischer Prozessführung eine optimale Dispersion in der Kautschukmatrix zu erreichen (Abb. 7.6). Bereits durch das Quellen in Gegenwart des Latex wird eine Diffusion der Polymermizellen in die Zwischenschichten ermöglicht.

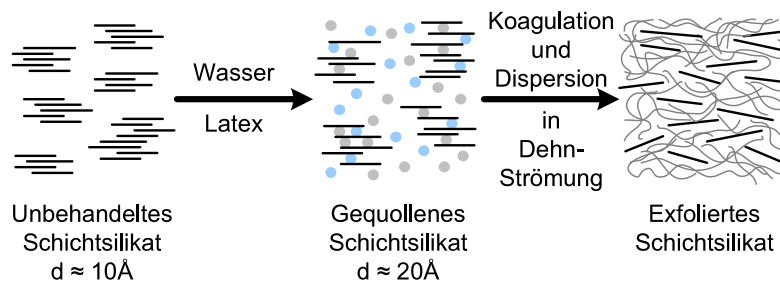


Abb. 7.6: Dispersion der Silikatschichten

Beim Koagulieren des Latex mit Ethanol verbleibt das Polymer zwischen den Silikatschichten, so dass es zu einer permanenten Aufweitung des Schichtabstandes kommt. Findet dieser Prozess innerhalb eines Strömungsfeldes statt, setzt das bereits in den Zwischenschichten befindliche Polymer die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten herab, so dass durch die Wirkung des Strömungsfeldes die Schichten noch weiter voneinander entfernt und optimal in der Matrix verteilt werden können.

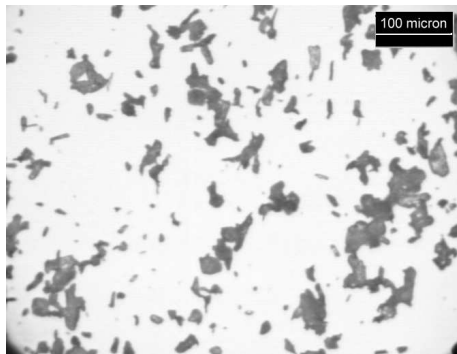
Auch hier ist die Dehnströmung für das Erreichen einer guten Dispersion der Silikatplättchen in der Matrix zwingend erforderlich. Diese Methode ist nicht für Schichtsilikate mit geringem Quellvermögen oder für organophilisierte Schichtsilikate einsetzbar, da in beiden Fällen die notwendige Aufweitung des Schichtabstandes durch Wassereinlagerung nicht möglich ist. Dies hat zur Folge, dass die Polymermizellen in Gegenwart des Latex nicht in die Zwischenschichten gelangen.

## 8 Charakterisierung der Füllstoffe

Die morphologische Charakterisierung der unterschiedlichen Füllstofftypen erfolgt über verschiedene mikroskopische Methoden. Für die mikrokristalline Cellulose und die Kurzfasern eignet sich das Lichtmikroskop, da die Partikel- bzw. Faserdimensionen im Bereich von 125- bis 250facher Vergrößerung gut zu charakterisieren sind. Die Charakterisierung nanoskaliger Füllstoffe erfolgt dagegen in der Elastomermatrix an Schnittflächen der Vulkanisate im AFM bzw. an Ultradünnschnitten im TEM.

### 8.1 Cellulose

Die durchschnittlichen Partikel- bzw. Faserabmessungen liegen sowohl für die mikrokristalline Cellulose als auch für die technischen Kurzfasern im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Für die verwendete mikrokristalline Cellulose ergibt sich aus den durchschnittlichen Partikelabmessungen eine theoretische spezifische Oberfläche von  $0,1 \pm 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$  (Abb. 8.1).

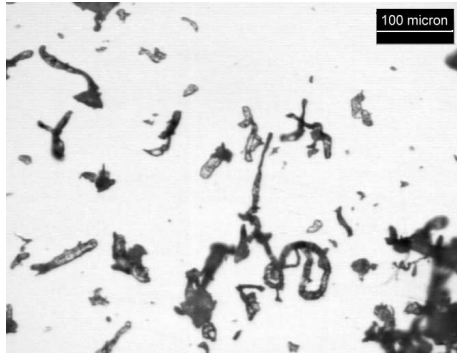


Länge [ $\mu\text{m}$ ]	$50 \pm 5$
Breite [ $\mu\text{m}$ ]	$50 \pm 5$
Partikelvolumen [ $\text{m}^3$ ]	$10 \cdot 10^{-14} \pm 3 \cdot 10^{-14}$
Anzahl der Partikel/g	$1 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$
Partikeloberfläche [ $\text{m}^2$ ]	$1,2 \cdot 10^{-8} \pm 2,4 \cdot 10^{-9}$
spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$0,1 \pm 0,01$

Abb. 8.1: Mikrokristalline Cellulose (Vergrößerung 125fach)

Aus der Auswertung der Lichtmikroskopaufnahmen ergibt sich für die verwendeten Kurzfasern eine durchschnittliche Faserlänge von  $190 \pm 70 \mu\text{m}$  und eine durchschnittliche Faserbreite von  $15 \pm 2 \mu\text{m}$  (Abb. 8.2). Daraus ergibt sich eine theoretische spezifische Oberfläche von  $0,3 \pm 0,03 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Im Fall der Cellulosenanofasern ändert sich die Morphologie der Fasern in der Polymermatrix in Abhängigkeit der Parameter der Co-Koagulation. Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass die Faserdimensionen unterhalb der Auflösung des verwendeten Gerätes liegen, da die untersuchten Schnittflächen homogen erscheinen. Die Oberfläche der Schnitte zeigt im kleinsten Ausschnitt von  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  weder in der topographischen Darstellung noch in der 3D-Darstellung faserförmige Strukturen im Material.



Länge [ $\mu\text{m}$ ]	$190 \pm 70$
Breite [ $\mu\text{m}$ ]	$15 \pm 2$
Aspektverhältnis	$13 \pm 2$
Faservolumen [ $\text{m}^3$ ]	$3 \cdot 10^{-14} \pm 2 \cdot 10^{-14}$
Anzahl der Fasern/g	$3 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^7$
Faseroberfläche [ $\text{m}^2$ ]	$9 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-9}$
spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$0,3 \pm 0,03$

Abb. 8.2: Kurzfasern (Vergrößerung 125fach)

Die Auflösung des TEM ist deutlich höher als die Auflösung des zur Verfügung stehenden AFM, so dass hier die Fasern gut zu charakterisieren sind. Aus den anhand der TEM-Bilder gemessenen Faserdimensionen werden das Aspektverhältnis, die Anzahl der Fasern und die spezifische Oberfläche berechnet (Gl. 8.1 - 8.4).

$$V_{\text{Faser}} = \frac{\pi}{4} \cdot d^2 l \quad (8.1)$$

$$\frac{\text{Fasern}}{g} = \frac{1}{\rho_{\text{Cellulose}}} / V_{\text{Faser}} \quad (8.2)$$

$$A_{\text{Faser}} = \pi \cdot d \left( \frac{d}{2} + l \right) \quad (8.3)$$

$$A_{\text{spez}} = \frac{\text{Fasern}}{g} \cdot A_{\text{Faser}} \quad (8.4)$$

$d$  = Faserdurchmesser

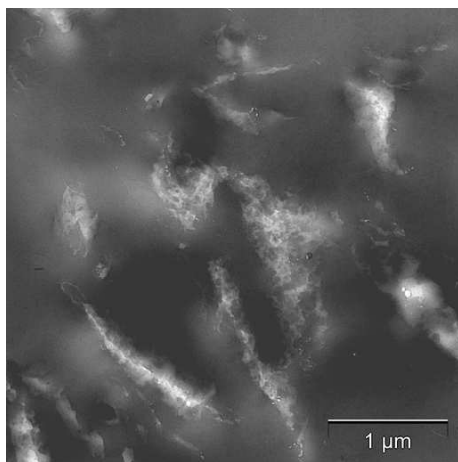
$l$  = Faserlänge

$\rho_{\text{Cellulose}} = 1,5 \text{ g/cm}^3$

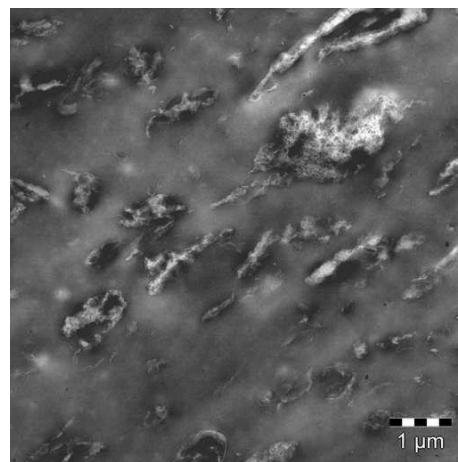
Die, für die Berechnung, zu Grunde gelegten Faserdimensionen sind allerdings mit einem systematischen Fehler behaftet, da nicht alle Fasern in der Schnittebene orientiert sind. Verläuft die Faser orthogonal zur Schnittebene, so ist nur der Faserdurchmesser sichtbar. Weitere Fehlerquellen sind beispielsweise schräg angeschnittene Fasern, so dass ein größerer Durchmesser gemessen wird oder nur ein Teil der Faserlänge im Bildausschnitt erscheint. Zur Bestimmung der Größenordnung des Aspektverhältnis und der spezifischen Oberfläche sind die Daten ausreichend.

Die Mittelwerte von Faserlänge und Faserdurchmesser beruhen auf der Auswertung von vier bis fünf TEM-Bildern, wobei pro Bild mindestens zehn Messwerte pro Faserdimension ausgemessen werden.

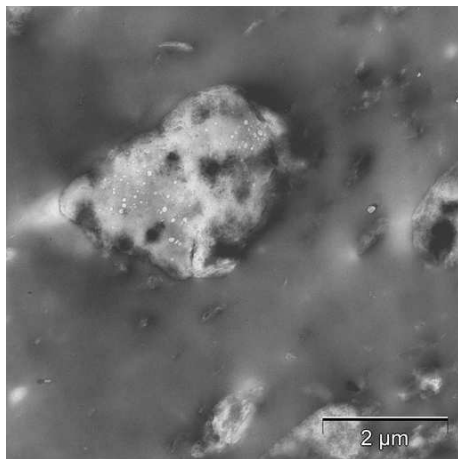
Die Fällung der Fasern ohne Dehnströmung führt zur Bildung von Faserklumpen bzw. -agglomeraten in der Kautschukmatrix, deren Abmessungen mit steigendem Cellulosegehalt ebenfalls zunehmen (Abb. 8.3). Die Xanthogenatdomänen in der Latex/Xanthogenat-Mischung werden nicht ausgelängt, so dass die Faserbildung im Verlauf des Fällprozesses nicht weiter unterstützt wird und elipsoidale Domänen aus Cellulosepartikeln und -fibrillen entstehen. Dies führt zu kleinen Aspektverhältnissen und kleinen spezifischen Oberflächen (Tab. 8.1).



(a) 10 phr



(b) 20 phr



(c) 50 phr

Abb. 8.3: TEM: Statische Co-Koagulation mit Textilviskose

Tab. 8.1: Nanofasern aus Textilviskose (statisch)

$\phi$	$l_{\text{Faser}}$ [nm]	$d_{\text{Faser}}$ [nm]	Aspekt- verhältnis	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
0,06	1200 ± 350	200 ± 70	5 ± 0,1	18 ± 6
0,12	720 ± 400	70 ± 50	10 ± 2	60 ± 80
0,22	1700 ± 900	800 ± 900	2 ± 4	6 ± 20

Bei dynamischer Prozessführung zeigt sich eine Faserstruktur mit deutlich kleineren Abmessungen der Faser (Abb. 8.4). Auch hier nehmen die Dimensionen der Cellulosedomanen mit steigendem Cellulosegehalt und konstantem Druck zu. Allerdings bleibt die, durch die Dehnströmung hervorgerufene, längliche Struktur erhalten (Abb. 8.4(a) - Abb. 8.4(d)). Aus diesem Grund verändert sich die spezifische Oberfläche nicht signifikant (Tab. 8.2).

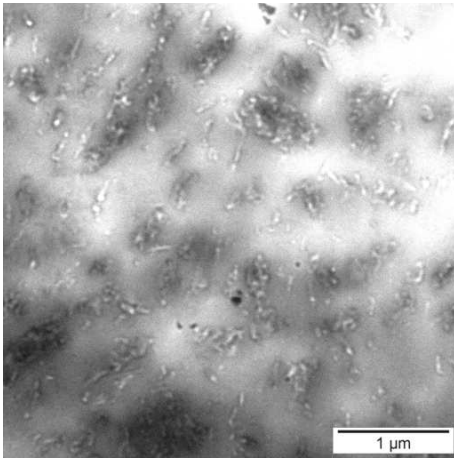
Tab. 8.2: Nanofasern aus Laborviskose (Reaktor: 5 cm)

$\phi$	p [bar]	$l_{\text{Faser}}$ [nm]	$d_{\text{Faser}}$ [nm]	Aspekt- verhältnis	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
0,06	3	400 ± 100	40 ± 5	10 ± 1	100 ± 15
0,12	1	600 ± 200	40 ± 10	14 ± 2	100 ± 20
0,12	3	500 ± 150	30 ± 5	15 ± 2	150 ± 30
0,12	5	300 ± 100	20 ± 5	19 ± 2	200 ± 40
0,15	3	600 ± 300	40 ± 10	17 ± 1	120 ± 50
0,19	3	800 ± 300	40 ± 20	18 ± 1	100 ± 60

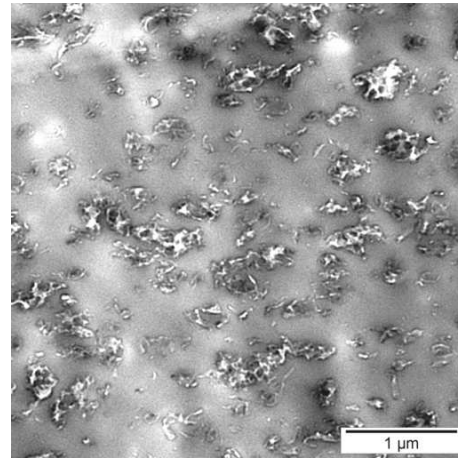
Dies zeigt, dass mit steigendem Cellulosegehalt auch der Druck und damit die Dehnrate erhöht werden muss, um eine Verringerung des Faserdurchmessers und damit eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche zu erreichen. Bei steigendem Druck und konstantem Cellulosegehalt nimmt der Durchmesser der Cellulosedomanen ab, da durch die Druckerhöhung die Strömungsgeschwindigkeit steigt und bei gleichbleibender Viskosität der Latex/Xanthogenat-Mischung ein stärkerer Einfluss des Strömungsfeldes während des Fällprozesses erreicht wird. (Abb. 8.4(e) - Abb. 8.4(f)). Dies hat eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Cellulosenanofasern zur Folge (Tab. 8.2), die sich positiv auf die Verstärkung der Kautschukmatrix auf Grund der intensiveren Interaktion zwischen Fasern und Matrix auswirkt (Kap. 10.1).



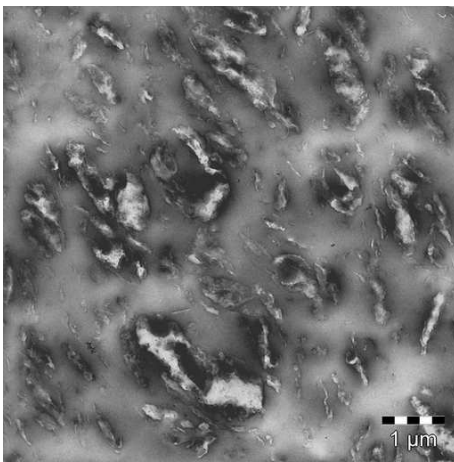
Druck  $p = 3$  bar



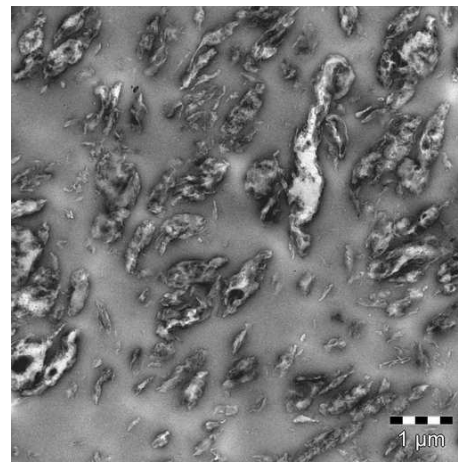
(a) 10 phr



(b) 20 phr

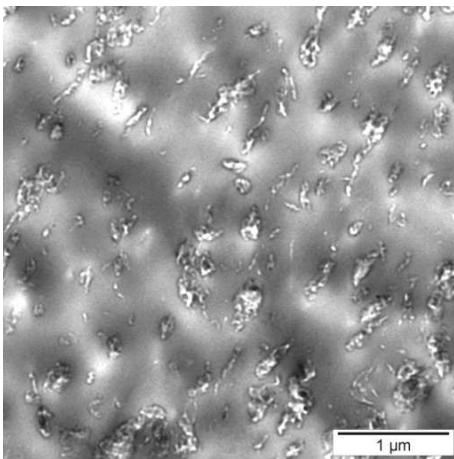


(c) 30 phr

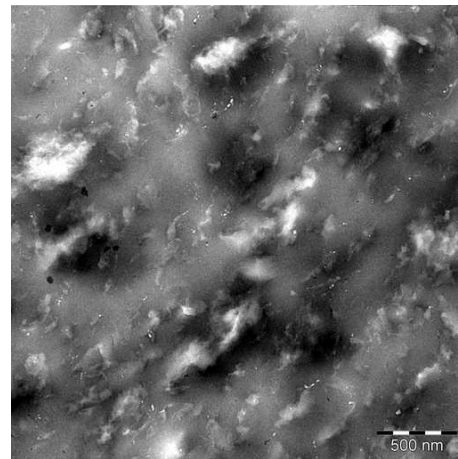


(d) 40 phr

Cellulosegehalt 20 phr



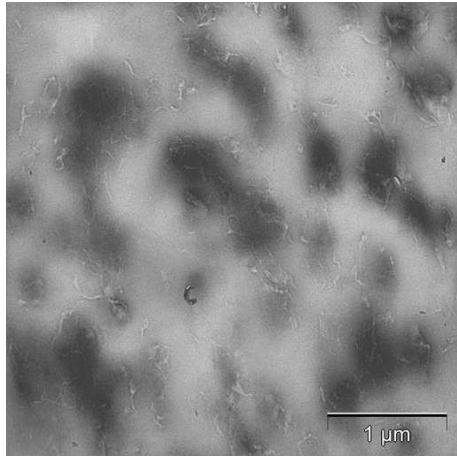
(e) 1 bar



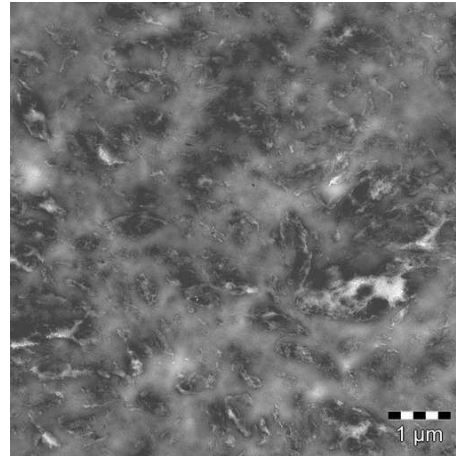
(f) 5 bar

Abb. 8.4: TEM: Dynamische Co-Koagulation mit Laborviskose

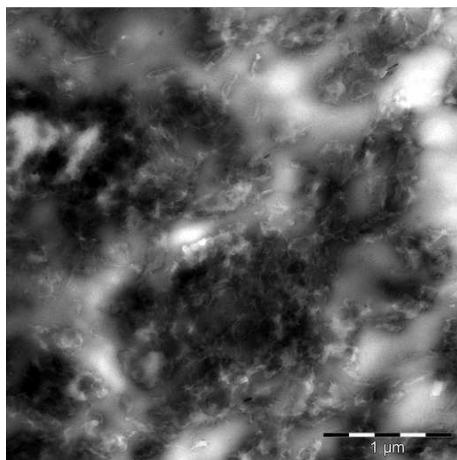
Druck  $p = 3$  bar



(a) 10 phr

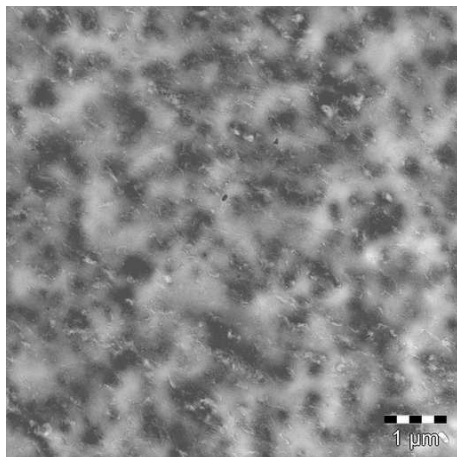


(b) 20 phr

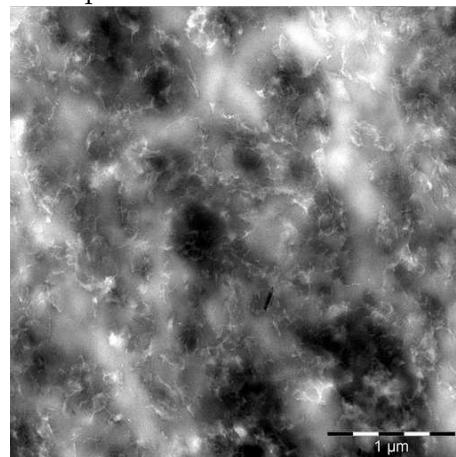


(c) 50 phr

Cellulosegehalt 20 phr



(d) 4 bar



(e) 5 bar

Abb. 8.5: TEM: Dynamische Co-Koagulation mit Textilviskose

Bei Verwendung von Textilviskose steigt die Viskosität der Latex/Xanthogenat-Mischung auf Grund des höheren Molekulargewichtes der verwendeten Cellulose im Vergleich zur Laborviskose deutlich an, so dass die Wirkung der Dehnströmung bereits bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten höher ist. Dies hat zur Folge, dass die ausfallenden Fasern einen geringeren Durchmesser aufweisen und bei gleichem Cellulosegehalt die Anzahl der Fasern pro Volumeneinheit höher liegt.

Tab. 8.3: Nanofasern aus Textilviskose (Reaktor: 5 cm)

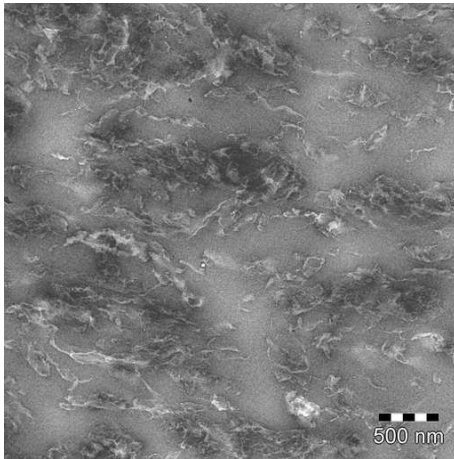
$\phi$	p [bar]	$l_{\text{Faser}}$ [nm]	$d_{\text{Faser}}$ [nm]	Aspekt- verhältnis	Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
0,06	3	170 ± 60	30 ± 10	13 ± 1	200 ± 70
0,12	3	700 ± 300	30 ± 10	21 ± 2	120 ± 50
0,12	4	550 ± 200	20 ± 10	23 ± 1	170 ± 50
0,12	5	300 ± 100	20 ± 5	17 ± 1	210 ± 60
0,22	3	450 ± 150	30 ± 10	16 ± 1	150 ± 60

Auch hier sinkt der Durchmesser der Cellulosefasern bei konstantem Cellulosegehalt mit zunehmendem Druck (Tab. 8.3), so dass die spezifische Oberfläche und die Anzahl der Fasern pro Volumeneinheit ansteigen. Dies führt zu einer homogeneren Verteilung der Fasern in der Matrix und damit auch zu einer besseren Interaktion von Fasern und umgebender Matrix (Abb. 8.5(b), Abb. 8.5(d), Abb. 8.5(e)).

Im Vergleich zu den Materialien mit Laborviskose als Edukt (Abb. 8.4(b)), erscheinen die Materialien mit Textilviskose (Abb. 8.5(b)) bei gleichem Druck und Cellulosegehalt homogener. Dies lässt sich auf den Unterschied im Aspektverhältnis und damit auf die Anzahl der Fasern pro Volumeneinheit zurückführen.

Im Fall der Rayonviskose weist die Ausgangscellulose im Vergleich zur Textilviskose und der mikrokristallinen Cellulose einen höheren Polymerisationsgrad auf. Der Einfluss der Dehnströmung zeigt sich auf Grund der höheren Viskosität der Latex/Xanthogenat-Mischung deutlicher, was sich im höheren Aspektverhältnis der Fasern widerspiegelt (Tab. 8.6). Auf Grund der längeren Fasern ist die Anzahl der Fasern pro Volumeneinheit niedriger, was zu einer geringfügig kleineren spezifischen Oberfläche führt.

Zusammenfassend zeigt die morphologische Charakterisierung der cellulosehaltigen Materialien, dass man sowohl unter statischen als auch unter dynamischen Bedingungen bei geringem Druck und steigendem Cellulosegehalt auf Grund der fehlenden bzw. nicht ausreichenden Wirkung des Strömungsfeldes ellipsoide Cellulosepartikel mit niedrigem Aspektverhältnis und kleiner spezifischer Oberfläche erhält (Abb. 8.7).



Länge [nm]	$600 \pm 200$
Breite [nm]	$30 \pm 6$
Aspektverhältnis	$22 \pm 3$
Faservolumen [ $\text{m}^3$ ]	$4 \cdot 10^{-22} \pm 3 \cdot 10^{-22}$
Anzahl der Fasern/g	$3 \cdot 10^{15} \pm 3 \cdot 10^{15}$
Faseroberfläche [ $\text{m}^2$ ]	$6 \cdot 10^{-14} \pm 3 \cdot 10^{-15}$
spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$150 \pm 40$

Abb. 8.6: TEM: Dynamische Co-Koagulation mit Rayonviskose (20 phr, 5 bar)

Da für die Herstellung der Laborviskose MCC mit niedrigerem Molekulargewicht verwendet wird, ist die Viskosität der Xanohogenatlösung hier niedriger als bei den technischen Viskosetypen. Die Wirkung des Strömungsfeldes im Verlauf der dynamischen Co-Koagulation ist damit also weniger ausgeprägt, so dass die Aspektverhältnisse und spezifischen Oberflächen unterhalb der Werte für die Textilviskose liegen (Abb. 8.7).

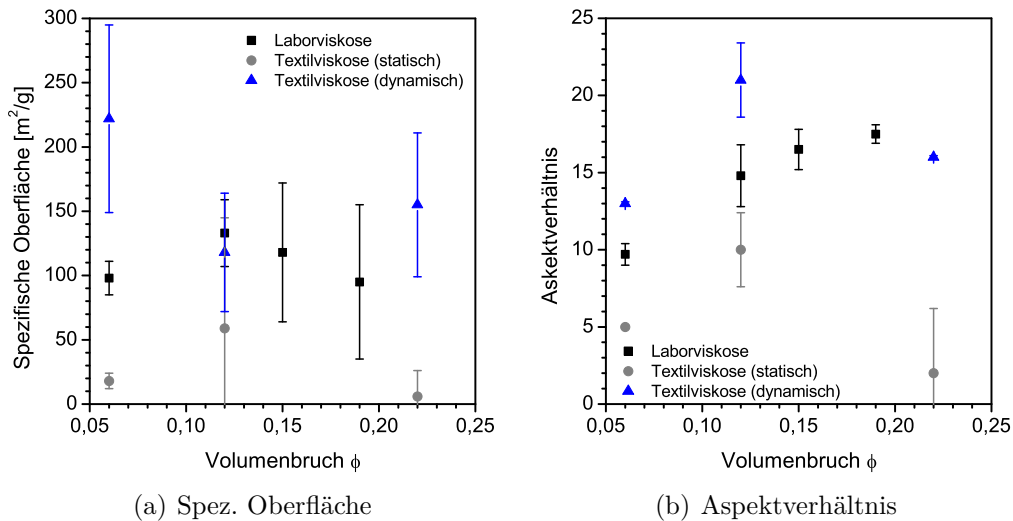


Abb. 8.7: Fasermorphologie in Abhängigkeit vom Cellulosegehalt

Dies zeigt sich auch in der Form der Fasern und Faseragglomerate. Mit steigendem Cellulosegehalt neigen die Fasern zunehmend zur Agglomeration, so dass das Aspektverhältnis nur geringfügig ansteigt und die spezifische Oberfläche sogar geringer wird. Trotzdem ist die Dispersion der Cellulosefasern gegenüber dem statischen Versuchsaufbau deutlich besser (Abb. 8.4).

Auf Grund der hohen Viskosität der Textilviskose kommt die Wirkung des Strömungsfeldes hier deutlicher zum Tragen. Spezifische Oberflächen und Aspektverhältnisse liegen oberhalb der Werte für die Materialien mit Laborviskose (Abb. 8.7).

Der Vergleich der TEM-Bilder zeigt hier eine Verringerung der Faserdicke und eine bessere Verteilung vor allem bei höheren Cellulosegehalten (Abb. 8.5).

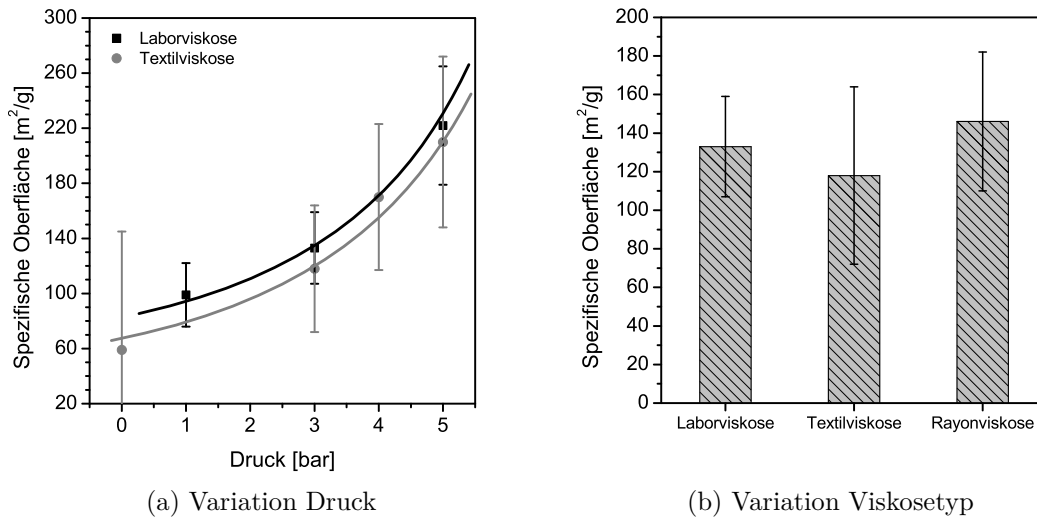


Abb. 8.8: Einfluss der Prozessparameter Druck und Viskosetyp auf die spezifischen Oberfläche

Im Gegensatz zu den Proben mit Laborviskose, zeigen die Fasern bei steigendem Cellulosevolumenbruch weniger Agglomerationsneigung, so dass die effektive Wechselwirkungsoberfläche größer wird.

Die Variation des Drucks zeigt einen Anstieg der spezifischen Oberfläche mit zunehmendem Druck unabhängig vom Viskosetyp bei konstantem Cellulosegehalt von 12% (Abb. 8.8(a)). Mit steigendem Druck nimmt der Einfluss des Strömungsfeldes auf die koagulierende Cellulose zu. Als Folge davon werden die Fasern besser ausgelängt und in der Matrix verteilt. Bei konstanten Prozessparametern hat der Viskosetyp nahezu keinen Einfluss auf die spezifische Oberfläche (Abb. 8.8(b)). Bei einem Cellulosegehalt von 12% liegen alle Werte im gleichen Bereich.

## 8.2 Schichtsilikate

Die Bestimmung des Silikatgehaltes über die Thermogravimetrie zeigt keine Abweichungen der Silikatvolumenbrüche von den theoretische berechneten Daten.

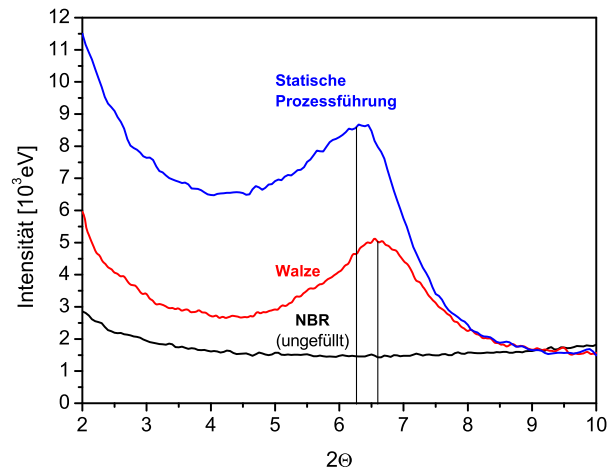


Abb. 8.9: Bestimmung des Schichtabstandes über XRD

Die Röntgendiffraktometrie deutet auf eine Aufweitung des Schichtabstandes von etwa 12 Å nach dem Mischen auf der Walze bis hin zu etwa 14 Å nach dem Quellen bei statischer Prozessführung hin (Abb. 8.9). Der Schichtabstand im natürlichen Schichtsilikat beträgt etwa 10 Å [130].

Da die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Gitterkonstanten von Kristallen in der gleichen Größenordnung liegen, werden die Röntgenstrahlen am Kristallgitter gebeugt. Aus diesen charakteristischen Beugungsmustern kann die Struktur eines Kristalls bestimmt werden. Die Beugung der Röntgenstrahlen am Kristall erfolgt formal wie eine Reflexion an den Netzebenen des Kristallgitters (Abb. 8.10).

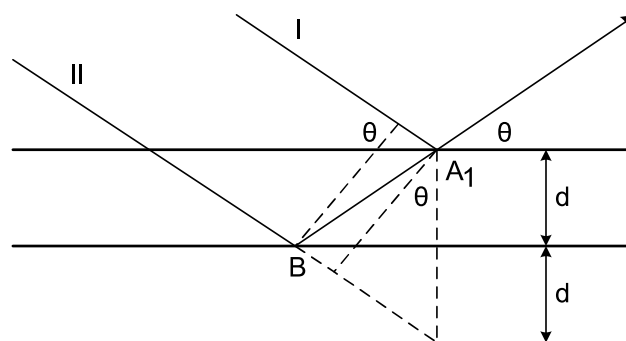


Abb. 8.10: Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenschar

Ein paralleler monochromatischer Röntgenstrahl trifft unter dem Winkel  $\theta$  auf eine Netzebenenschar, deren Ebenen im gleichen Abstand  $d$  aufeinander folgen. Dieser Strahl wird in A<sub>2</sub> und B reflektiert und es tritt Interferenz der reflektierten Strahlen auf. Über den Gangunterschied  $\Gamma$  ergibt sich:

$$\sin \theta = \frac{\Gamma}{2d} \quad (8.5)$$

Wenn der Gangunterschied  $\Gamma$  ein Vielfaches  $n$  der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ist, kann man ein Interferenzmaximum beobachten. Daraus ergibt sich die Bragg'sche Gleichung (Gl. 8.6). Der Abstand zwischen reflektierten Strahlen, die konstruktiv miteinander interferieren, wird als Netzebenenabstand  $d$  bezeichnet und entspricht dem Schichtabstand.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \Leftrightarrow d = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin\theta \quad (8.6)$$

$n$  = Ordnung

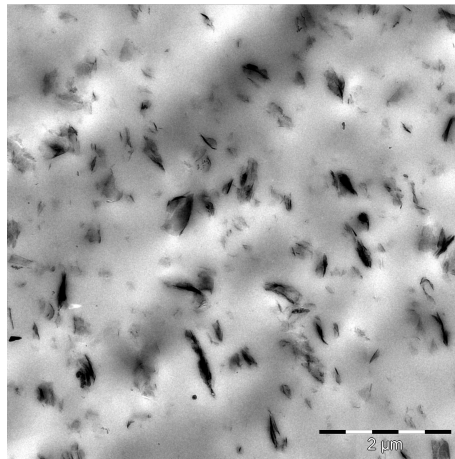
$d$  = Netzebenenabstand

$\theta$  = Einfallswinkel

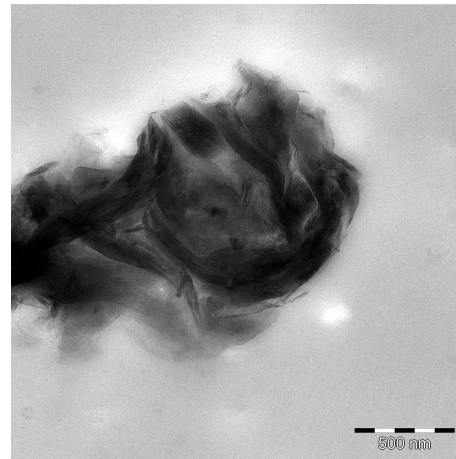
$\lambda$  = Wellenlänge

Die TEM-Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, sind aber deutlich aussagekräftiger. Beim Mischen auf der Walze werden die Schichtsilikat-kristallite zwar homogen in der Matrix verteilt, aber es wird nur eine geringe Interkalation der Schichten erreicht (Abb. 8.11(a) u. Abb. 8.11(b)). Durch die Quellung in Gegenwart des Latex wird eine Interkalation der Schichten erreicht (Abb. 8.11(c)), die durch das Einwirken der Dehnströmung bei dynamischer Prozessführung zu einer weiteren Aufweitung des Schichtabstandes führt (Abb. 8.11(d)).

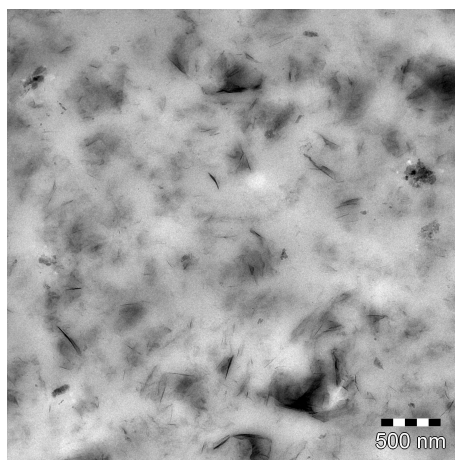
Die Verteilung der Silikatplättchen und die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Silikatschichten können also mit Hilfe dynamischer Prozessführung deutlich verbessert werden (Abb. 8.11). Der Unterschied zwischen statischer und dynamischer Prozessführung zeigt sich vor allem in der homogeneren Verteilung der Silikatschichten bei dynamischer Prozessführung.



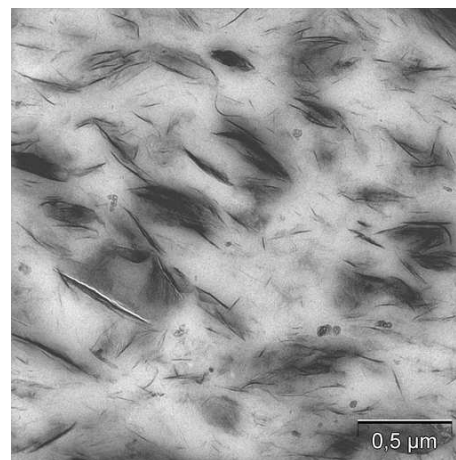
(a) Walze, Vergrößerung 4000fach



(b) Walze, Vergrößerung 16000fach



(c) Stat. Prozessführung



(d) dyn. Prozessführung

Abb. 8.11: TEM: Schichtsilikate (10 phr)

### 8.3 Ruß und Kieselsäure

Der Dispersionsindex wird mit Hilfe der Auflichtmikroskopie an einem Glanzschnitt ermittelt. Auf Grund der geringen Vergrößerung (125fach) erscheinen die Materialien homogen (Abb. 8.12(a) und Abb. 8.12(c)) und die ermittelten Dispersionsindices liegen dementsprechend hoch. Die Ergebnisse für ruß- und kieselsäurehaltige Proben sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst.

Die TEM-Aufnahmen der ruß- und kieselsäuregefüllten Materialien zeigen dagegen eine ausgeprägte Agglomeratbildung der jeweiligen Partikel (Abb. 8.12(b) und Abb. 8.12(d)). Da beide Materialien mit herkömmlichen Mischmethoden (Innenmischer, Walzwerk) hergestellt wurden, entspricht dies den Erwartungen. Die Scherkräfte im Innenmischer oder am Walzwerk sind nur bedingt ausreichend, die inter-



partikulären Wechselwirkungen zu überwinden, um die Füllstoffagglomerate aufzubrechen und homogen in der Matrix zu verteilen. Im Fall des Rußes kommt dazu noch die geringe Affinität zur polaren NBR-Matrix zum Tragen. Die spezifische

Tab. 8.4: Dispersionsindices

(a) Ruß		(b) Kieselsäure	
$\phi$	$D_I$ [%]	$\phi$	$D_I$ [%]
0,05	81,5	0,05	72,6
0,1	94,5	0,09	91,1
0,21	97,7	0,2	98,6

Oberfläche der verwendeten Kieselsäure liegt bei  $175 \text{ m}^2/\text{g}$ , beim verwendeten Ruß beträgt sie  $83 \text{ m}^2/\text{g}$  [131, 132].

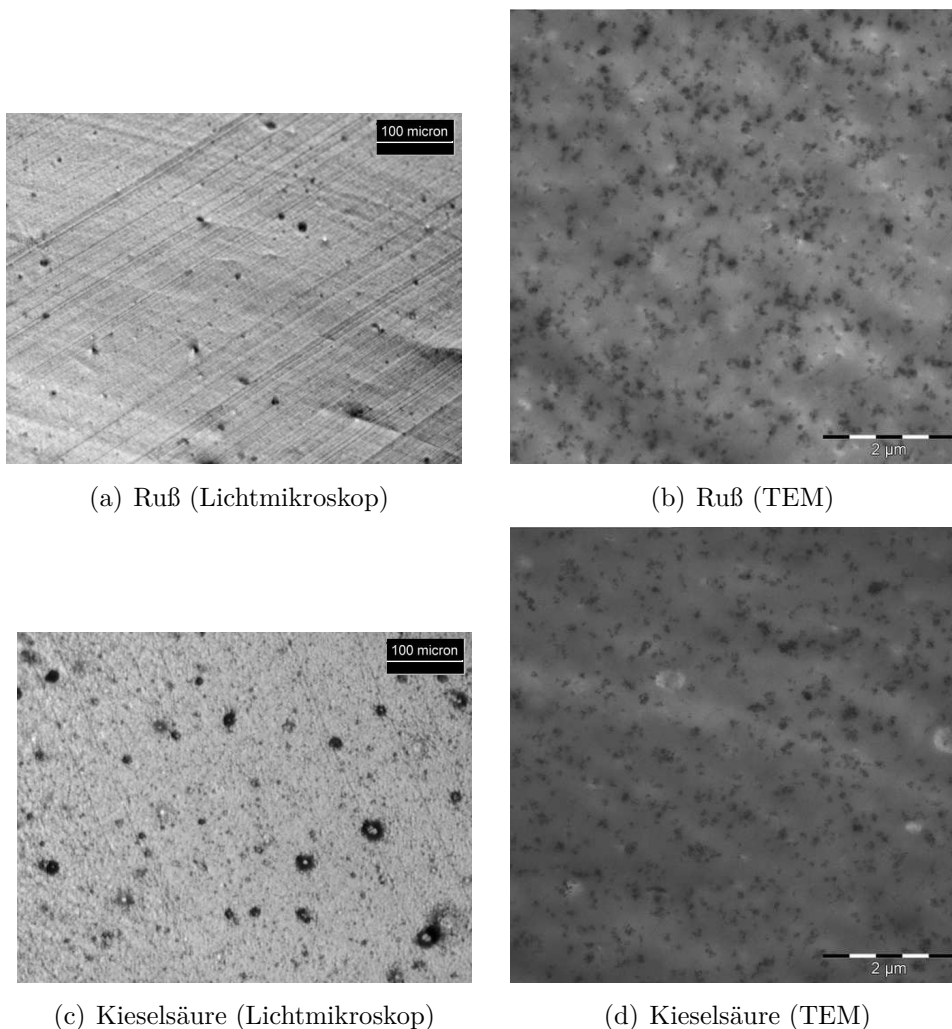


Abb. 8.12: Morphologie Ruß und Kieselsäure (20 phr)



## 9 Vulkanisationsverhalten der Komposite

Die Charakterisierung des Vulkanisationsverhaltens befasst sich mit der Kinetik der Vernetzungsreaktion. Dazu gehört die Bestimmung der Reaktionskonstante, der Inkubationszeiten  $t_{\text{Ink}}$  und der Zeiten bis zum 90%igen Umsatz ( $t_{90}$ ). Diese Werte sind einerseits für die Herstellung der Vulkanisate von Bedeutung, andererseits liefern sie aber auch Informationen, wie der chemische Charakter der Füllstoffoberfläche die Vernetzungsreaktion beeinflusst.

Zur Auswertung der vulkametrischen Daten wird angenommen, dass die Vulkanisationsreaktion einem Zeitgesetz 1. Ordnung folgt. Dabei wird als Reaktionsvariable das Drehmoment  $D$  in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet (Abb. 4.11). Daraus ergeben sich folgende Zusammenhänge (Gl. 9.1 - Gl. 9.3):

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot (1 - x) \quad (9.1)$$

mit

$$x = \frac{D_t - D_{\text{min}}}{D_{\text{max}} - D_{\text{min}}} \quad (9.2)$$

$$\Rightarrow \ln(1 - x) = -k \cdot t \Leftrightarrow (1 - x) = e^{-k \cdot t} \quad (9.3)$$

Für eine Auftragung  $\ln(1-x)$  gegen  $t$  ergibt sich für Zeiten größer als die Inkubationszeit ein linearer Zusammenhang. Die Steigung entspricht in diesem Bereich der Geschwindigkeitskonstante. Verlängert man diesen linearen Bereich auf die Abszisse, erhält man aus dem Schnittpunkt die Inkubationszeit der Vernetzungsreaktion (Abb. 9.1).

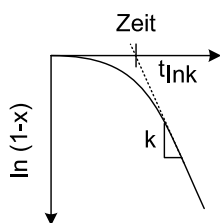


Abb. 9.1: Auswertung der Vulkanisationskinetik (schematisch)

Für die, im Rahmen der Dissertation, untersuchten Mischungen mit einem Schwefel/CBS-Beschleunigersystem zeigt sich (Abb. 9.2), dass bei einem Füllstoffgehalt von 20 phr die Vernetzungsreaktion der kieselsäurehaltigen Mischung deutlich später einsetzt als bei der ungefüllten, sowie der cellulosenanofaserhaltigen Mischungen.

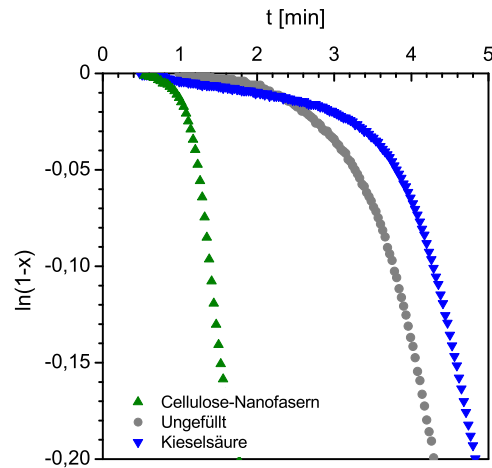


Abb. 9.2: Vergleich des Vulkanisationsverhalten in Abhängigkeit vom Füllstoff

Die Inkubationszeiten sinken in der Reihenfolge Kieselsäure, ungefüllter NBR  $\approx$  Schichtsilikat  $\approx$  Ruß  $\approx$  Cellulosekurzfasern, Cellulosenanofasern (Tab. 9.1). Dies lässt sich auf die funktionellen Gruppen an der Füllstoffoberfläche zurückführen. Die auf der Kieselsäureoberfläche befindlichen Silanol-Gruppen wirken auf Grund ihres sauren Charakters hemmend auf die Vernetzungsreaktion (Abb. 4.10).

Tab. 9.1: Vulkanisationskinetik in Abhängigkeit vom Füllstofftyp (20 phr)

	$t_{\text{Ink}}$ [min]	$k_1$ [ $\text{min}^{-1}$ ]
ungefüllt	$3,2 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,01$
Cellulose (Nano)	$1,1 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,01$
Cellulose (Kurz)	$3,5 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,01$
Kieselsäure	$3,7 \pm 0,1$	$0,17 \pm 0,01$
Schichtsilikat	$3 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,01$
Ruß	$2,8 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$

Im Gegensatz dazu enthalten aus Cellulosexanthogenat gefällte Nanofasern noch einen Rest an Xanthogenatgruppen, die sich wie ihre niedermolekularen Äquivalente beschleunigend auf die Vernetzungsreaktion auswirken (Abb. 4.5). Cellulosekurzfasern zeigen dagegen genauso wie Ruß und Schichtsilikate keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion, da auf ihren Oberflächen keine funktionellen Gruppen vorhanden sind, die einen messbaren Einfluss auf die Vernetzungsreaktion zeigen. Der Einfluss der funktionellen Gruppen zeigt sich nicht nur in den Inkubationszeiten, sondern ebenso in den  $t_{90}$ -Werten der untersuchten Mischungen (Abb. 9.3).

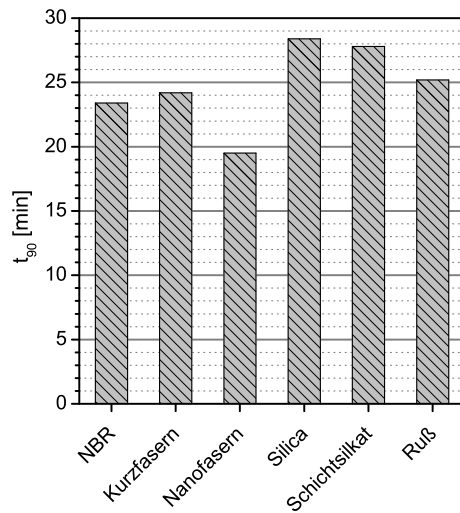


Abb. 9.3:  $t_{90}$ -Werte in Abhängigkeit vom Füllstofftyp

Betrachtet man am Beispiel der Cellulosenanofasern den Einfluss des Füllgrades, zeigt sich eine deutliche Verringerung der  $t_{90}$ -Werte (Abb. 9.4) und der Inkubationszeiten (Tab. 9.2) mit steigendem Cellulosegehalt, da die Konzentration an verbleibenden Xanthogenat-Gruppen mit zunehmender Celluloseoberfläche ebenfalls ansteigt.

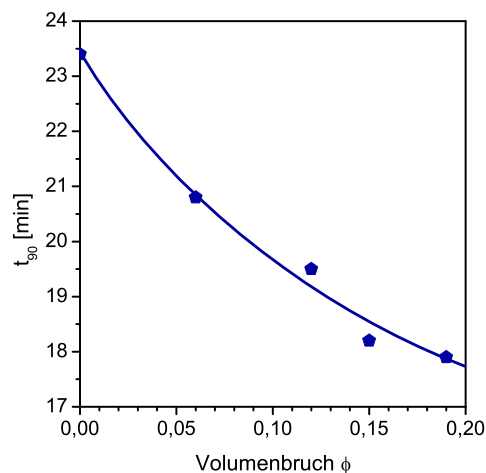


Abb. 9.4: Einfluss des Cellulosegehaltes auf  $t_{90}$ -Werte

Der Einfluss der funktionellen Gruppen zeigt sich nicht nur anhand der Kinetik der Vernetzungsreaktion, sondern auch in den Drehmomenten. Im Fall der Kieselsäure hemmen die sauren Silanol-Gruppen die Vernetzung, was sich im Maximum des Drehmomentes  $D_{\max}$  widerspiegelt (Tab. 9.3). Diese liegen hier niedriger als bei der Mischung mit Cellulosenanofasern. Da die Silanol-Gruppen mit dem Beschleuniger CBS reagieren (Abb. 4.10), steht nur ein Teil davon für den Aufbau

## 9 Vulkanisationsverhalten der Komposite

von Netzknoten zur Verfügung, so dass in Gegenwart der Kieselsäure eine geringere Vernetzungsdichte erreicht wird als in Gegenwart der Cellulosenanofasern.

Tab. 9.2: Einfluss des Cellulosegehaltes auf die Vulkanisationskinetik

$\phi$	$t_{\text{ink}}[\text{min}]$	$k_1 [\text{min}^{-1}]$
0	$3,2 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,01$
0,06	$0,9 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,01$
0,12	$1,1 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,01$
0,15	$0,8 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,01$
0,19	$0,7 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,01$

Tab. 9.3: Drehmomentminima und -maxima in Abhängigkeit vom Füllstofftyp (20 phr)

	$D_{\text{min}} [\text{dNm}]$	$D_{\text{max}} [\text{dNm}]$
ungefüllt	0,7	10,5
Cellulose (Nano)	2,2	19,7
Cellulose (Kurz)	1,1	14,5
Kieselsäure	1,3	15,9
Schichtsilikat	1,1	15,3
Ruß	0,8	11,3

Die Xanthogenat-Gruppen ermöglichen eine Anbindung der Polymerketten an die Oberfläche der Cellulosenanofasern, so dass eine höhere Anzahl an Netzknoten entsteht, was in einem deutlich höheren Drehmomentmaximum  $D_{\text{max}}$  resultiert. In Gegenwart von Cellulosekurzfasern, Ruß und Schichtsilikaten liegt das Maximum des Drehmomentes ebenfalls oberhalb des ungefüllten Materials. Der Anstieg der Drehmomentmaxima beruht in diesem Fall aber allein auf dem hydrodynamischen Effekt der Füllstoffe (Kap. 6.1), da weder die Cellulosekurzfasern noch der Ruß noch das Schichtsilikat einen Einfluss auf die Vernetzungsreaktion zeigen.

## 10 Charakterisierung der unvernetzten Komposite

Zur Charakterisierung der unvernetzten Materialien gehört die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften und die Bestimmung des *bound rubber*. Der *bound rubber* gibt Auskunft über die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und das Ausmaß der Grenzfläche im Komposit. Aus den viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien, ermittelt am RPA, sind Rückschlüsse auf den verstärkenden Einfluss der verschiedenen Füllstofftypen und auf das Verarbeitungsverhalten möglich. Hier zeigt sich vor allem der Einfluss der Füllstoffmorphologie und der Anbindung der Partikel an die Matrix.

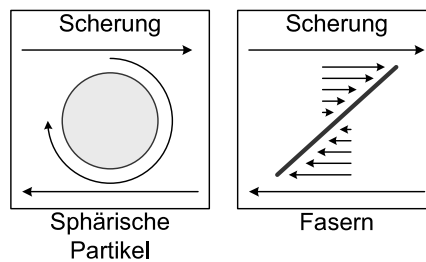


Abb. 10.1: Bewegung der Füllstoffpartikel in einer fließenden Polymerschmelze

Betrachtet man die Vorgänge einer hochviskosen Polymerschmelze gefüllt mit isodimensionalen sphärischen Partikeln, wie sie Einstein für sein Modell zugrunde gelegt hat, unter Scherung, zeigt sich, dass die Partikel durch die Fließbewegung der Matrix eine rollende Bewegung ausführen. Sie stellen also keine Behinderung für das Fließen der Polymermatrix da (Abb. 10.1).

Liegen dagegen Fasern oder Plättchen vor, die nicht in Fließrichtung orientiert sind, bilden diese ein Hindernis für die fließende Matrix. Bevor es zu einem Fließen der Matrix kommen kann, müssen die Fasern oder Plättchen in Richtung der Fließbewegung orientiert werden. Um die gleiche Deformation wie in Gegenwart von sphärischen Partikeln zu erreichen, muss also mehr Kraft aufgewendet werden. (Abb. 10.1). Ein zusätzlicher Kraftaufwand ist erforderlich, wenn eine Affinität von Partikeln und Matrix auf Grund von elektrostatischen Wechselwirkungen oder eine chemische Bindung zwischen Festkörperoberfläche und der umgebenden Polymermatrix besteht.

### 10.1 Viskosität

Die Viskositätswerte liefern einen Eindruck der Verarbeitungseigenschaften der Materialien im Temperaturbereich von 80 bis 150 °C. Bei gleichbleibendem Füllstoffgehalt von 20 phr steigen die absoluten Viskositätswerte  $\eta$  in der Reihe Ruß, Kieselsäure  $\approx$  Kurzfasern, Nanofasern (Abb. 10.2) an.

## 10 Charakterisierung der unvernetzten Komposite

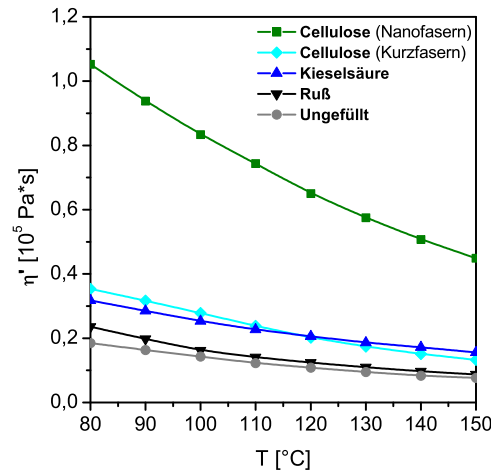


Abb. 10.2: Änderung der Viskosität  $\eta$  in Abhängigkeit vom Füllstofftyp bei steigender Temperatur

Partikuläre Füllstoffe zeigen auf Grund der interpartikulären Wechselwirkungen eine starke Agglomerationsneigung, wodurch sie ein schlechteres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als beispielsweise faserförmige Füllstoffe besitzen, so dass der hydrodynamische Effekt geringer ausfällt.

Kieselsäuren zeigen einen stärkeren Einfluss auf die Viskosität einer NBR-Matrix als Ruß, da die polaren Silanol-Gruppen auf der Kieselsäureoberfläche eine höhere Affinität zu den Nitril-Gruppen der Polymermatrix aufweisen. Die geringere Agglomerationsneigung und die faserförmige Morphologie begünstigen den Viskositätsanstieg der Cellulosekurzfasern im unteren Temperaturbereich gegenüber der Kieselsäure, obwohl die spezifische Oberfläche deutlich unterhalb der spezifischen Oberfläche der Kieselsäure liegt (Tab. 10.1).

Tab. 10.1: Spezifische Oberflächen

	spez. Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
MCC	$0,1 \pm 0,01$
Kurzfasern	$0,3 \pm 0,1$
Nanofasern (3bar/5cm)	$133 \pm 26$
Nanofasern (5bar/5cm)	$222 \pm 43$
Nanofasern (5bar/10cm)	$146 \pm 36$
Kieselsäure	175
Ruß	83



Bei höheren Temperaturen beobachtet man dagegen eine geringere Viskosität der Kurzfasern-Komposite im Vergleich zum kieselsäurehaltigen Material. Die stärkeren interpartikulären Wechselwirkungen der Kieselsäure verhindern einen deutlicheren Abfall der Viskosität bei steigenden Temperaturen. Die hohe Viskosität der Cellulosenanofasern-Komposite belegt eine gute Faser-Matrix-Wechselwirkung. Hier kommen sowohl die gute Dispersion als auch die hohe spezifische Oberfläche zum Tragen. Eine weitere Ursache für die hohe Viskosität ist die gute Verträglichkeit der polaren Faseroberfläche mit der ebenfalls polaren NBR-Matrix.

Vergleicht man den Einfluss des Füllstoffgehaltes auf die relative Viskosität mit den nach Einstein berechneten Werten (Gl.6.1), zeigt sich, dass der Einfluss der Kieselsäure mit steigendem Füllstoffgehalt stärker zunimmt als bei den Cellulosenanofasern (Abb. 10.3).

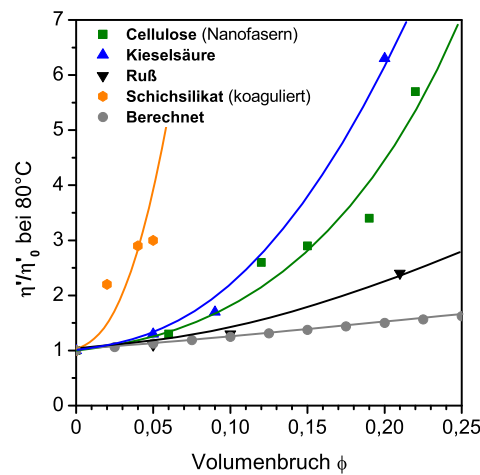


Abb. 10.3: Einfluss der Füllstofftypen auf die Viskosität

Den stärksten Einfluss zeigen die koagulierten Schichsilikat-Mischungen, die bereits bei sehr kleinen Volumenbrüchen hohe Viskositätswerte aufweisen. Durch die Aufweitung des Schichtabstandes und dem guten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ist die Wechselwirkungsoberfläche deutlich größer als im Fall der Cellulosenanofasern bzw. Kieselsäuren oder Ruß. Der starke Anstieg bei kieselsäurehaltigen Systemen bei hohen Füllgraden ist auf das Überschreiten der Perkolationschwelle, d.h. der Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes auf Grund von interpartikulären Wechselwirkungen, zurückzuführen. Sowohl bei den Cellulosenanofasern als auch bei den Schichsilikaten ist diese Schwelle im untersuchten Füllgradbereich bereits überschritten. Das verstärkende Potential der Nanofasern und Nanoplättchen kommt also besonders im Bereich kleiner Volumenbrüche zum Tragen.

## 10 Charakterisierung der unvernetzten Komposite

Die Verwendung unterschiedlicher Viskosetypen (Abb. 10.4) zeigt, dass neben den Prozessparametern der Co-Koagulation wie Druck oder Reaktorlänge auch das Molekulargewicht des Cellulosexanthogenates die Materialeigenschaften der Komposite beeinflusst. Dieses steigt im Verlauf der Reihe Laborviskose, Textilviskose, Rayonviskose an.

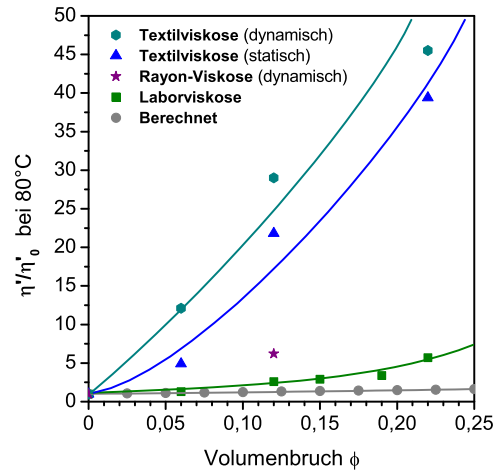


Abb. 10.4: Relative Viskosität  $\eta/\eta_0$  in Abhängigkeit des Viskosetyps und der Prozessparameter

Für die Synthese der Laborviskose wurde mikrokristalline Cellulose mit einem niedrigen Polymerisationsgrad verwendet. Für die Herstellung von Textilfasern wird ein geringeres Molekulargewicht der Ausgangscellulose verwendet als für technische Fasern aus Rayonviskose, wie sie z.B. als Reifencord Anwendung finden [35]. Analog zum Anstieg des Molekulargewichtes wird auch ein Anstieg der relativen Viskosität in Abhängigkeit vom Cellulosevolumenbruch erwartet. Die Komposite auf Basis Textilviskose zeigen eine unerwartet hohe Viskosität im Vergleich zur Rayon- und Laborviskose. Die hohen Viskositätswerte der Komposite auf Basis Textilviskose lassen sich auf den Zusatz eines Polyamids zurückführen, das im Spinnprozess als Verarbeitungshilfsmittel fungiert. Dieses führt zu einer Viskositäts-erhöhung der NBR-Matrix durch Ausbildung eines Blends.

Der Polymerisationsgrad der Cellulose der verwendeten Viskosetypen lässt sich über die Viskosität der Kompositmaterialien mit definiertem Polymerisationsgrad bestimmen (Abb. 10.5). Dabei wird im Bereich von 0 bis 850 Monomereinheiten ein linearer Zusammenhang zwischen Viskosität und Polymerisationsgrad angenommen. Daraus ergibt sich für die Laborviskose ein Polymerisationsgrad der Cellulose von etwa 330 und für die Rayonviskose von 370. Im Bereich bis 2000 Monomereinheiten wird ein Grenzwert erreicht. Die Viskosität der Komposite mit Textilviskose liegt außerhalb

des linearen Bereichs. Da bei der Textilviskose ein Polyamid als Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt wird, ist ein Vergleich hier nicht möglich, da die Viskositätserhöhung nicht allein auf den Polymerisationsgrad der Cellulose zurückgeführt werden kann.

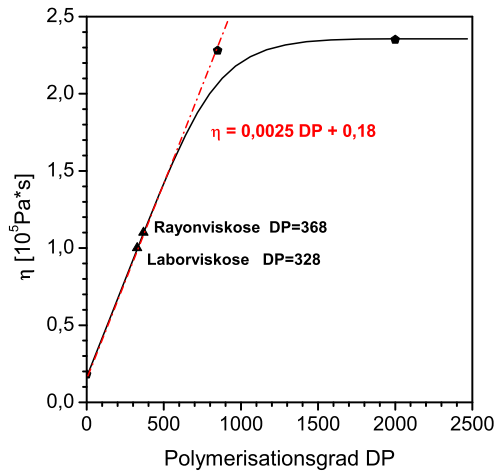


Abb. 10.5: Bestimmung des Polymerisationsgrades DP

Mit steigendem Molekulargewicht nimmt das Aspektverhältnis der ausgefallten Fasern zu, so dass eine größere Kontaktfläche zwischen Fasern und Matrix erreicht wird. Dieser Effekt wird durch die dynamische Prozessführung weiter verstärkt, da die ausfallenden Fasern im Strömungsfeld zusätzlich ausgelängt werden und so eine Verschlaufung der Fasern verhindert wird.

Der Einfluss des Herstellungsprozesses auf die relative Viskosität (Abb. 10.6) zeigt sich besonders gut bei den schichtsilikathaltigen Mischungen. Hier wird der herkömmlichen Mischungsmethode auf der Walze, die Co-Koagulation unter statischen und dynamischen Bedingungen gegenübergestellt. Bei den Mischungen, die auf der Walze hergestellt wurden, reichen Mischzeit und Scherwirkung im Walzenspalt nicht aus, um eine Vergrößerung der Zwischenschichtabstände zu erreichen, wie die TEM-Aufnahmen gezeigt haben (Abb. 8.11).

Die Co-Koagulation liefert Materialien mit höheren Viskositätswerten, da die Quellung der Schichtsilikate erst in Wasser und anschließend in Gegenwart des Latex für eine Interkalation der Zwischenschichten und damit für eine Vergrößerung des Zwischenschichtabstandes sorgt. Durch die Dehnströmung im Verlauf der dynamischen Co-Koagulation wird dieser Effekt noch verstärkt, so dass eine partielle Exfolierung der Silikatschichten erreicht wird. Durch die Aufweitung des Schichtabstandes werden die Silikatplättchen besser dispergiert, so dass die Größe der Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Matrix vergrößert wird.

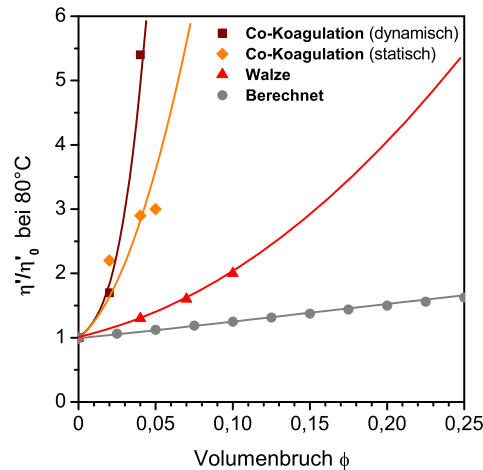


Abb. 10.6: Einfluss der Herstellungsmethode auf die relative Viskosität  $\eta/\eta_0$  silikathaltiger Mischungen

Die Viskosität eines gefüllten Materials ist nicht nur bezüglich der verstärkenden Wirkung des Füllstoffes von Interesse, sondern auch für das Verarbeitungsverhalten im Bereich der Vulkanisationstemperaturen. Je höher die Viskosität, desto schlechter das Fließverhalten. Dies bedeutet, insbesondere für die Schichtsilikat-Mischungen, Probleme bei der Verarbeitung, da das Fließverhalten durch die hohe Wechselwirkung mit der Matrix stark beeinträchtigt wird. Für Formartikel im Spritzgussverfahren sind diese Materialien nicht geeignet. Gleiches gilt für hochgefüllte Mischungen mit Cellulosenanofasern.

Der Ansatz von Einstein berücksichtigt in erster Linie sphärische Partikel, die nicht miteinander wechselwirken. Um den Einfluss der interpartikulären Wechselwirkungen zu berücksichtigen, wird der relative Schermodul  $G'/G'_0$  nach der Guth-Gold-Gleichung (Gl. 6.3) herangezogen.

Der Vergleich der verschiedenen Füllstofftypen zeigt (Abb. 10.7), dass die verstärkende Wirkung in der Reihe Ruß, Kieselsäure, Cellulose, Schichtsilikat zunimmt. Für Ruß ist die Guth-Gold-Gleichung (Gl. 6.3) näherungsweise erfüllt, da es sich um einen partikulären Füllstoff handelt, der nur wenig Wechselwirkung mit der NBR-Matrix aufweist. Bei der Kieselsäure trägt der polare Charakter der Füllstoffoberfläche zu einem Anstieg der Verstärkung bei. Der stärkere Anstieg in Gegenwart von Cellulosenanofasern lässt sich auf den Einfluss der Morphologie zurückführen, da beide Typen auf Grund der Hydroxyl-Gruppen eine vergleichbare Polarität aufweisen. Im Gegensatz zur Kieselsäure zeigt Cellulose auf Grund des Co-Koagulationsprozesses eine geringere Agglomerationsneigung und dadurch eine bessere Dispersion in der Polymermatrix, so dass eine höhere Verstärkung trotz ähnlicher spezifischer Oberfläche erreicht werden kann (Tab. 10.1).

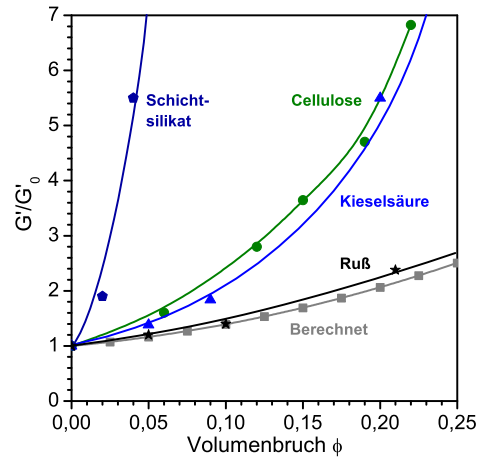


Abb. 10.7: Einfluss des Füllstofftyps auf den Verlauf des relativen Speichermoduls  $G'/G'_0$

Im Fall des Schichtsilikates ist der Anstieg am ausgeprägtesten. Obwohl die TEM-Aufnahmen (Kap. 8.2) bei den Walzenmischungen nur eine minimale Interkalation der Schichten durch die Polymer-Matrix zeigen, ist der Anstieg des Speichermoduls bei geringen Füllgraden sehr stark. Dies deutet auf eine gute Wechselwirkung auf Grund des guten Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen der Schichtsilikate hin, das größer ist als im Falle der Nanofasern.

Vergleicht man verschiedene Cellulose Typen und Prozessparameter, zeigt sich sehr deutlich der Einfluss der Morphologie, insbesondere der spezifischen Faser Oberfläche (Tab. 10.1). Die hier verglichenen Materialien weisen alle einen Cellulosevolumenbruch von  $\phi = 0,12$  auf. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche steigen auch die Werte für  $G'/G'_0$  (Abb. 10.8) kontinuierlich an.

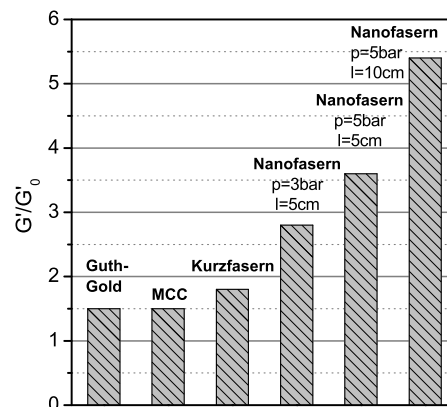


Abb. 10.8: Einfluss der Cellulosemorphologie auf den relativen Speichermodul  $G'/G'_0$

Der Unterschied zwischen MCC und Kurzfasern lässt sich auf den Übergang von Partikeln zu Fasern zurückführen, da beide nur geringe spezifische Oberflächen aufweisen. Beim Vergleich der Nanofasern wird der Einfluss der Prozessparameter Druck und Reaktorlänge deutlich. Erhöht man den Druck bei konstanter Reaktorlänge wirken stärkere Kräfte auf die koagulierende Mischung, so dass längere und dünnere Fasern entstehen, was zu einem Anstieg der spezifische Oberfläche führt. Diese Maßnahme ist nur erfolgreich, solange die Verweilzeit im Reaktor durch Druckerhöhung nicht kürzer als die Reaktionszeit wird. Wird die Reaktion nicht im Reaktor, also im Strömungsfeld abgeschlossen, kommt es zu einer Verschlaufung der ausfallenden Cellulosefasern. Die Verlängerung des Reaktors von 5 cm auf 10 cm bei gleichbleibendem Druck zeigt, dass im kürzeren Reaktor die Reaktion nur teilweise abgeschlossen wird, da ein Anstieg im relativen Speichermodul  $G'/G'_0$  von etwa 40 % zu beobachten ist (Abb. 10.8).

Zur Berücksichtigung der geometrischen Struktur der Füllstoffe wird die Guth-Gold-Gleichung um einen empirischen Formfaktor  $f$  erweitert (Gl. 6.4). Für die Berechnung des relativen Speichermoduls  $G'/G'_0$  wird das Aspektverhältnis der Fasern mit dem Formfaktor  $f$  gleichgesetzt, der in der Theorie dem Verhältnis von Länge zu Breite bei stäbchenförmigen Füllstoffgeometrien entspricht. Im Bereich kleiner Deformationen und geringer Füllstoffvolumenbrüchen bis 0,3 stimmt der, mit dieser Beziehung berechnete Modul, gut mit den experimentellen Daten überein (Abb. 10.9).

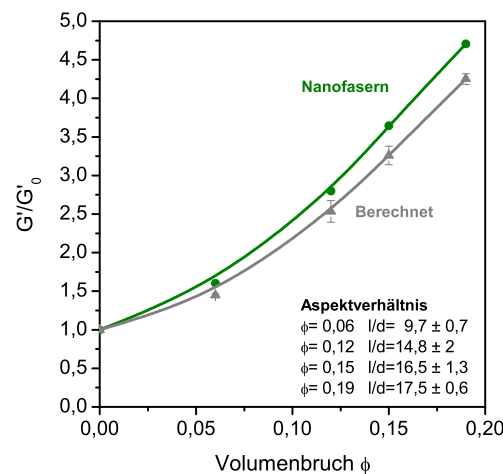


Abb. 10.9: Verlauf des relativen Speichermoduls  $G'/G'_0$  mit zunehmendem Aspektverhältnis

Für die Berechnung wurden die Aspektverhältnisse aus den TEM-Aufnahmen der Vulkanisate zu Grunde gelegt (Kap. 8.1). Der Unterschied zwischen experimentellen und berechneten Werten lässt sich auf systematische Fehler bei der Ermittlung der Aspektverhältnisse zurückführen. Außerdem geht die Theorie nur von interpartikulären Wechselwirkungen, aber nicht von Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen aus.

## 10.2 Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten

Elastomere zeigen bei periodischer, sinusförmiger Deformation ein nicht-lineares viskoelastisches Verhalten (Kap. 6.2), welches an unvernetzten Materialien bei konstanter Temperatur unter Variation der Deformationsamplitude von 0 bis 400 % charakterisiert wurde. Der Einfluss der Füllstoffmorphologie auf das viskoelastische Verhalten wird anhand des Verlaufs des Speichermoduls  $G'$ , des Verlustmoduls  $G''$  sowie des Verlustfaktors  $\tan\delta$  in Abhängigkeit der Deformationsamplitude betrachtet (Abb. 10.10).

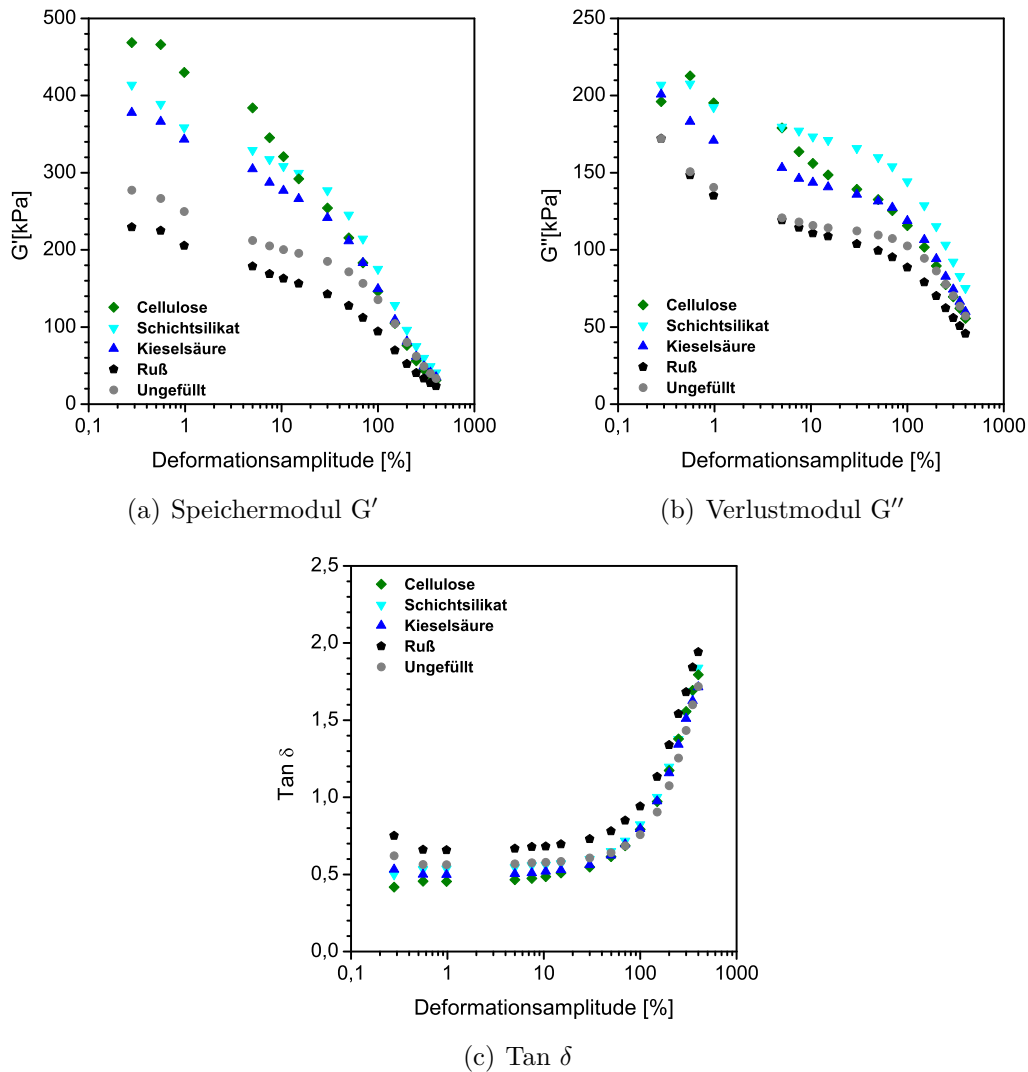


Abb. 10.10: Verlauf des Speichermoduls  $G'$ , des Verlustmoduls  $G''$  und  $\tan\delta$  in Abhängigkeit der Füllstoffmorphologie (10 phr)

## 10 Charakterisierung der unvernetzten Komposite

Bei den hier zu vergleichenden Materialien handelt es sich um Komposite ohne Vernetzungssystem und mit einem konstanten Füllstoffgehalt von 10 phr. Im Verlauf des Speichermoduls  $G'$  zeigt sich die Verbesserung der Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Füllstoff beim Wechsel der Morphologie von Partikeln zu Nanofasern bzw. Nanoplättchen. Die Werte der schichtsilikathaltigen Komposite liegen niedriger als die cellulosehaltigen, da es sich hier um Walzenmischungen mit einer mäßigen Dispersion und Interkalation der Schichten handelt. Der Verlustmodul  $G''$  im Bereich kleiner Deformationen sinkt in der Reihe Schichtsilikat, Cellulosenanofasern, Kieselsäure, Ruß  $\approx$  ungefüllter NBR ab. Dies lässt sich auf die Interaktion von Füllstoff und Polymermatrix zurückführen. Je stärker die Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen, desto niedriger ist der Anteil der dissipierten Energie an der Gesamtenergie, die in das System eingebracht wurde. Da das Material homogener wird, sinkt dem entsprechend der Verlustmodul  $G''$ . Für den Verlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  gilt: Je höher die  $\tan \delta$ -Werte, desto mehr ähnelt das Materialverhalten dem einer idealen newtonschen Flüssigkeit. Dies bedeutet, dass die Zähigkeit der Proben mit sinkendem  $\tan \delta$ , als Maß für die zunehmende Interaktion von Füllstoff und Matrix, steigt.

Deutlicher werden die Einflüsse der Füllstoffmorphologie auf die viskoelastischen Eigenschaften beim Vergleich verschiedener Cellulose Typen (Abb. 10.11).

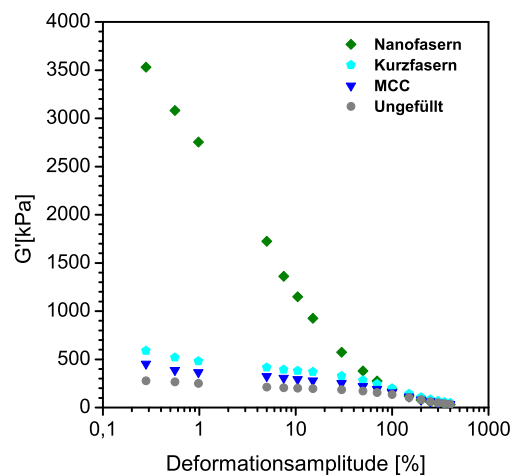


Abb. 10.11: Einfluss des Cellulose Typs auf den Verlauf des Speichermoduls  $G'$  ( $\phi=0,12$ )

Auf Grund des konstanten Füllstoffgehaltes und der gleichbleibenden chemischen Natur der Füllstoffoberfläche können die hier auftretenden Unterschiede im viskoelastischen Verhalten, auf den Einfluss der Füllstoffmorphologie zurückgeführt werden (Abb. 10.12). Die spezifische Oberfläche und damit auch die Grenzfläche zwischen Polymermatrix und Cellulose steigt in der Reihe mikrokristalline Cellulose,



Kurzfasern, Nanofasern an. Analog dazu nehmen die Werte für den Speichermodul  $G'$  bei kleinen Deformationsamplituden zu. Durch die größer werdende Oberfläche nimmt die Anzahl der möglichen Kontakte zwischen den Polymerketten und der Faseroberfläche zu, so dass die Energie, die notwendig ist, um eine bestimmte Deformation zu erreichen, ebenfalls ansteigt. Damit steigt sowohl der Anteil der elastisch gespeicherten Energie ( $G'$ ) als auch der Anteil der dissipierten Energie ( $G''$ ) an der, in das System eingebrachten, Energie an.

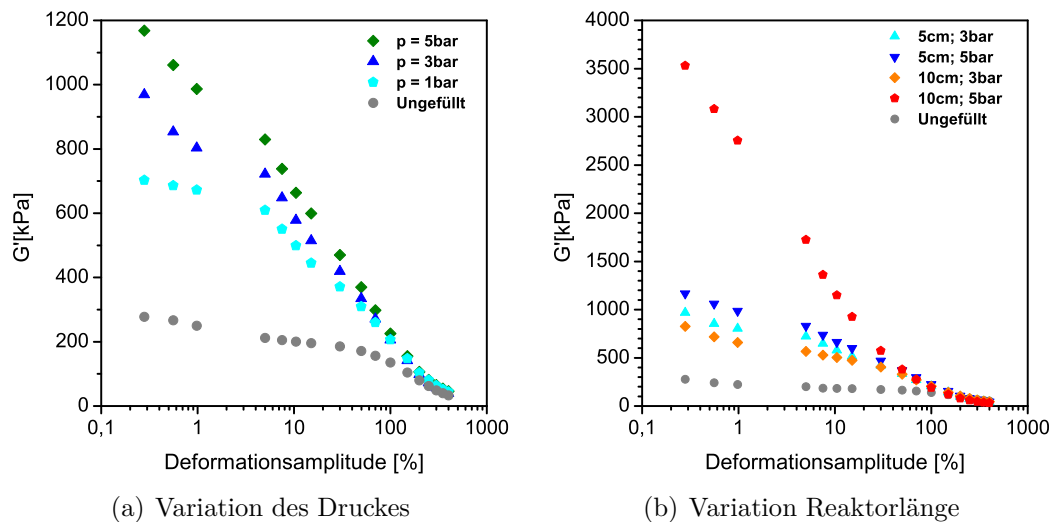


Abb. 10.12: Einfluss der Prozessparameter auf den Verlauf des Speichermoduls  $G'$  ( $\phi = 0,12$ )

Durch Variation des Druckes wird sowohl die Dehnrage, die auf die Reaktionsmischung im Reaktor wirkt, als auch die Verweilzeit der Komponenten im Strömungsfeld verändert. Solange die Fällungs- und Koagulationsreaktion im Strömungsfeld stattfindet, werden die Cellulosefasern ausgelängt und am Verschlaufen gehindert. Unter diesen Bedingungen gilt allgemein: Je höher die Dehnung, desto länger und dünner die Fasern. Durch das vergrößerte Aspektverhältnis steigt wiederum die spezifische Oberfläche und damit die Kontaktfläche zwischen Polymermatrix und Cellulosefasern. Mit sinkender Verweilzeit, bei steigendem Druck und konstanter Reaktorlänge, wird die Bildung der Fasern nicht mehr im Strömungsfeld abgeschlossen. Ein Teil der Faserbildung findet erst im Sammelbehälter statt. Aus diesem Grund ist der Anstieg im Speichermodul  $G'$  beim kurzen Reaktor mit 5 cm von 3 bar zu 5 bar deutlich geringer als beim längeren Reaktor mit 10 cm. Hier kann die Wirkung des Strömungsfeldes im Verlauf der Co-Koagulation optimal ausgenutzt werden, so dass ein gutes Aspektverhältnis und eine gute Dispersion der Fasern erreicht wird, wie die TEM-Aufnahmen zeigen (Kap. 8.4). Die Ergebnisse der dynamisch hergestellten Cellulosekomposite zeigen, dass über die Variation von Verweilzeit und Dehnrage Materialien mit einstellbaren viskoelastischen Eigenschaften zugänglich sind.

Bei der Herstellung der Schichtsilikat-Mischungen zeigt die Methode für die resultierenden Materialeigenschaften einen noch stärkeren Einfluss, da eine signifikante Verbesserung der Materialeigenschaften durch Dispersion der Silikatpartikel auf Grund von Interkalation bzw. Exfolierung der Silikatschichten erreicht werden kann. Hier zeigt die Verbesserung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen einen großen Effekt auf die verstärkenden Eigenschaften. Der Speichermodul  $G'$  steigt mit zunehmender Dispersion (Abb. 8.11) in der Reihe Walzenmischung, statische Prozessführung, dynamische Prozessführung.

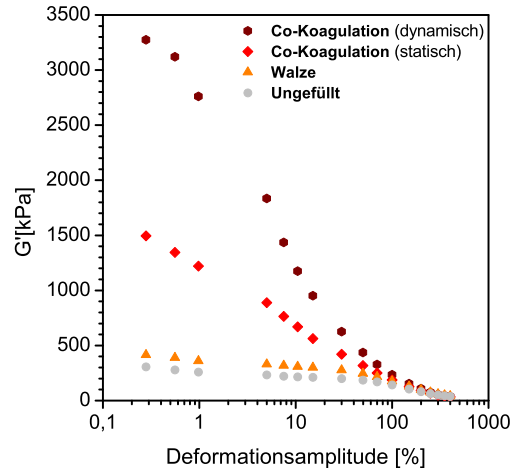


Abb. 10.13: Einfluss der Herstellungsparameter auf den Verlauf des Speichermoduls  $G'$  bei silikathaltigen Mischungen ( $\phi = 0,04$ )

Die Ergebnisse (Abb. 10.13) zeigen, dass die Mischbedingungen auf der Walze für eine Interkalation der Zwischenschichten mit Polymer nicht ausreichend sind (Abb. 8.11(a)). Im Fall der Co-Koagulation wird bereits durch das Anquellen des Schichtsilikates in Wasser eine Aufweitung der Schichtabstandes erreicht, so dass die Polymermatrix in Form der Latexmizellen deutlich einfacher in die Zwischenschichten gelangen kann. Dieser Effekt wird bei dynamischer Prozessführung noch verstärkt, da die Schichten durch die Wirkung des Strömungsfeldes noch weiter voneinander entfernt werden, so dass es hier zu einer teilweisen Exfolierung des Schichtsilikates kommt (Abb. 8.11(d)).

### 10.3 Relaxation des Fasernetzwerkes

Anders als bei partikuläre Füllstoffnetzwerke ist das Fasernetzwerk der Cellulose sehr flexibel. Relaxationsexperimente zeigen, dass bereits nach 15 Minuten Lagerung bei  $80^\circ\text{C}$  wieder 85 % des Ausgangswertes erreicht wird (Abb. 10.14).

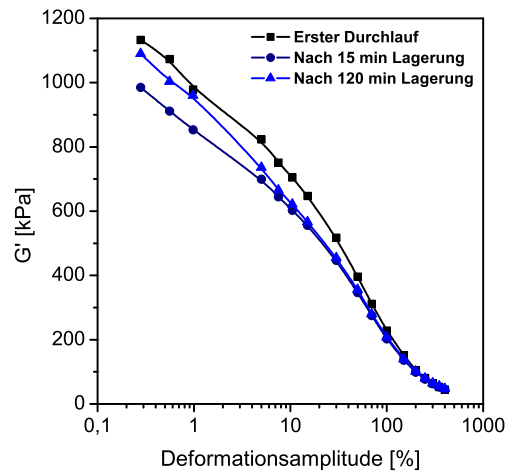


Abb. 10.14: Relaxation des Fasernetzwerkes ( $T = 80\text{ °C}$ ;  $\phi = 0,12$ )

Betrachtet man ein Material mit einem partikulären Füllstoffnetzwerk, so ist nach einem Amplitudendurchlauf von 0 bis 400 % das Füllstoffnetzwerk komplett abgebaut und die Füllstoffagglomerate aufgebrochen. Eine Reorganisation des Füllstoffnetzwerkes unter thermischem Einfluss findet nur oberhalb der Perkolationschwelle<sup>1</sup> und nur in geringem Ausmaß statt. Diese thermisch angeregte Reorganisation der Füllstoffagglomerate bei längeren Lagerzeiten wird als Flokkulation bezeichnet. Auch nach einer Lagerung von mehreren Tagen wird das Anfangsniveau im Speichermodul  $G'$  nicht wieder erreicht.

In Gegenwart der Cellulosenanofasern stellt sich ein völlig anderes Bild dar. Nach einem Amplitudendurchlauf bis 400 % Dehnung sinkt der Speichermodul  $G'$  zunächst auf das Niveau des ungefüllten Materials ab, erholt sich aber bis zu 85 % des Ausgangsniveaus nach Lagerungszeit von fünfzehn Minuten. Nach einer Lagerzeit von zwei Stunden wird das Ausgangsniveau bereits wieder zu 98 % erreicht.

Die hohe Flexibilität und das Relaxationsvermögen der fasergefüllten Komposite lässt sich auf intensive Interaktion der Fasern mit der Matrix zurückführen. Auf Grund der hohen Affinität von Fasern zu Polymermatrix sind die Wechselwirkungen, auch bedingt durch die große Kontaktfläche, sehr hoch, so dass die Polymerketten bei der Deformation nicht an der Füllstoffoberfläche abgleiten, sondern an der Faseroberfläche haften bleiben. Die Verankerung der Polymerketten durch Physisorption behindert die Platzwechselforgänge, die in einer unvernetzten Polymer-schmelze unter Belastung auftreten. Es entstehen also Netzknoten, die das Material einerseits steifer werden lassen und andererseits zu einer Relaxation der Polymer-

<sup>1</sup>Bei Überschreiten der Perkolationschwelle treten sprunghafte Änderungen in den Materialeigenschaften auf, die sich auf die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes ab einer bestimmten Feststoffkonzentration in der Polymermatrix zurückführen lassen.

ketten in den Ausgangszustand führen. Im Fall der nanofaserhaltigen Materialien ist die Verstärkung also nicht auf einem Füllstoffnetzwerk begründet, das bei Deformation irreversibel aufgebrochen wird, sondern auf einer Kombination aus einem vliesartigen Fasernetzwerk und der Bildung eines Faser-Polymernetzwerkes durch Physisorption. Diese beiden Aspekte sind die Ursache für die Flexibilität und das schnelle Relaxationsverhalten.

## 10.4 Bound Rubber

Auch über den *bound rubber* sind Rückschlüsse auf das Ausmaß der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen möglich (Kap. 6.4). Das Phänomen *bound rubber* begründet sich auf der Affinität von Polymermatrix und Füllstoffoberfläche. Durch Adsorption werden Polymerketten an aktiven Zentren auf der Füllstoffoberfläche verankert, so dass sich ihre Löslichkeit auch in einem ansonsten gut verträglichen Lösungsmittel verringert. Dieser stark gebundene Anteil kann auch nach mehrtägiger Extraktion nicht von der Füllstoffoberfläche desorbiert werden, wie der Vergleich der IR-Spektren von reiner Cellulose bzw. reinem NBR mit extrahierter Cellulose zeigt (Abb. 10.15).

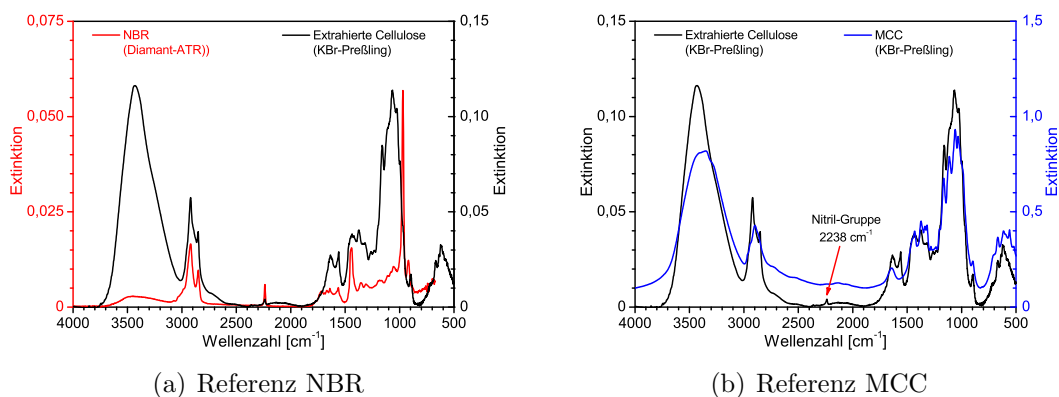


Abb. 10.15: Vergleich des IR-Spektren der extrahierten Cellulose mit den Ausgangsmaterialien

Neben den Banden der Cellulose ist die charakteristische Bande der Nitril-Gruppe bei etwa  $2240\text{ cm}^{-1}$  im Spektrum der extrahierten Cellulose zu beobachten (Abb. 10.15(b)). Hierbei handelt es sich um den *bound rubber*.

Über die IR-Spektroskopie ist nur eine qualitative Aussage möglich. Die quantitative Bestimmung des NBR-Anteils erfolgt über die Elementaranalyse des Stickstoffes der Nitril-Gruppen. Aus der Elementaranalyse ergibt sich im Mittel ein adsorbierter NBR-Anteil von  $1,94 \cdot 10^{-3}\text{ g/m}^2$  Celluloseoberfläche.

Bei einer mittleren Molmasse von 250 000 g/mol entspricht dies ungefähr 1000 Ketten pro  $\mu\text{m}^2$ .

$$\begin{aligned} m_{\text{NBR}} &= 1,94 \cdot 10^{-3} \text{ g/m}^2 \\ M_{\text{NBR}} &= 250000 \text{ g/mol} \\ \Rightarrow &10^{-18} \text{ mol NBR/m}^2 \\ \Rightarrow &10^{15} \text{ Ketten/m}^2 \\ \Rightarrow &1000 \text{ Ketten}/\mu\text{m}^2 \end{aligned}$$

Diese Berechnung soll eine Abschätzung der adsorbierten Polymerketten liefern. Die für die Berechnung zu Grunde gelegte mittlere Molmasse berücksichtigt nicht die breite Molmassenverteilung des radikalisch polymerisierten NBR. Trotzdem liefert die Information von etwa 1000 adsorbierten Ketten pro  $\mu\text{m}^2$ , dass die Celluloseoberfläche viele Kontaktstellen aufweist, an denen eine Interaktion von Fasern und Matrix stattfinden kann.

Durch die Belegung der Fasern mit einer fest gebundenen Polymerschicht werden die Wechselwirkungen zwischen Fasern vermindert. Auf Grund der fehlenden Agglomeratbildung im Vergleich zu kieselsäure- oder rußhaltigen Mischungen wird die Dispersion der Fasern in der Matrix deutlich verbessert. Außerdem nehmen die adsorptiv gebundenen Polymerketten mit ihren Doppelbindungen ebenfalls an der Vernetzung teil. Hier entstehen also neben den Netzknoten in der Matrix auch Netzknoten zwischen Faseroberfläche und Polymermatrix. Diese chemische Anbindung führt zu einer erhöhten Festigkeit der Materialien.

Neben der Reaktion der adsorbierten Polymerketten mit der Matrix, nehmen auch die restlichen Xanthogenatgruppen an der Vernetzung teil, wie die Auswertung des Vulkanisationsverhaltens gezeigt hat. Dies führt zu einem weiteren Anstieg der Netzknotenzahl und damit der Festigkeit der Elastomer-Cellulose-Nanokomposite.



## 11 Quellungseigenschaften der Vulkanisate

Das Quellverhalten von gefüllten Elastomeren gibt Auskunft über das Ausmaß der Phasengrenzschicht, deren Quellvermögen durch Physisorption oder auch chemische Anbindung der Polymerketten vermindert wird. Dieser Effekt zeigt sich um so deutlicher, je höher die Affinität zwischen Polymer und Füllstoff ist.

Mathematisch lässt sich dieses Phänomen mit Hilfe zweier Ansätze erfassen. Der Ansatz nach Lorenz und Park bezieht sich auf das Verhältnis der Gleichgewichtsquellgrade des gefüllten und des ungefüllten Materials (Gl. 6.8). Die Auswertung des Quellverhaltens nach Kraus bezieht sich auf die Kautschukvolumenbrüche der gefüllten und ungefüllten Materialien (Gl. 6.10).

Bei der Betrachtung der Änderung des Quellgrades von gefüllten Kompositen im Vergleich zum ungefüllten Material zeigt sich, dass das Quellvermögen durch alle hier untersuchten Füllstofftypen mit steigendem Feststoffgehalt vermindert wird. Betrachtet man das Verhältnis der Kautschukvolumenbrüche im ungefüllten und gefüllten Material  $V_{r0}/V_{rf}$  (Abb. 11.1(b)) zeigt sich der Einfluss der Morphologie der Füllstoffe deutlicher als bei Betrachtung des relativen Quellgrades  $Q_f/Q_0$  (Abb. 11.1(a)).

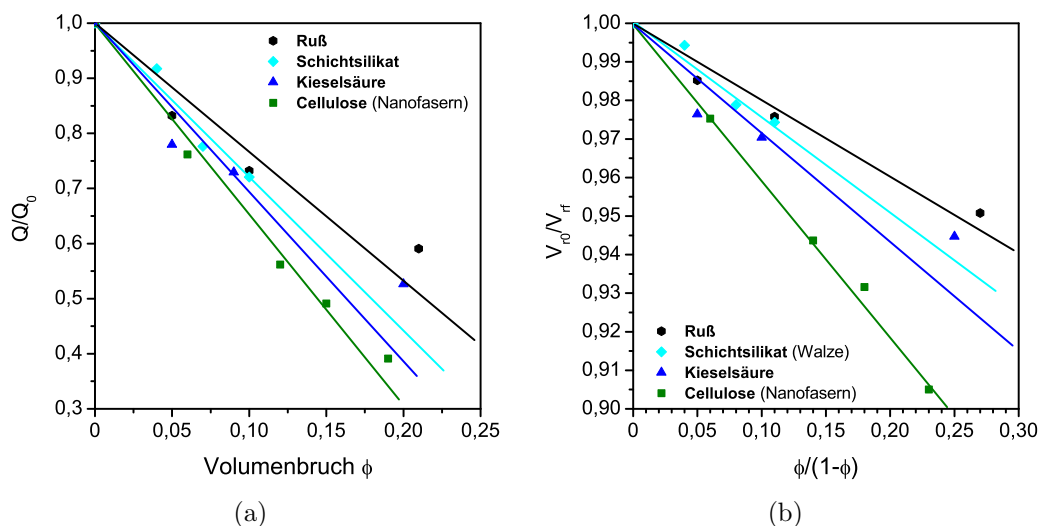


Abb. 11.1: Einfluss des Füllstofftyps auf das Quellungsverhalten mit zunehmendem Quellgrad

Durch die geringe Affinität des Rußes zur NBR-Matrix ist das Volumen des gequollenen Polymers in diesem Fall höher als bei den anderen Feststoffen, so dass auch mit zunehmendem Feststoffgehalt das Quellvermögen der Polymerphase wenig beeinflusst wird. Mit zunehmender Affinität steigt der Anteil des adsorbierten Polymers, welches ein deutlich geringeres Quellverhalten aufweist.

Als Folge davon wird die Quellfähigkeit der Polymermatrix immer weiter eingeschränkt. Der Anteil des adsorbierten Polymers steigt in der Reihe Ruß, Schichtsilikat, Kieselsäure, Cellulosenanofasern an. Die Verminderung des Quellvermögens und damit die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen nehmen also in der Reihe Ruß, Schichtsilikat  $\approx$  Kieselsäure, Cellulosenanofasern zu (Abb. 11.1). Cellulosenanofasern zeigen auf Grund ihrer morphologischen Charakteristika die stärksten Wechselwirkungen mit der NBR-Matrix, so dass das Quellvermögen im Vergleich zum ungefüllten Material am stärksten herabgesetzt wird. Kieselsäure und nicht-interkaliertes Schichtsilikat zeigen einen vergleichbaren Effekt. Die spezifischen Oberflächen liegen zwar unterhalb der von Cellulose, aber der polare Charakter der Partikeloberflächen sorgt für eine gute Affinität zwischen Matrix und Füllstoff und damit für eine Verringerung des Quellvermögens. Das Quellvermögen der rußhaltigen Komposite liegt dagegen höher als bei den anderen Füllstofftypen, da die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen auf Grund der unpolaren Oberfläche der Rußpartikel geringer sind.

Der Vergleich verschiedener Cellulosearten zeigt, dass der relative Quellgrad  $Q_f/Q_0$  bei konstantem Füllstoffgehalt und steigender spezifischer Oberfläche sinkt (Abb. 11.2(a)). Diese Tendenz zeigt sich auch beim Vergleich der Verhältnisse der Kautschukvolumenbrüche  $V_{r0}/V_{rf}$ .

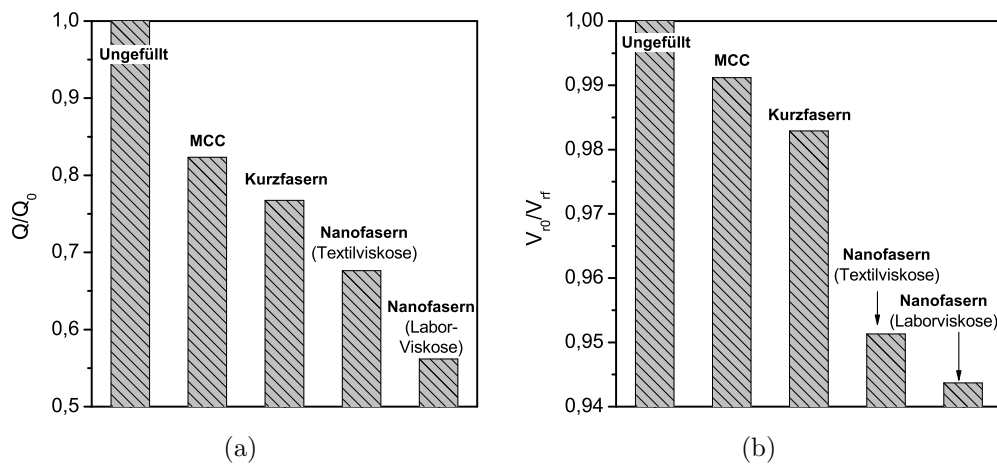


Abb. 11.2: Einfluss der Cellulosemorphologie auf das Quellungsverhalten bei konstantem Cellulosegehalt  $\phi = 0,12$

Da das Verhältnis der Kautschukvolumenbrüche ein Maß für die Einschränkung des Quellvermögens der Polymermatrix in Gegenwart von Füllstoffen ist, ist der Unterschied zwischen partikulärer Cellulose und Kurzfasern gegenüber den Nanofasern ausgeprägter als bei Betrachtung der relativen Quellgrade.



Da der Cellulosegehalt und der chemische Charakter der Faseroberfläche gleich bleiben, wird die Verminderung nur durch den Einfluss der steigenden Faseroberfläche hervorgerufen. Mit zunehmender Faseroberfläche nimmt die Anzahl der Kontaktstellen zu, an denen Polymerketten adsorbiert werden können, so dass der Anteil des adsorbierten Polymers mit vermindertem Quellgrad zunimmt. Steigt der Anteil des adsorbierten Polymers, sinkt die Menge an aufgenommenem Lösungsmittel. Die hier untersuchten Nanofasern unterscheiden sich nur geringfügig in der spezifischen Oberfläche. Allerdings sind die Fasern aus Textilviskose länger (Abb. 8.5), so dass bei gleichem Cellulosegehalt weniger Fasern pro Volumeneinheit vorhanden sind. Damit sinkt die Anzahl der Kontaktstellen pro Volumeneinheit und das Quellverhalten wird weniger stark eingeschränkt.

Beim Vergleich der schichtsilikathaltigen Materialien zeigt sich, wie stark die Materialeigenschaften vom Herstellungsverfahren abhängen. Auch hier wird der Mischmethode auf der Walze das statische und das dynamische Verfahren der Co-Koagulation von Latex-Schichtsilikatsuspensionen gegenübergestellt.

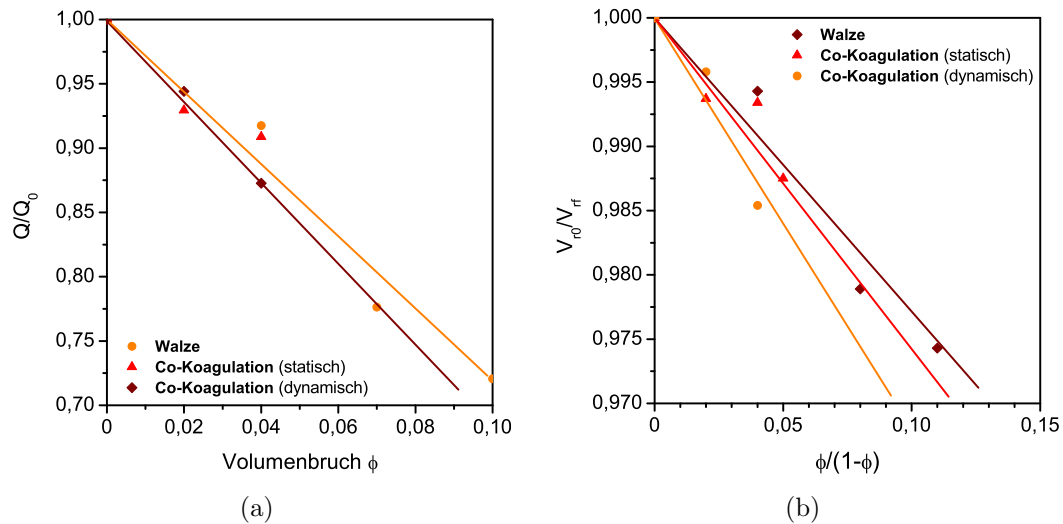


Abb. 11.3: Einfluss der Silikatdispersion auf das Quellungsverhalten mit zunehmendem Silikatgehalt

Sowohl die relativen Quellgrade  $Q_f/Q_0$  als auch die Verhältnisse der Kautschukvolumenbrüche  $V_{r0}/V_{rf}$  sinken mit steigendem Füllstoffgehalt und zunehmender Kontaktfläche von Polymermatrix und Silikatoberfläche (Abb. 11.3). Durch die Einlagerung von Polymer in den Zwischenschichten wird das Quellvermögen der Matrix auf Grund des größeren, an der Füllstoffoberfläche adsorbierten, Anteils verringert. Dieser Anteil nimmt durch Verbesserung der Dispersion und Vergrößerung der Kontaktfläche zu, so dass mit zunehmender Interphase das Quellvermögen abnimmt und die Lösungsmittelaufnahme des Vulkanisates sinkt.



## 12 Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate

Um das Eigenschaftsbild der Vulkanisate bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurde die Härte, das Verhalten im Zugversuch und die dynamisch-mechanischen Eigenschaften im Torsionsversuch untersucht.

### 12.1 Härte

Die Härte nach Shore A gehört zu den Eigenschaften, die stark vom Feststoffanteil und seiner Dispersion sowie von der Vernetzungsdichte abhängen (Tab. 4.2). Der Vergleich cellulosehaltiger Materialien mit herkömmlichen Füllstoffsystemen, Ruß bzw. Kieselsäure, zeigt, dass im Bereich kleiner Volumenbrüche Cellulosefasern einen stärkeren Einfluss aufweisen (Abb. 12.1). Die Cellulosenanofasern sind auf Grund der dynamischen Prozessführung in der Matrix gut dispergiert, so dass die Anzahl der Kontakte von Faseroberfläche zu Polymermatrix höher sind als bei Kieselsäure und Ruß. Dies führt zu einer guten Wechselwirkung, die bei kleinen Füllstoffgehalten deutlich höher liegt als bei ruß- und kieselsäuregefüllten Materialien.

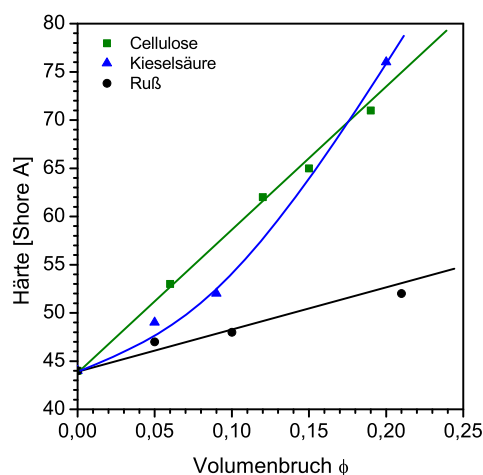


Abb. 12.1: Härte Shore A

Mit steigendem Volumenbruch zeigen Cellulosefasern und Kieselsäure ähnliche Werte. Im Fall der Cellulose zeigt die Härte für die untersuchten Cellulosegehalte einen nahezu linearen Zusammenhang, während die kieselsäurehaltigen Materialien einen abrupten Anstieg beim Überschreiten der Perkolationschwelle oberhalb eines Volumenbruchs von  $\phi = 0,09$  aufweisen. Dies beweist auch, dass die Perkolationschwelle im Fall der Cellulose bereits bei geringen Faservolumenbrüchen überschritten wird, da keine sprunghafte Änderung mit steigendem Cellulosegehalt beobachtet werden kann. Rußhaltige Materialien liegen deutlich niedriger, da sich auf Grund der geringen Polarität des Rußes nur wenig Interaktion mit der NBR-Matrix zeigt.

## 12.2 Dynamisch-mechanische Eigenschaften

Der Schwerpunkt der dynamisch-mechanischen Analyse liegt auf der Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften (Kap. 6.5.1) Insbesondere die Tieftemperatureigenschaften im Bereich des Glasübergangs sind hier von Interesse, da hier der Verlustmodul  $G''$  ein Maximum aufweist, das Auskunft über die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung gibt.

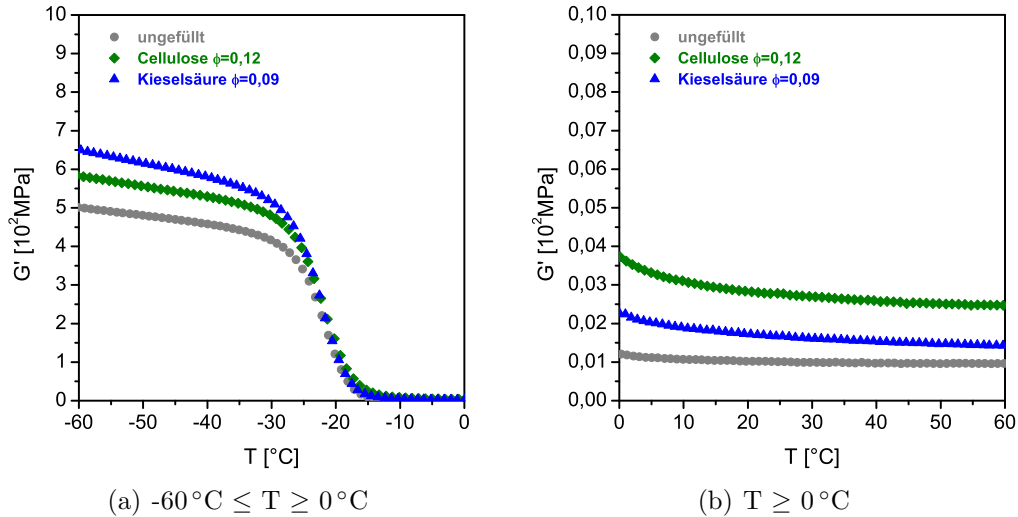


Abb. 12.2: Verlauf des Speichermoduls  $G'$  in Gegenwart verschiedener Füllstoffe

Anhand der Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  ist eine Aussage über die Steifigkeit des Materials möglich. Beim Vergleich der hier vorgestellten Messungen muss beachtet werden, dass zwar die Gewichtsanteile der Füllstoffe gleich sind, aber auf Grund der unterschiedlichen Dichte verschiedene Füllstoffvolumenbrüche  $\phi$  vorliegen.

Unterhalb der Glasstemperatur liegt der Speichermodul  $G'$  für das kieselsäuregefüllte Material höher, es ist also steifer (Abb. 12.2(a)). Dies ändert sich nach Erwärmung über die Glasstemperatur hinaus (Abb. 12.2(b)). Im gummielastischen Bereich oberhalb  $T_g$  ist das cellulosehaltige Material steifer, da die Beweglichkeit der Polymerketten durch die chemische Anbindung an die Fasern stärker eingeschränkt ist als in Gegenwart der partikulären Kieselsäureagglomerate. Der Einfluss der Kettenbeweglichkeit ist im Bereich unterhalb der Glasstemperatur  $T_g$  nicht so stark ausgeprägt.

Anhand der Lage des Maximums des Verlustmoduls  $G''$  wird die Glasübergangstemperatur bestimmt. Die Peakhöhe gibt Auskunft über die Intensität der Wechselwirkung der Füllstoffe mit der Polymermatrix. Im Allgemeinen gilt: Je homogener das Material, desto weniger eingetragene Energie wird dissipiert, desto besser die Wechselwirkung zwischen Matrix und Füllstoff.

Aus diesem Grund liegt das  $G''$ -Maximum für ungefüllte Systeme unterhalb des Maximums der gefüllten Systeme. Der ungefüllte NBR zeigt also das kleinste  $G''$ -Maximum auf Grund der Homogenität des Materials (Abb. 12.3). Beim Vergleich der cellulosenanofaser- und kieselsäuregefüllten Materialien zeigt sich ein geringer Unterschied in den  $G''$ -Maxima. Das kleinere  $G''$ -Maximum des cellulosenanofaserhaltigen Materials weist auf eine bessere Interaktion der Fasern mit der Matrix als der Kieselsäureagglomerate mit der Matrix hin. Die lässt sich auf die bessere Dispersion der Fasern und damit die größere Kontaktfläche zwischen Fasern und umgebender Polymermatrix zurückführen (Abb. 8.4(b), Abb. 8.12(d)).

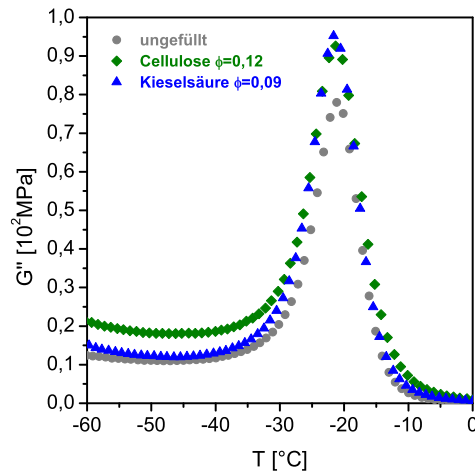


Abb. 12.3: Verlauf des Verlustmoduls  $G''$  in Gegenwart verschiedener Füllstoffe

Der Verlustfaktor  $\tan \delta$  steht für das Verhältnis von  $G''/G'$ . Wenn der Anteil der dissipierten Energie ( $G''$ ) schneller zunimmt als der Anteil der elastisch gespeicherten Energie ( $G'$ ), nimmt auch der Verlustfaktor  $\tan \delta$  zu. Mit zunehmendem  $\tan \delta$  steigt also das Dämpfungsvermögen der Materialien bei dynamischer Beanspruchung. Die Messungen zeigen, dass das Dämpfungsvermögen des ungefüllten Materials höher ist als das Dämpfungsvermögen der gefüllten Materialien (Abb. 12.4)

Beim Vergleich der unterschiedlichen Cellulosearten zeigen die  $G''$ -Maxima eine starke Abhängigkeit von der Fasermorphologie (Abb. 12.5). Je besser die Dispersion der Fasern, desto besser die Wechselwirkung zwischen Fasern und Polymermatrix, desto kleinere  $G''_{\max}$ . Obwohl die Nanofasern aus Textil- und Rayonviskose nahezu identische morphologische Charakteristika aufweisen (Tab. 8.3, Abb. 8.6), zeigt die Auswertung, dass die Wechselwirkung der Matrix mit den Fasern aus Textilviskose stärker ist. Dies lässt sich auf das Vorhandensein eines Polyamids in der Textilviskose zurückführen. Dieses Polyamid, das als Verarbeitungshilfsmittel beim Spinnen dient, bewirkt hier eine Homogenisierung des Materials, da die NBR-Matrix durch

die Zugabe steifer wird. Der Unterschied in der Steifigkeit von NBR-Polyamid-Blend gegenüber den Fasern wird also geringer.

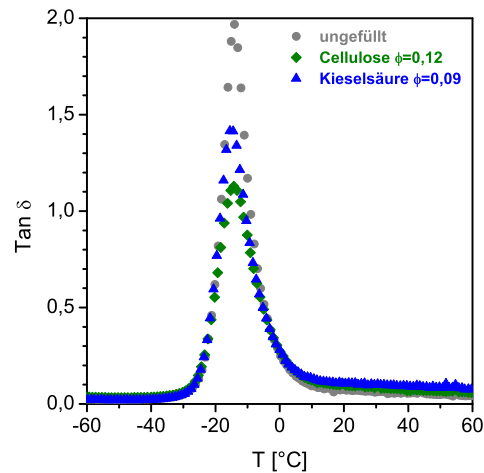


Abb. 12.4: Verlauf des Verlustfaktors  $\tan \delta$  in Gegenwart verschiedener Füllstoffe

Vergleicht man die Glasübergangstemperaturen eines Polymers gefüllt mit verschiedenen Cellulose Typen ermittelt über DSC bzw. dynamische-mechanische Analyse, zeigt sich, dass die absoluten Werte der verschiedenen Messmethoden zwar deutlich auseinander liegen, aber die Tendenzen bei beiden identisch sind (Abb. 12.6).

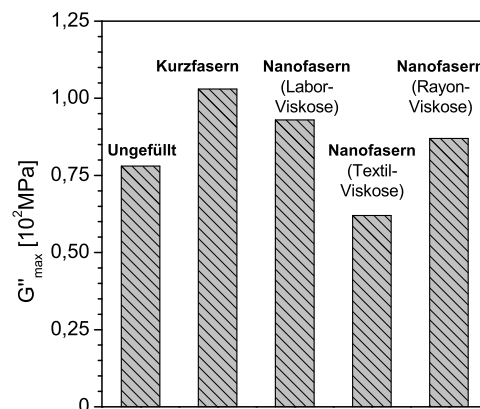


Abb. 12.5: Maximum des Verlustmoduls  $G''$  in Abhängigkeit der Cellulosemorphologie

Der Übergang der NBR-Matrix in den Zustand der glasartig erstarrten Schmelze wird durch die Gegenwart der Cellulose nicht beeinflusst. Im Bereich des Glasübergangs bewirkt die Wechselwirkung der Faser Oberfläche mit der Polymermatrix keine Beeinträchtigung der Kettenbeweglichkeit gegenüber dem ungefüllten Material.

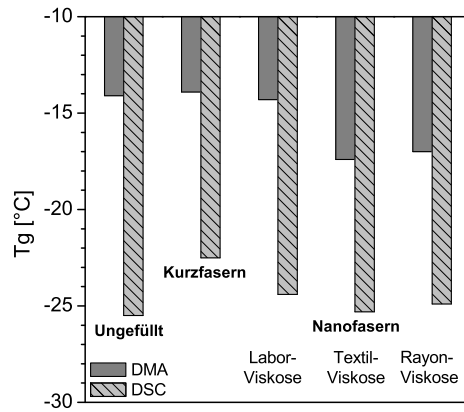


Abb. 12.6: Einfluss der Cellulosemorphologie auf Tg

Bringt man die über beide Messmethoden ermittelten Daten in Korrelation, ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Abb. 12.7).

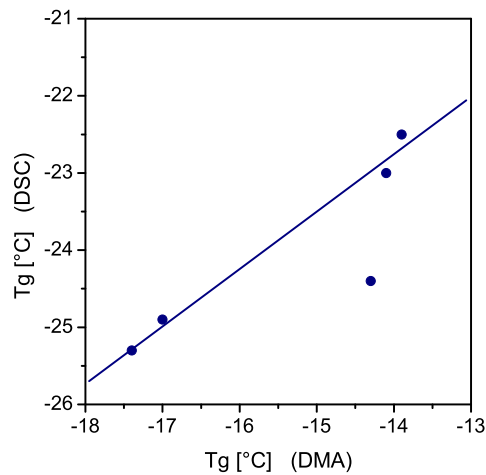


Abb. 12.7: Vergleich der Messmethoden

### 12.2.1 Anisotropie der dynamisch-mechanischen Eigenschaften

Nach Orientierung der Fasern am Kalandertisch soll untersucht werden, ob diese Orientierung einen Einfluss auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate hat. Verglichen werden hier zwei Fasertypen: Cellulosekurzfasern und Cellulosenanofasern. Die Materialien werden in Form von Streifenproben in Torsion untersucht. Die Faserausrichtung wird zum einen parallel zur Befestigung und zum anderen orthogonal zur Befestigung gewählt (Abb. 12.8).

Bei dem gewählten Aufbau wird erwartet, dass die Proben mit paralleler Orientierung eine höhere Flexibilität aufweisen, da sich die Fasern im Idealfall um ihre eigene

Achse drehen. Je länger die Fasern, desto stärker der Effekt, da die Biegsamkeit der Vulkanisate durch die Steifigkeit der langen Fasern stärker beeinträchtigt wird. Bei orthogonaler Orientierung werden die Fasern zu einem Kreisbogen gekrümmt. Durch die Phasenbindung und die starken adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Polymermatrix und Fasern, wird sich das Material in dieser Richtung steifer verhalten.

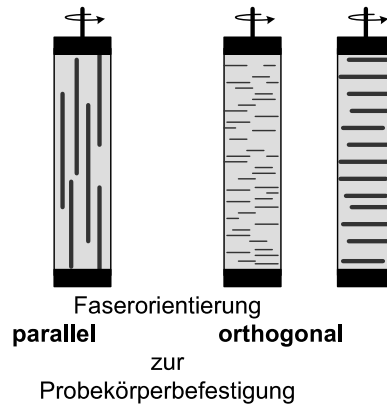


Abb. 12.8: Deformationsrichtung der Streifenproben im dynamisch-mechanischen Experiment

Entgegen den Erwartungen zeigen die Messungen weder für die Nanofasern noch für die Kurzfasern ein anisotropes Verhalten in den dynamisch-mechanischen Eigenschaften (Abb. 12.9 - Abb. 12.11). Der höhere Speichermodul im gummielastischen Bereich zeigt nur, dass die Nanofasern einen höheren verstärkenden Effekt hervorrufen als die Kurzfasern (Abb. 12.9(b)), und dadurch das Material unabhängig von der Orientierung steifer wird.

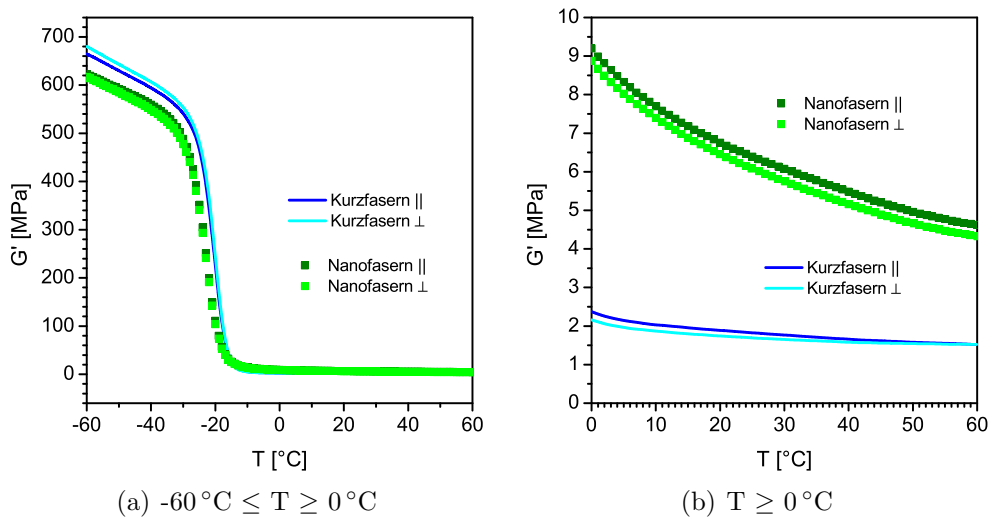


Abb. 12.9: Einfluss der Faserorientierung im auf den Speichermodul  $G'$



Der niedrigere maximale Verlustmodul  $G''_{\max}$  zeigt, dass die Nanofaser-Elastomer-Komposite homogener sind als die kurzfasernhaltigen Komposite (Abb. 12.10). Dies beruht auf der gleichmäßigeren Verteilung der Nanofasern in der Polymermatrix. Die Faserdimensionen im nm-Bereich und die geringe Agglomerationsneigung führen zu einer höheren Anzahl an Fasern pro Volumeneinheit. Im Falle der Kurzfasern mit einer mittleren Faserlänge von  $200\ \mu\text{m}$  ist die Anzahl der Fasern und damit der möglichen Kontaktstellen zur Polymermatrix pro Volumeneinheit deutlich geringer, so dass das Material weniger der eingetragenen Energie elastisch speichern kann.

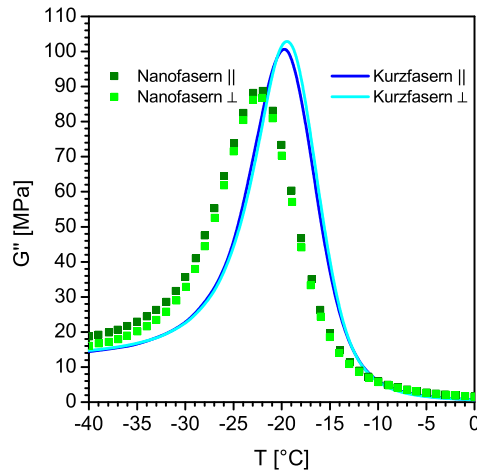


Abb. 12.10: Einfluss der Faserorientierung im auf den Verlustmodul  $G''$

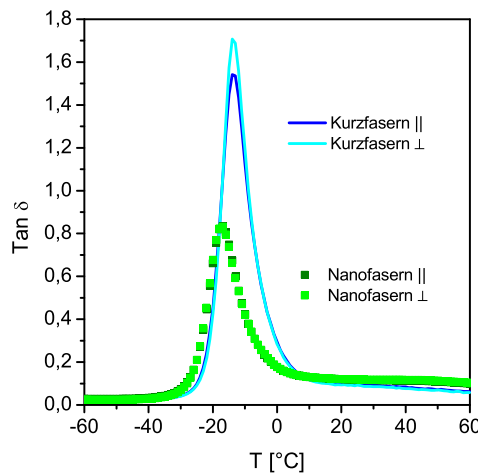


Abb. 12.11: Einfluss der Faserorientierung im auf den Verlustfaktor  $\tan \delta$

Der Vergleich der Verlustfaktoren  $\tan \delta$  zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den nanofaserhaltigen und den kurzfasernhaltigen Kompositen (Abb. 12.10). Das Verhältnis von Verlustmodul  $G''$  zu Speichermodul  $G'$  liegt für die kurzfasernhaltigen

Materialien höher. Hier ist der Anteil der dissipierten Energie gegenüber dem Anteil der elastisch gespeicherten Energie deutlich größer, als im Fall der nanofaserhaltigen Materialien.

Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften eines gefüllten Materials begründen sich sowohl auf die Qualität als auch die Quantität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen. Da sich die untersuchten Materialien nur in der Faserorientierung, aber nicht in der Fasermorphologie, insbesondere nicht in der spezifischen Oberfläche unterscheiden, zeigt sich nur der Unterschied zwischen Kurzfasern und Nanofasern, welcher sich auf die spezifische Oberfläche und damit die Quantität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zurückführen lässt.

### 12.2.2 Relaxation des Fasernetzwerkes

Die Flexibilität des Fasernetzwerkes zeigt sich nicht nur in den viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien (Kap. 10.3), sondern auch in den Eigenschaften der Vulkanisate (Abb. 12.12). Zur Bestimmung des Relaxationsverhaltens wird das Material bei Raumtemperatur mit einer Deformationsamplitude von 0,1 bis 2,5 % bei einer Frequenz von 1 Hz deformiert. Nach dem ersten Amplitudendurchlauf wird die Probe für einen Zeitraum von fünfzehn, dreißig und sechzig Minuten im Gerät bei Raumtemperatur ohne Deformation gelagert. Danach wird erneut ein Amplitudendurchlauf durchgeführt.

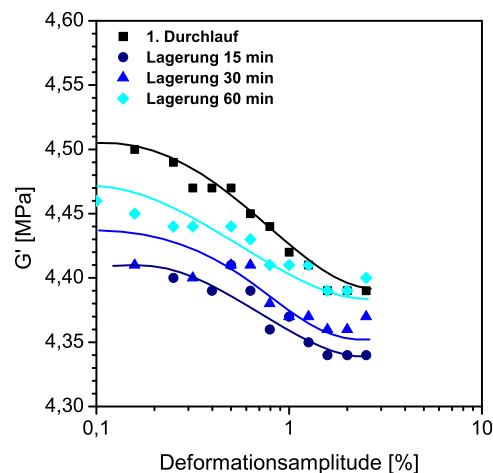


Abb. 12.12: Relaxation des Fasernetzwerkes

Nach einer Lagerungszeit von einer Stunde erreicht das Material bei kleinen Deformationen 98 % des Ausgangswertes des ersten Amplitudendurchlaufs. Ähnlich wie bei den unvernetzten nanofaserhaltigen Kompositen zeigt das Fasernetzwerk auch im Vulkanisat eine schnelle und nahezu vollständige Relaxation in den Ausgangszu-

stand. Da die Beweglichkeit der Polymerketten durch die Vernetzung eingeschränkt ist, ist der Unterschied zwischen  $G'_0$  und  $G'_\infty$  geringer als bei den unvernetzten Kompositen, so dass die nahezu vollständige Relaxation schneller erreicht wird. Die Netzknoten, die bei der Vulkanisation entstehen, bewirken einen zusätzlichen rückstellenden Effekt zu den Kontaktstellen, an denen die Polymerkette adsorptiv an die Faser Oberfläche gebunden ist.

### 12.3 Zug-Dehnungs-Eigenschaften

Im unteren Dehnungsbereich wird die Elastizität des Materials durch die Kautschukmatrix und deren Wechselwirkung mit dem Füllstoff dominiert (Kap. 6.5.2) Mit zunehmender Dehnung kommt der Einfluss des Füllstoffnetzwerkes, hervorgerufen durch die interpartikulären Wechselwirkungen der Feststoffe, zum Tragen. Überschreitet die in das System eingebrachte Energie alle diese Wechselwirkungen, kommt es zum Zerreißen des Materials (Abb. 12.13).

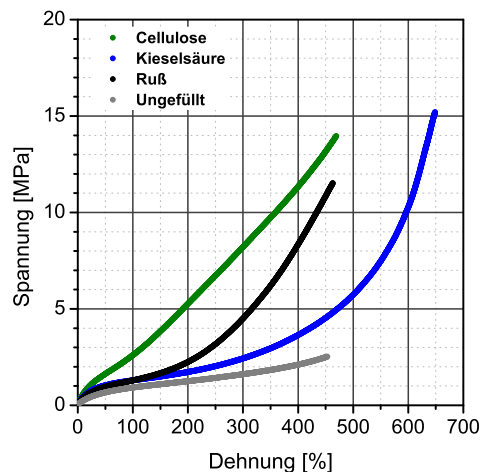


Abb. 12.13: Zug-Dehnungs-Verhalten von gefülltem NBR

Der Verlauf der Zug-Dehnungs-Kurven im Dehnungsbereich über 200 % zeigt für das rußgefüllte Material einen stärkeren Anstieg der Spannungswerte, aber auch eine geringere Reißdehnung, sowie eine geringere Reißfestigkeit als für das kieselsäuregefüllte Material. Dies lässt sich auf die unterschiedlichen Feststoffvolumenbrüche der hier verglichenen Materialien zurückführen. Alle Mischungen haben einen Feststoffgehalt von 20 phr, die dazugehörigen Volumenbrüche liegen für Cellulose bei  $\phi = 0,12$ , für Ruß bei  $\phi = 0,10$  und für Kieselsäure bei  $\phi = 0,09$ .

Der Vergleich der Reißdehnung der verschiedenen Kompositmaterialien in Abhängigkeit von Füllstofftyp und Füllstoffvolumenbruch, zeigt für Ruß, Kieselsäure und auch die Schichtsilikate einen Anstieg mit zunehmendem Volumenbruch  $\phi$  bis zum Erreichen eines Maximums. Wird der Feststoffanteil weiter erhöht nimmt die Reißdehnung wieder ab (Abb. 12.14(a)).

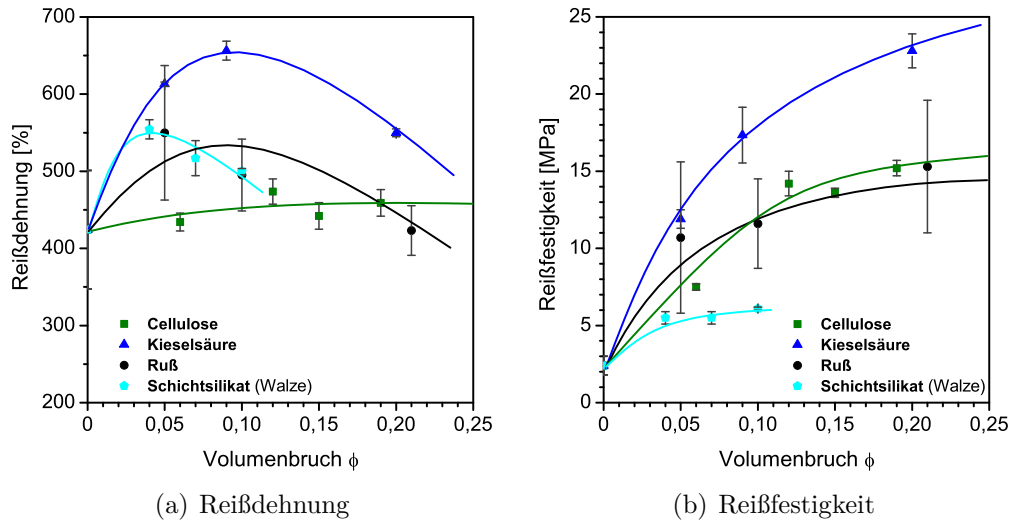


Abb. 12.14: Vergleich der Zug-Dehnungs-Eigenschaften in Abhängigkeit von Füllstofftyp

Dies zeigt, dass der verstärkende Effekt der verschiedenen Feststoffe nur bis zu einem gewissen Füllgrad ansteigt. Mit wachsendem Feststoffanteil nimmt der Anteil der interpartikulären Wechselwirkungen an der Verstärkung gegenüber den Feststoff-Matrix-Wechselwirkungen zu. Wird die Ausdehnung der Feststoffagglomerate zu groß, kommt es zu Inhomogenitäten im Material und die Reißdehnung sinkt. Je besser die Dispersion des Feststoffes in der Polymermatrix, bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen Partikeloberfläche und Polymerketten, desto höher die Reißdehnung. Die benötigte Menge Feststoff bis zum Erreichen der maximalen Reißdehnung steigt in der Reihe Schichtsilikat, Kieselsäure  $\approx$  Ruß an. Dies lässt sich auf die Homogenität der Komposite zurückführen. Da die hier diskutierten Schichtsilikat-Komposite auf der Walze gemischt wurden, ist die Partikelgröße, auf Grund der fehlenden Interkalation bzw. Exfolierung, deutlich größer als die der Kieselsäure- oder Rußagglomerate (Abb. 8.11(a), Abb. 8.12(b)), Abb. 8.12(d)), so dass im Vulkanisat mehr Fehlstellen vorhanden sind, an denen Risse auftreten können. Da die Kontaktfläche geringer ist, kann auch die gute Affinität von Schichtsilikatoberfläche mit der Polymermatrix diesen Effekt nicht kompensieren. Aus diesem Grund liegt die Reißdehnung bei den schichtsilikathaltigen Materialien im gesamten Füllgradbereich unterhalb von Ruß und Kieselsäure.

Cellulosenanofaserhaltige Komposite zeigen hier ein völlig anderes Verhalten. Hier zeigt sich erneut die Besonderheit des Fasernetzwerkes. Durch die gute Dispersion und die geringe Agglomeration der Fasern ist das Fasernetzwerk flexibel, so dass die Reißdehnung nahezu konstant bleibt. Betrachtet man den Verlauf der Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom Feststoffanteil, zeigt sich, dass für alle Typen mit steigendem Füllgrad ein Grenzwert erreicht wird (Abb. 12.14(b)). Die niedrigen Werte für die schichtsilikathaltigen Komposite lassen sich auf die Herstellungsmethode zurückführen. Die auf der Walze gemischten Materialien zeigen wegen der Partikelgröße und der geringen Interkalation weniger Interaktion mit der Matrix, als auf Grund der Polarität der Oberfläche zu erwarten wäre.

In Gegenwart von Cellulosenanofasern werden höhere Reißdehnung erreicht, da die Flexibilität des Materials durch die Stabilität des Fasernetzwerkes unterstützt wird. Im Gegensatz zu Kieselsäure und Ruß erreichen die Reißdehnungen bei cellulosenanofaser- und schichtsilikathaltigen Kompositen im untersuchten Füllgradbereich einen Grenzwert. Dies deutet darauf hin, dass auch mit zunehmendem Nanofaser- bzw. Nanoplättchegehalt keine weiteren Eigenschaftsverbesserungen zu erreichen sind. Die Cellulosenanofasern und die Schichtsilikate zeigen ihr Optimum in der Verstärkung bei geringen Füllgraden, während Kieselsäure und Ruß bei geringen Feststoffgehalten überwiegend hydrodynamische Verstärkung aufweisen. Erst beim Überschreiten der Perkolationsschwelle zeigen sich hohe Verstärkungseffekte durch die Bildung eines Füllstoffnetzwerkes.

Die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate im Zugversuch werden also durch teilweise gegenläufige Effekte bestimmt. Dies ist einerseits die Dispersion der Feststoffpartikel und andererseits die Affinität von Feststoff zu Polymermatrix, bedingt durch den chemischen Charakter von Feststoffoberfläche und Matrix sowie die interpartikulären Wechselwirkungen, die für das Agglomerationsverhalten verantwortlich sind. Dies zeigt sich nicht nur in der Abhängigkeit der Reißdehnung und der Reißfestigkeit vom Feststofftyp und dem Feststoffgehalt, sondern auch in der Bruchenergie (Abb. 12.15).

Wie auf Grund der schlechten Dispersion und der geringen Interkalation zu erwarten, liegen die Werte für die schichtsilikathaltigen Komposite ebenfalls am niedrigsten. Die rußhaltigen Komposite liegen zwischen den cellulosenanofaser- bzw. kieselsäurehaltigen Kompositen und den schichtsilikathaltigen Kompositen, da die Wechselwirkung des Rußes mit der Polymermatrix zwar geringer ist, aber der Ruß sich besser mechanisch in der Matrix verteilen lässt als die Silikatpartikel. Die Komposite mit Cellulosenanofasern und Kieselsäure liegen in Bezug auf die Bruchenergie in der gleichen Größenordnung. Dies lässt sich auf die gute Interaktion von Feststoffoberfläche mit der Polymermatrix zurückführen.

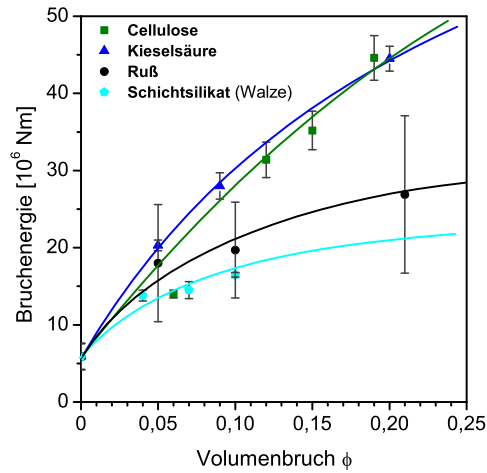


Abb. 12.15: Einfluss des Füllstofftyps auf die Bruchenergie

Betrachtet man den Bereich kleiner Dehnungen erhält man im linearen Bereich den Young Modul als Proportionalitätsfaktor zwischen Spannung und Dehnung gemäß dem Hook'schen Gesetz (Gl. 6.13). Je geringer die Elastizität des untersuchten Materials, desto mehr Kraft muss aufgewendet werden, um eine bestimmte Dehnung zu erreichen. Dies bedeutet für den Young Modul, dass er mit abnehmender Elastizität ansteigt.

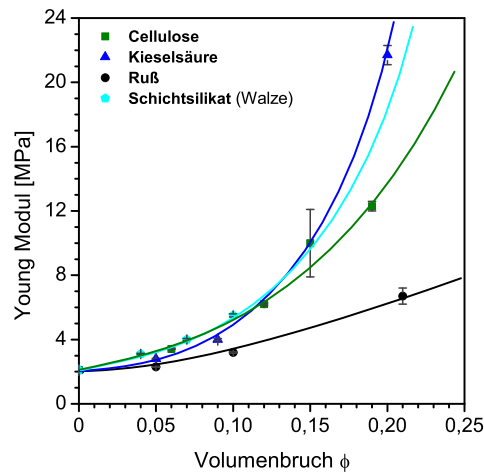


Abb. 12.16: Einfluss des Füllstofftyps auf den Young Modul

Bei den hier verglichenen Materialien steigt der Young Modul in der Reihe Ruß, Kieselsäure  $\approx$  Schichtsilikat, Cellulosenanofasern (Abb.12.16), also mit zunehmender Kontaktfläche zwischen Feststoff und Polymermatrix an.

Vergleicht man den, aus dem Zug-Dehnungsexperiment ermittelten, Young Modul mit dem, im dynamischen Experiment gemessenen, Speichermodul  $G'$  zeigen sich die gleichen Tendenzen (Tab. 12.1)

Tab. 12.1: Vergleich der Elastizitätsmoduli  $G'$  und Young Modul

	$G'$ [MPa]	Young Modul [MPa]
Ruß	0,9	2,5
Kieselsäure	1,7	3
Schichtsilikat	1,6	3
Cellulosenanofasern	2,8	5,5

Die Cellulosenanofasern zeigen den stärksten Einfluss, da auf Grund der guten Dispersion die Interaktion von Polymermatrix und Faseroberfläche am größten ist. Da beim Mischen auf der Walze keine ausreichenden Scherkräfte für eine effektive Interkalation der Schichtsilikate aufgebracht werden können, liegen die Werte in der gleichen Größenordnung wie die der Kieselsäure-Komposite. Beide Feststoffe können hier als partikulär angesehen werden. Beim Ruß kommt außerdem noch die unpolare Oberfläche zum Tragen, die nur wenig Affinität zur NBR-Matrix aufweist.

Um aber den Einfluss der Morphologie auf die Zug-Dehnungs-Eigenschaften beurteilen zu können, müssen Feststoffe mit gleicher Oberflächenchemie verglichen werden, da sich ansonsten morphologische Effekte, elektrostatische Wechselwirkung und die Dispersion in ihren Einflüssen überlagern. Der morphologische Einfluss zeigt sich sehr deutlich beim Vergleich verschiedener Cellulose Typen, während der Einfluss der Dispersion beim Vergleich der unterschiedlichen Herstellungsmethoden der Schichtsilikat-Komposite zum Tragen kommt.

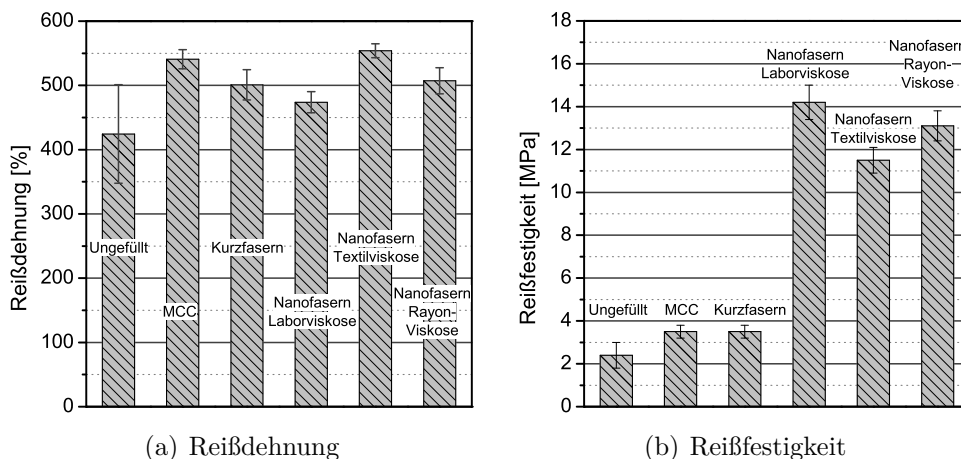


Abb. 12.17: Abhängigkeit der Reißdehnung und der Reißfestigkeit von der Cellulosemorphologie

Der Vergleich verschiedener Cellulose Typen unterstreicht den Einfluss der Morphologie auf die Verstärkung. Die Reißdehnung liegt für alle untersuchten Cellulose Typen in der gleichen Größenordnung (Abb. 12.17(a)). Erst in der Reißfestigkeit macht sich der Einfluss der Morphologie bemerkbar. Beim Übergang von Cellulosepartikeln und Kurzfasern zu Nanofasern tritt ein Sprung in den Reißfestigkeiten auf (Abb. 12.17(b)). Hier kommt die große Kontaktfläche zwischen Polymermatrix und Nanofasern zum Tragen. Bei gleichbleibendem Cellulosegehalt ist die Verstärkung durch die Nanofasern deutlich effektiver als in Gegenwart von Partikeln und Fasern im  $\mu\text{m}$ -Bereich.

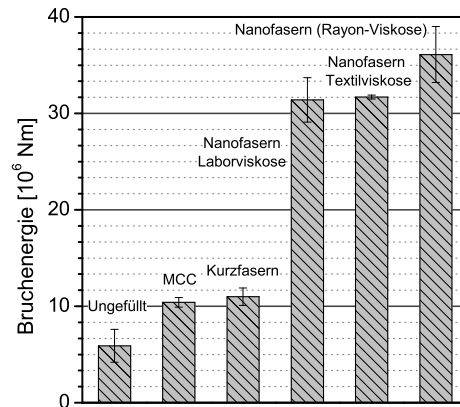


Abb. 12.18: Abhängigkeit der Bruchenergie von der Cellulosemorphologie

Bedingt durch den sprunghaften Anstieg der Reißfestigkeit zeigt auch die Bruchenergie einen sprunghaften Anstieg beim Wechsel der Faserdimensionen vom  $\mu\text{m}$ -Bereich in den nm-Bereich (Abb. 12.18). In beiden Fällen liegen die Werte für die nanoskaligen Cellulosefasern in der gleichen Größenordnung, da auch die spezifische Oberfläche für die drei hier untersuchten Proben in der gleichen Größenordnung liegen (Tab. 8.2, Tab. 8.3, Abb. 8.6). Die Kontaktfläche zwischen Polymermatrix und Cellulosenanofasern liegt damit ebenfalls im gleichen Bereich. Daraus ergibt sich, dass sowohl Reißfestigkeit als auch Bruchenergie bei gleichbleibendem chemischen Charakter in hauptsächlicher Hinsicht von der spezifischen Oberfläche der Cellulosefasern und damit der Anzahl der Kontaktstellen zwischen Faser Oberfläche und Polymermatrix abhängen.

Beim Vergleich der Young Moduli in Abhängigkeit der Cellulosemorphologie zeigt sich im Bereich kleiner Dehnungen eine starke Abhängigkeit vom Aspektverhältnis der Fasern (Abb. 12.19). Mit steigendem Aspektverhältnis der Cellulosefasern nimmt auch die Steifigkeit des Materials zu. Da der Durchmesser der Fasern im Nanometerbereich sich nur geringfügig ändert (Tab. 8.2, Tab. 8.3, Abb. 8.6), lässt sich der Anstieg im Young Modul auf die Faserlänge zurückführen. Die Größe der Kontakt-



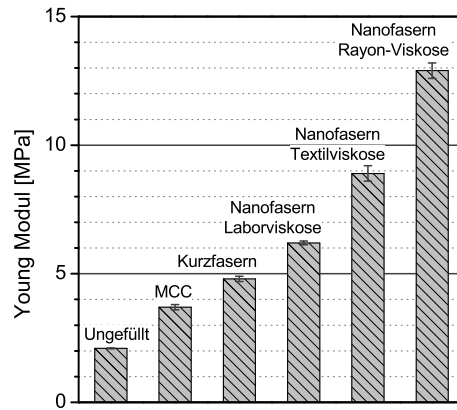


Abb. 12.19: Abhängigkeit des Young Moduls von der Cellulosemorphologie

fläche spielt im Bereich kleiner Dehnungen keine Rolle, da die ausgeübten Kräfte für eine Ablösung der Polymermatrix von der Faseroberfläche nicht ausreichend sind. Hier zeigt sich allein der Einfluss der Faserdimensionen. Mit zunehmender Länge der Fasern wird auf Grund der Steifigkeit der Cellulosefasern (Tab. 3.3) die Beweglichkeit der Polymermatrix eingeschränkt.

Im Fall der silikathaltigen Materialien zeigt sich sehr deutlich der Einfluss der Dispersion der Nanoplättchen bedingt durch die Herstellungsmethode. Bei Verbesserung der Dispersion auf Grund von Interkalation bzw. Exfolierung der Silikatschichten nimmt der verstärkende Effekt deutlich zu, da das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zu Gunsten einer größeren Kontaktfläche zwischen Silikatschichten und Polymermatrix verschoben wird. In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften wird also bei dynamischer Prozessführung ein besseres Eigenschaftsbild erwartet als bei statische Prozessführung bzw. Mischung auf der Walze.

Beim Vergleich der Reißdehnungen wird diese Erwartung nicht erfüllt. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen liegen die Werte bis zu einem Silikatgehalt von 4 % alle in der gleichen Größenordnung (Abb. 12.20(a)). Erst in der Reißfestigkeit zeigt sich der Einfluss der verbesserten Dispersion der Nanoplättchen. Bei geringen Silikatgehalten von 2 % spiegelt sich der zusätzliche Effekt der Dehnströmung bei dynamischer Prozessführung nicht in einer Verbesserung der Reißfestigkeit gegenüber der statischen Prozessführung wieder. Dies lässt sich auf den Einfluss der Mischungsviskosität auf die Dehnrate im Strömungsfeld zurückführen. Bei geringen Silikatgehalten ist der Anstieg der Viskosität gegenüber dem reinen Latex nicht so stark, dass die Dehnströmung einen trennenden Einfluss auf die angequollenen Silikatschichten ausüben kann. Erst ab einem Silikatgehalt von 4 % bewirkt die Dehnströmung eine Verbesserung der Dispersion der Silikatplättchen (Abb. 12.20(b)), woraus ein deutlicher Unterschied in der Reißfestigkeit gegenüber der statischen Prozessfüh-

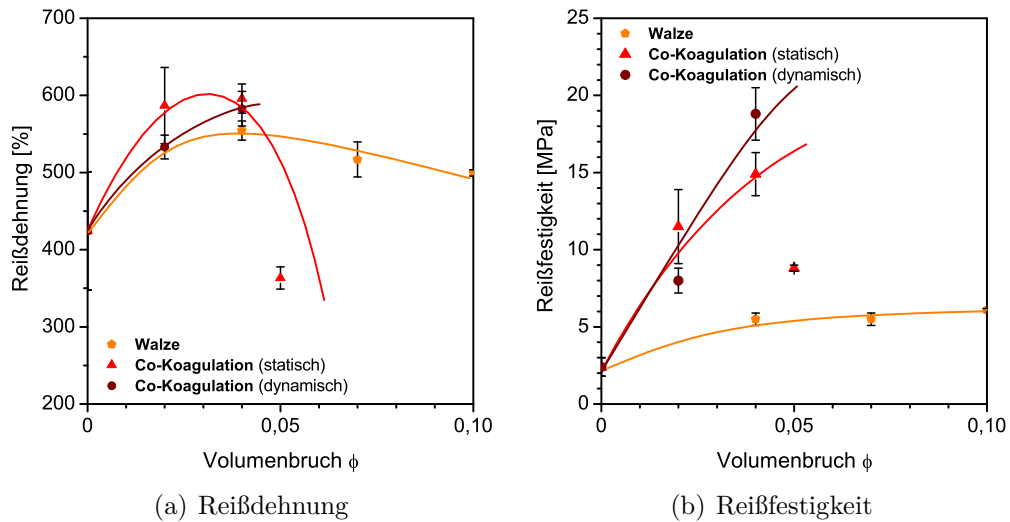


Abb. 12.20: Einfluss der Dispersion auf Reißdehnung und Reißfestigkeit bei schichtsilikathaltigen Proben

ung resultiert. Dies zeigt sich auch beim Vergleich der Bruchenergien (Abb. 12.21). Mit zunehmender Größe der Kontaktfläche zwischen Silikatplättchen und Polymermatrix steigt auf Grund der Verbesserung der Dispersion durch Interkalierung und Exfolierung (Abb. 8.11) die Bruchenergie an.

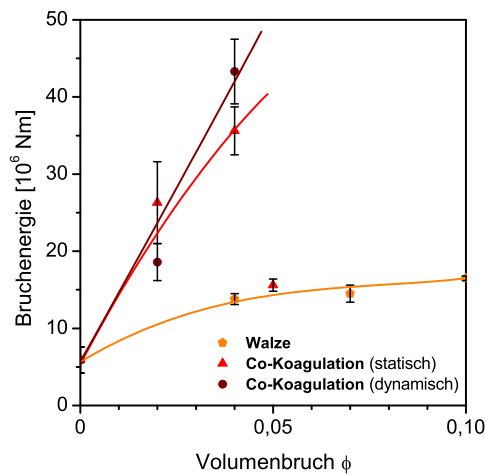


Abb. 12.21: Verlauf der Bruchenergie in Abhängigkeit der Dispersion bei schichtsilikathaltigen Proben

Auch beim Vergleich der Young Moduli (Abb. 12.22), zeigt sich die Reihung Walzenmischung, statische Prozessführung, dynamische Prozessführung. Ähnlich wie bei der Cellulose liefert hier die Anisotropie der Plättchen den entscheidenden Einfluss weniger die Größe der Kontaktfläche. Mit zunehmender Dispersion wird der Ein-

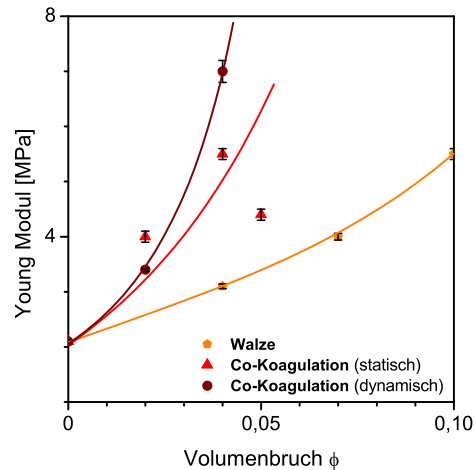


Abb. 12.22: Einfluss der Dispersion auf den Young Modul bei schichtsilikathaltigen Proben

fluss der plättchenförmigen Morphologie deutlicher und der Young Modul steigt an. Im Gegensatz dazu laufen die Young Moduli mit steigendem Silikatgehalt bei den Walzenmischungen gegen eine Grenzwert. Auf Grund der geringen Interkalation der Silikatschichten verhält sich das Schichtsilikat hier wie ein partikulärer Füllstoff.

### 12.3.1 Anisotropie der Zug-Dehnungseigenschaften

Auch für die Zug-Dehnungs-Eigenschaften wurde der Einfluss der Faserorientierung in den cellulosehaltigen Materialien untersucht. Das Material aus Rayonviskose und die kurzfasernhaltigen Komposite wurden am Kalandrierung orientiert, während die Materialien aus Textilviskose auf dem Laborwalzwerk orientiert wurden. Auf Grund der hohen Steifigkeit der Fasern wird bei einer Orientierung der Fasern parallel zur Deformationsrichtung eine höhere Festigkeit erwartet als orthogonal dazu.

Die untersuchten Materialien zeigen wie erwartet bei Dehnungen entlang der Faserrichtung eine geringfügig höhere Reißdehnung und eine höhere Reißfestigkeit (Abb. 12.23(a), Abb. 12.23(b)). Beim Vergleich der Materialien mit Cellulosekurzfasern und den ebenfalls am Kalandrierung orientierten Nanofasern aus Rayonviskose, zeigt sich, dass die Orientierung der Nanofasern einen deutlich stärkeren Effekt auf die Anisotropie der Reißfestigkeit aufweist. Dies lässt sich auf die Größe der Kontaktfläche und die höhere Anzahl der Fasern pro Volumeneinheit bei den Nanofasern zurückführen.

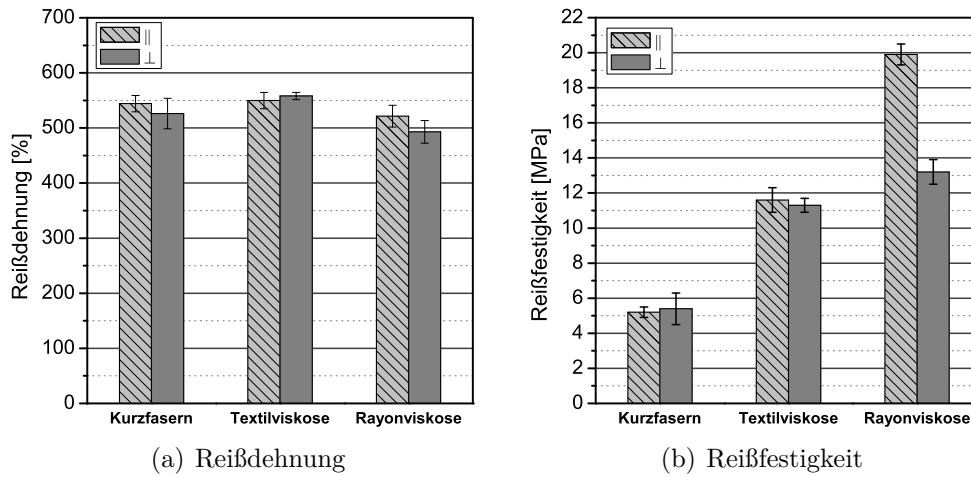


Abb. 12.23: Einfluss der Faserorientierung auf die Reißdehnung und die Reißfestigkeit

Bei der Betrachtung der Bruchenergie zeigt sich, dass bei Materialien mit einer orthogonalen Faserorientierung zur Deformationsrichtung mehr Energie aufgebracht werden muss, um das Material zu zerreißen (Abb. 12.24). Anders als bei der parallelen Orientierung verteilt sich die Kraft, die bei der Deformation aufgebracht wird, auf mehr Angriffspunkte pro Faser. Hier führt die Adsorption der Polymerketten bzw. auch die chemische Anbindung über die Xanthogenatgruppen zu einer höheren Stabilität auf Grund der größeren Anzahl der Kontaktstellen, an denen die deformierende Kraft angreift.

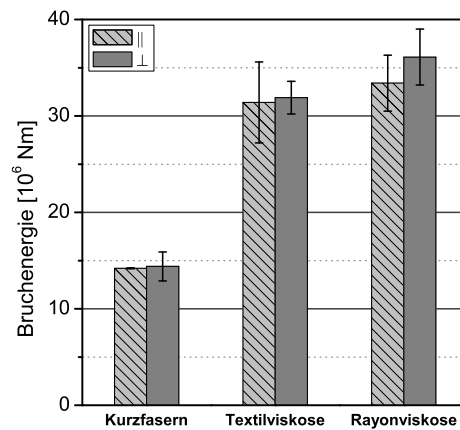


Abb. 12.24: Einfluss der Faserorientierung auf die Bruchenergie

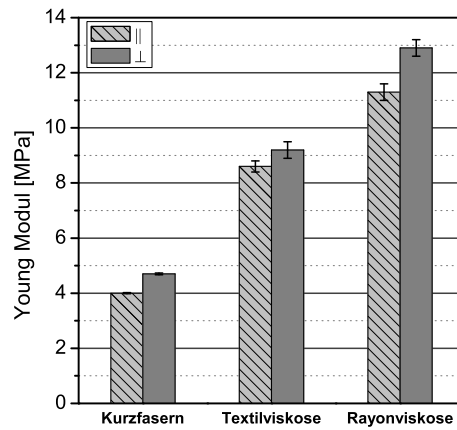


Abb. 12.25: Einfluss der Faserorientierung auf den Young Modul

Auch beim Vergleich der Young-Moduli der untersuchten Materialien zeigt sich der Effekt, der durch die Anbindung der Fasern an die Polymermatrix hervorgerufen wird (Abb. 12.25). Die orthogonale Orientierung der Fasern zur Deformationsrichtung führt zu einer höheren Steifigkeit des Materials. Bei der Auswertung der Daten aus den Zug-Dehnungs-Experimenten wird ebenfalls deutlich, dass die Orientierung der Nanofasern am Kalandrierwerk effektiver ist als auf dem Laborwalzwerk.



## 13 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand neben dem Einsatz und der Charakterisierung von Cellulose und Schichtsilikaten als alternative Füllstoffe zu Rußen und Kieselsäuren in Elastomer-Kompositen, die Entwicklung der dynamischen Co-Koagulation als eine effiziente Methode zur Dispergierung von Fasern und Silikat-Plättchen in der Kautschukmatrix. Das Verfahren der Co-Koagulation ist allgemein auf alle alkalisch stabilisierten Kautschuklatices anwendbar und wurde hier am Beispiel von NBR-Latex vorgestellt. Für die Herstellung der Cellulose-Elastomer-Komposite wird Cellulosexanthogenat-Lösung mit NBR-Latex gemischt und durch Säurezugabe ausgefällt. Für die Schichtsilikat-Elastomer-Komposite werden Latex-Silikat-Suspensionen mit stark gequollenem Schichtsilikat verwendet, die durch Zugabe von Ethanol koaguliert werden.

Alle untersuchten Füllstoffe gehören in die Klasse der Nanopartikel, deren hervorstechendste Eigenschaft die Verstärkung bei geringen Füllgraden ist. Verglichen wurden hier isodimensionale Nanopartikel (Ruß und Kieselsäure), Nanofasern (Cellulose) und Nanoplättchen (Schichtsilikat).

Im Verlauf der Arbeit hat sich gezeigt, dass bei einem Vergleich der unterschiedlichen Füllstofftypen nicht nur die chemischen Natur der Füllstoffoberflächen entscheidend für die Interaktion mit der Polymermatrix ist, sondern dass sich ein großer Anteil des Verstärkungspotentials ebenso auf die Füllstoffmorphologie zurückführen lässt. Als Kenngrößen für die Beurteilung der verstärkenden Wirkung wurden die spezifische Oberfläche, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und im Fall der Fasern das Aspektverhältnis herangezogen. Diese können durch Variation der Prozessparameter wie Reaktorgeometrie, Druck oder Füllstoffkonzentration bei der Co-Koagulation beeinflusst und eingestellt werden. Als Vergleich wurden hier Standard-Mischverfahren wie das Mischen im Innenmischer oder auf der Walze herangezogen.

Neben der Morphologie der Füllstoffe ist ihre Dispersion in der Kautschukmatrix von großer Bedeutung für die Materialeigenschaften. Die morphologische Charakterisierung der Cellulosefasern in der NBR-Matrix, die über den Weg der dynamischen Co-Koagulation hergestellt wurden, zeigt deutlich den Einfluss der Prozessparameter. Um eine gute Dispersion von optimal ausgelängten Fasern zu erhalten, muss die Regenerierung der Cellulosefasern im Strömungsfeld, also innerhalb des Reaktor abgeschlossen sein. Findet ein Teil der Reaktion erst im Anschluss im Auffangbehälter statt, bilden sich Faserklumpen. Bei der Prozessführung muss also beachtet werden, dass die Verweilzeiten der Reaktanden im Reaktor nicht die Reaktionszeiten unterschreiten. Dies kann entweder durch Verlängerung des Reaktors bei konstantem Druck, oder auch durch Erhöhung des Cellulosexanthogenatanteils im Reaktionsgemisch vermieden werden.

Auch im Fall des Einsatzes von Schichtsilikaten ist die Herstellungsmethode von entscheidender Bedeutung für die späteren Materialeigenschaften. Die erreichbare Scherwirkung beim Mischprozess am Laborwalzwerk ist nicht ausreichend, um eine Interkalierung bzw. Exfolierung der Silikatschichten und damit eine gute Dispersion der einzelnen Schichten in der Kautschukmatrix zu erreichen. Die Verarbeitung zusammen mit dem Latex bietet den Vorteil, den Schichtabstand durch Quellung im wässrigen Medium aufzuweiten, so dass Latexmizellen in die Zwischenschichten eindiffundieren können, und gleichzeitig die Silikatschichten gut in der Matrix zu dispergieren. Eine weitere Verbesserung wird durch die dynamische Prozessführung erreicht, da hier die aufgequollenen Silikatschichten durch die Wirkung des Strömungsfeldes voneinander getrennt werden.

Der Einfluss der Füllstoffmorphologie und der Dispersion wurde anhand einer ganzen Reihe von Materialeigenschaften der unvernetzten Komposite bzw. der Vulkanisate belegt. Hierzu gehören die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien, mechanische Eigenschaften der Vulkanisate sowie das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln im Quellversuch. Im Allgemeinen steigt die verstärkende Wirkung bei vergleichbarer Polarität von Matrix und Füllstoff in der Reihe Kieselsäure < Cellulose < Schichtsilikat an. Dies lässt sich für jeden Füllstofftyp auf seine morphologischen Charakteristika, aber auch auf die verschiedenen Herstellungsmethoden der Komposite zurückführen.

Die viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien geben einen Einblick in das Verarbeitungsverhalten der Materialien. Sowohl die Cellulosefasern als auch das Schichtsilikat besitzen eine deutlich niedrigere Perkolationsschwelle als Kieselsäuren oder Ruß, so dass bereits bei geringen Füllgraden ein guter Verstärkungseffekt erreicht wird, der deutlich über der hydrodynamischen Verstärkung liegt. Dies lässt sich auf die gute Dispersion und das günstige Verhältnis von Oberfläche zu Volumen zurückführen. Mit zunehmender Interaktion von Matrix und Füllstoff verschlechtert sich das Fließverhalten im Bereich der Verarbeitungstemperaturen. Dies hat zur Folge, dass sich sowohl Materialien mit einem hohen Celluloseanteil und auch schichtsilikathaltige Materialien nicht gut verarbeiten lassen.

Die im Fall der Cellulose und des Schichtsilikates sehr gute Wechselwirkung mit der NBR-Matrix spiegelt sich auch in den Quellungseigenschaften wieder. Auf Grund der guten Verträglichkeit zwischen der NBR-Matrix und der jeweiligen Faser Oberfläche sowie der großen spezifischen Oberfläche der Fasern, wird das Quellvermögen gegenüber polaren Lösungsmitteln deutlich herabgesetzt.

Die gute Interaktion von Cellulosefasern bzw. Silikatschichten mit der NBR-Matrix bewirkt im Vulkanisat bei den Zug-Dehnungseigenschaften, dass die Elastizität der



Materialien bereits bei geringen Füllgraden im Vergleich zu Kieselsäure und Ruß sehr niedrig ist. Trotzdem zeigen die cellulosehaltigen Materialien mit steigendem Cellulosegehalt nur geringe Veränderungen in der Reißdehnung. Auch die Morphologie zeigt hier kaum Einfluss, da die Fasernetzwerke eine hohe Flexibilität aufweisen. Im Fall des Schichtsilikates, der Kieselsäure und des Rußes steigt die Reißdehnung zuerst an, um dann bei höheren Füllgraden auf Grund der Versprödung der Materialien wieder abzusinken.

Die, am Kalander bzw. am Walzwerk erreichte, Orientierung der Cellulosefasern in der Matrix führt zu messbaren anisotropen Effekten im Zug-Dehnungsverhalten. Orthogonal zur Faserrichtung weist das Material eine höhere Festigkeit auf, während es parallel zu den Fasern flexibler ist. Bei der Bestimmung der dynamisch-mechanischen Eigenschaften in Torsion zeigt sich kein Einfluss der Orientierung auf die Materialeigenschaften. Nur der Unterschied zwischen Kurz- und Nanofasern, welcher sich auf die spezifische Oberfläche und damit die Quantität der Wechselwirkung zurückführen lässt, zeigen sich Unterschiede im Verlauf von Speicher- und Verlustmodul.

Die Flexibilität und das gute Relaxationsverhalten des Fasernetzwerkes zeigt sich sowohl im unvernetzten Material als auch bei den Vulkanisaten. Die Deformation des Fasernetzwerkes ist nahezu vollständig reversibel, anders als beispielsweise ein Füllstoffnetzwerk in kieselsäuregefüllten Kompositen. Eine Reorganisation des Füllstoffnetzwerkes tritt nur nach Lagerung bei erhöhten Temperaturen auf, wobei die Lagerzeiten oberhalb der Relaxationszeit des Fasernetzwerkes liegen.

Die Dynamische Co-Koagulation von Cellulosexanthogenat und NBR-Latex bietet neben der morphologischen Kontrolle der Fasern und der guten Dispersion noch einen weiteren Vorteil. Durch die Belegung der sich bildenden Cellulosefasern mit Kautschuk werden die funktionellen Xanthogenatgruppen im Cellulosemolekül nicht vollständig zersetzt. Dieser Anteil an aktiven Xanthogenatgruppen steht für die Vernetzung mit einem Schwefel/Beschleuniger-System als zusätzlicher Beschleuniger zur Verfügung, so dass hier die Inkubationszeiten und damit auch die Vulkanisationszeiten der Materialien deutlich herabgesetzt werden können.



## 14 Verwendete Materialien

### Latices:

NBR 3470	RheinChemie
NBR N615	Petroflex

### Festkautschuk:

Perbunan 3470	Lanxess
---------------	---------

### Feinchemikalien:

Natriumhydroxid (Plätzchen)	Fluka
CS <sub>2</sub> (purum)	Riedel de Haën
Ethanol (96%ig, vergällt)	CG Chemikalien
Aceton (technisch)	CG Chemikalien
Eisessig	Fluka
Schwefelsäure (96%ig)	Fluka

### Füllstoffe:

Mikrokristalline Cellulose (Avicel PH101)	Fluka
Cellulosekurzfasern (Technocel 40)	CFF Gehren
Textilviskose	Vicunha Textil
Rayonviskose	Cordenka
Schichtsilikat (Nanofil EXM 757)	Südchemie
Ruß (N326)	Degussa
Kieselsäure (Ultrasil GR7000)	Degussa

### Vulkanisationschemikalien:

Schwefel (Mahlschwefel)	Solvay Barium Strontium GmbH
N-Cyclohexyl-2-benthiazolsulfenamid (VulkacitCZ)	Bayer



# 15 Experimentelle Durchführung

## 15.1 Herstellung NBR-Cellulose-Komposite

### 15.1.1 Synthese Cellulosexanthogenat

Cellulosexanthogenat wird im Labormaßstab aus mikrokristalliner Cellulose (MCC) hergestellt (Abb. 15.1). Die Reaktionsvorschriften wurden soweit optimiert, dass der Verbrauch an Schwefelkohlenstoff minimal ist (Tab. 15.1).

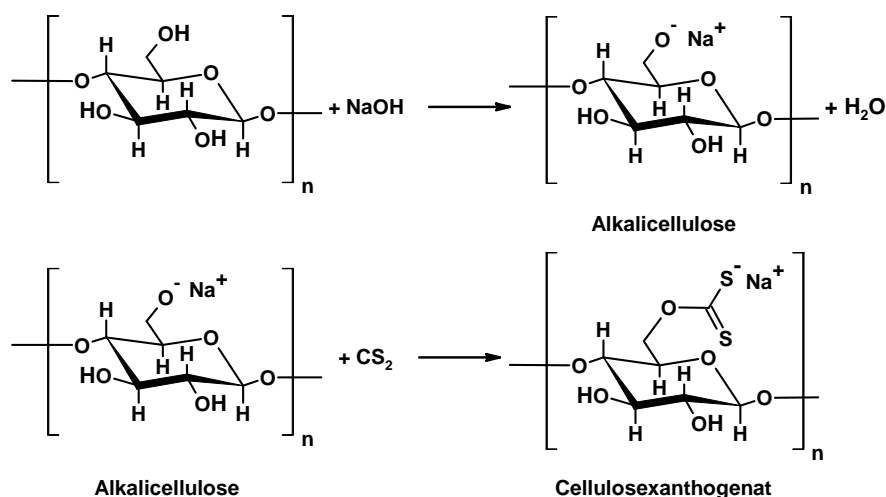


Abb. 15.1: Synthese von Cellulosexanthogenat

Der erste Schritt ist die Bildung von Alkalicellulose. Dabei wird die Cellulose gemäß [133] in 8,5%iger Natronlauge suspendiert und eingefroren. Nach dem Auftauen wird die gelartige Masse verdünnt, so dass eine klare Lösung von 2% Cellulose in 5%iger Natronlauge entsteht. Diese Lösung wird mit CS<sub>2</sub> 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis eine klare orangefarbene Lösung vorliegt.

Tab. 15.1: Ansatzberechnung Xanthogenierung

Komponente	M [g/mol]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	V [ml]	m [g]	n [mol]	eq
MCC	-	1,5	-	1	0,017(OH)	1
NaOH	40	2,13	-	2,5	0,0625	3,7
H <sub>2</sub> O (1. Teil)	18	1	26,9	26,9	1,5	88
H <sub>2</sub> O (2. Teil)	18	1	20,6	20,6	1,1	65
CS <sub>2</sub>	76	1,26	2,4	3	0,39	3

## 15 Experimentelle Durchführung

Da Xanthogenatlösungen nicht lagerstabil sind, werden diese entweder sofort weiterverarbeitet oder bis zur Verarbeitung bei  $-18\text{ °C}$  aufbewahrt, um eine reproduzierbare Qualität zu gewährleisten. Der Xanthogenierungsgrad in Abhängigkeit der Versuchsdauer und der  $\text{CS}_2$ -Konzentration wird über den Schwefelgehalt der gereinigten Xanthogenate ermittelt, da man mit der Xanthogenierung vernetzungsfähige bzw. auf die Vulkanisation beschleunigend wirkende Gruppen an der Celluloseoberfläche erhält.

Für die verwendeten Versuchsparameter ergibt sich aus der Elementaranalyse nach folgender Formel (Gl. 15.1) ein mittlerer Xanthogenierungsgrad (SG) von 1,4:

$$SG = \frac{(162 \cdot \%X)}{(100 \cdot M_X) - (\Delta M \cdot \%X)} \quad (15.1)$$

X = Schwefelgehalt in %

$M_{\text{Schwefel}} = 32 \text{ g/mol}$

$M = M_{\text{Substituent}} - M_{\text{Fluchtgruppe}}$ :

Anstieg der Molmasse der Monomereinheit bei  $SG = 1$

$M_{\text{Substituent}} = 76 \text{ g/mol}$

$M_{\text{Fluchtgruppe}} = 1 \text{ g/mol}$

### 15.1.2 Dynamische Co-Koagulation

Für die Co-Koagulation in der Druckapparatur wird im Vorratsbehälter (4) eine Mischung aus 10%igem Latex und Cellulosexanthogenat-Lösung und im Vorratsbehälter (5) eine 0,1 M Schwefelsäure vorgelegt (Abb. 7.4). Beide Reaktionskomponenten werden mit einem Überdruck von jeweils 1, 3 und 5 bar im Strömungsrohr gemischt. Das Mischungsverhältnis der Komponenten wird auf den gewünschten Cellulosegehalt der Probe abgestimmt.

Zum Abreagieren sämtlicher Nebenprodukte der Xanthogenierungsreaktion wird das Koagulat unter Rühren in 1 M Schwefelsäure aufgefangen. Die koagulierten Komposite werden mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, filtriert, gewaschen und bei  $60\text{ °C}$  im Trockenschrank getrocknet. Ein neutraler pH-Wert der Komposite ist wichtig, da Säurereste die Vernetzung verzögern.

## 15.2 Herstellung NBR-Schichtsilikat-Komposite

### 15.2.1 Schichtsilikat-Latex-Dispersion

Für die Herstellung der Latex-Silikat-Suspension wird eine 2%ige wässrige Silikat-suspension angesetzt und über Nacht unter Rühren aufgequollen. Im Anschluss wird der Latex zugegeben und vor der Co-Koagulation etwa eine Stunde unter Rühren homogenisiert.

### 15.2.2 Dynamische Co-Koagulation

Für die Co-Koagulation in der Druckapparatur wird im Vorratsbehälter (4) eine Schichtsilikat-Latex-Dispersion und im Vorratsbehälter (5) Ethanol vorgelegt (Abb. 7.4). Beide Reaktionskomponenten werden mit einem Überdruck von jeweils 5 bar im Strömungsrohr gemischt. Die Länge des Reaktionsraumes beträgt 100 mm. Die koagulierten Komposite werden filtriert, gewaschen und bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet.





## 16 Verwendete Geräte und Methodenbeschreibung

### 16.1 Chemische Charakterisierung

#### 16.1.1 Bestimmung des Feststoffgehaltes

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes des NBR-Latex werden 25 ml Latex in einer Petrischale bei 50 °C im Trockenschrank im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### 16.1.2 Bestimmung des *Bound Rubber*

Die Messung des *bound rubbers* erfolgt nach 14-tägiger Extraktion von unvulkanisierten Mischungen mit einem großen Überschuss an entsprechendem Lösungsmittel, wobei dieses alle zwei Tage gewechselt wird. Die Bestimmung des adsorbierten Anteils an Kautschuk erfolgt gravimetrisch oder im Fall NBR/Cellulose per Stickstoff-Elementaranalyse.

#### 16.1.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wird durch die Analytischen Laboratorien Prof. Dr. H. Malissa und G.Reuter GmbH durchgeführt.

Schwefelbestimmungen werden am Gerät *Sulmhomat 12-ADG* (Hersteller: Wösthoff oHG, Bochum) durchgeführt. Die Probe wird dabei in einem blindwertfrei geglühten Porzellanschiffchen im sauerstoffdurchspülten Hartporzellanrohr bei 1350 °C unter Zusatz von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als Oxidationshilfe verbrannt. Die Verbrennungsgase werden über eine Pumpe einer Messzelle zugeführt, die eine H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-haltige verdünnte Schwefelsäure von genau gemessener elektrischer Leitfähigkeit enthält. Durch das, entsprechend dem Schwefelgehalt der Probe, gebildete Schwefeldioxid ergibt sich in der Messzelle eine Konzentrations- bzw. Leitfähigkeitsänderung, die unter den gegebenen Bedingungen proportional dem Schwefelgehalt der Einwaage ist; der Verbrennungsverlauf wird zur Kontrolle mittels Schreiber aufgezeichnet.

Für die Bestimmung von Stickstoff-Spuren werden die Proben nach dem Kjeldahl-Verfahren mit Schwefelsäure und einem geeigneten Katalysator aufgeschlossen. Der entstehende Ammoniak wird aus alkalischer Lösung abdestilliert und acidimetrisch in Anlehnung an DIN 53308 bestimmt.

### **16.1.4 Infrarot-Spektroskopie**

Die IR-Spektren werden mit dem Spektrometer Nexus 470 der Firma Nicolet Instruments Corp. aufgenommen. Die pulverigen Feststoffe werden als KBr-Presslinge vermessen. Die IR-Spektren der Blends und Vulkanisate werden mit Hilfe der ATR-Technik bzw. in Transmission an Dünnschnitten aufgenommen.

### **16.1.5 Quellung**

Für die Bestimmung des Quellverhaltens werden Probekörper mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Höhe von 2 mm ausgestanzt. Je Probe werden 5 Probekörper in etwa 30 ml Lösungsmittel bei 20 °C gelagert. Die Lösungsmittelaufnahme wird bis zu Erreichen des Gleichgewichts gravimetrisch verfolgt.

## **16.2 Viskoelastische Eigenschaften**

### **16.2.1 Rubber Process Analyzer**

Für die Untersuchung des viskoelastischen Verhaltens der Blends wird ein Schwingungsrheometer RPA 2000 (Alpha Technologies) verwendet. Die Messung erfolgt bei 80 °C in einem Dehnungsamplitudenbereich von 0,2 bis 399 %.

## **16.3 Mischungsherstellung**

### **16.3.1 Cellulosemischungen**

Festkautschukmischungen mit technischen Cellulosefasern im  $\mu\text{m}$ -Maßstab und MCC werden in einem Innenmischer der Firma Haake, Typ Rheocord 90, mit einer Mischkammer Rheomix 600 E mit einem Kammervolumen von  $60\text{ cm}^3$ , tangierenden Rotoren und Druckluftkühlung hergestellt. Der aufgeheizte Innenmischer wird erst mit Kautschuk beschickt, der 2 min geknetet wird. Danach wird die Cellulose zugegeben, der Stempel geschlossen und festgesetzt. Die Mischung wird so bis zum Ende der Gesamtmischzeit von etwa 11 min weiter geknetet.

### **16.3.2 Kieselsäure-, Schichtsilikat- und Rußmischungen**

Die kieselsäure-, silikat- bzw. rußhaltigen Referenzmischungen werden als Masterbatch in einem Innenmischer (Werner und Pfleiderer GK 1,5 E) bei 50 U/min, 50 °C und einem Füllgrad von 60 % hergestellt. Hierbei wird der aufgeheizte Innenmischer erst mit Kautschuk gefüttert, der 2 min geknetet wird. Danach wird der Mischer mit Füllstoff beschickt, der Stempel geschlossen und festgesetzt. Die Mischung wird so bis zum Ende der Gesamtmischzeit von 11 min weiter geknetet.

Als Vulkanisationssystem wird für alle Mischungen ein Vernetzungssystem aus Schwefel und Cyclohexylbenzthiazolsulfenamid im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Pro hundert Anteile Kautschuk werden 1,5 Teile Schwefel und 1,5 Teile CBS verwendet. Die Einarbeitung der Vulkanisationschemikalien erfolgt über ein kaltes Laborwalzwerk (Firma Troester).

### 16.4 Bestimmung der Vulkanisationseigenschaften

Zur Charakterisierung des Vulkanisationsverhaltens wird für jede Mischung mit einem Rheometer der Firma Monsanto Typ MDR 2000 E eine Vulkameterkurve erstellt und der Zeitpunkt des Drehmomentmaximums ( $t_{100}$ ) bestimmt. Zur Auswertung wird das Programm Alpha 2000 R (Vers. 2.0) der Firma Scarabeus verwendet. Die Messungen erfolgen nach DIN 53 529 bei einer Temperatur von 160 °C, einer Frequenz von 1,67 Hz und einer Amplitude von  $\pm 0,5^\circ$  ( $\gamma = 6,98 \%$ ) unter Gebrauch von zwei Doppellagen Polyamid- und Polyethylenterephthalatfolie (Dicke 0,023 mm).

### 16.5 Vulkanisation

Die Vulkanisation der Mischungen zu Platten von 1, 2 und 6 mm erfolgt in einer elektrisch beheizten Laborpresse (J. Wickert & Söhne Typ WLP 63/3,5/3) in Stahlrahmen bei einem Pressdruck von 20 MPa und einer Temperatur von 160 °C. Zur Vermeidung von Luftblasen werden die Rahmen 10 % überfüllt, so dass beim Pressen Austrieb entsteht. Als Vulkanisationsdauer wird die Zeit bis zum Erreichen eines Umsatzes von 90 % ( $t_{90}$ ) der vulkametrischen Messung plus 1 Minute pro mm Dicke der Probe verwendet.

### 16.6 Physikalische Eigenschaften

#### 16.6.1 Härte

Die Bestimmung der Härte Shore A erfolgt gemäß DIN 35 505.

#### 16.6.2 Dichte

Die Dichte der Vulkanisate wird nach dem Auftriebverfahren gemäß DIN 53 479 ermittelt. Dabei wird folgende Formel zu Grunde gelegt:

$$\rho_{\text{Probe}} = \frac{m_{\text{Probe,LSM}} \cdot \rho_{\text{LSM}}}{m_{\text{Probe,Luft}} \cdot m_{\text{Probe,LSM}}} \quad (16.1)$$

### **16.6.3 Zug-Dehnungsverhalten**

Die Zug-Dehnungsmessungen werden mit einer Universalprüfmaschine (Zwick Typ 1445) mit einem optischen Längenaufnehmer durchgeführt. Der Messbereich des Kraftaufnehmers beträgt 0 bis 5000 N. Alle Zug-Dehnungs-Messungen werden in Anlehnung an DIN 53 504 mit 5 Prüfkörpern pro Vulkanisat durchgeführt. Hierzu werden S<sub>3</sub>A-Normstäbe mit einer Querschnittsfläche von 4 mm<sup>2</sup> im Steg bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 200 mm/min und einer Temperatur von 23 °C vermessen.

### **16.6.4 Dynamisch-Mechanische-Analyse**

Die dynamisch-mechanische Analyse mit Hilfe des Testgerätes Analysator Rheometrics RDA II dient der Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften eines Vulkanisates. In einen Vulkanisatstreifen wird mit Hilfe eines Motors eine periodische Verformung mit einer Frequenz  $f = \omega/2\pi = 1$  Hz und einer Amplitude von 0,5 % eingeleitet. Die Streifenproben der NBR-Vulkanisate werden im Temperaturbereich von -60-0 °C mit einer Heizrate von 1 °C/min gemessen.

## **16.7 Thermische Eigenschaften**

### **16.7.1 Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC)**

Thermogramme werden mit einem Kalorimeter der Firma TA Instruments Corp. Typ Modulated DSC 2920 aufgenommen. Die Glasübergangstemperaturen werden im Bereich von -80-120 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min gemessen.

### **16.7.2 Thermogravimetrie (TGA)**

Die gravimetrische Analyse wird mit einem Gerät der Firma TA Instruments Corp. vom Typ High Resolution TGA 2950 untersucht. Die Proben werden mit einer Aufheizrate von 10 K/min, beginnend bei Raumtemperatur, gemessen. Hierbei wird die Probenkammer permanent mit einem Strom von 60 ml/min Stickstoff umspült. Um einen vollständigen Abbau zu gewährleisten wird bei einer Temperatur von 550 °C auf technische Luft umgeschaltet.

## 16.8 Mikroskopie

### 16.8.1 Auflichtmikroskopie (DIAS)

Von den zu untersuchenden Vulkanisaten wird ein Glanzschnitt mit heller reflektierender Oberfläche angefertigt. Mit einem Auflichtmikroskop, an das eine CCD-Kamera angeschlossen ist, wird die Dispersion der Füllstoffpartikel im Hellfeld-Auflicht mit 125facher Vergrößerung untersucht. Aus den aufgenommenen Bildern kann dann bei bekanntem Füllstoffvolumen mit Hilfe einer Bildauswertungssoftware der Dispersionskoeffizient berechnet werden.

### 16.8.2 Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)

Die Oberfläche der Vulkanisate wird mit Hilfe eines Rastersondenmikroskops ULTRAObjective der Firma Fries Research & Technology (FRT) untersucht. Die Messung erfolgt im *contact mode*. Die Auswertung erfolgt im *elasticity mode* unter Aufnahme der Kraftmodulation in Abhängigkeit vom Abstand, so dass eine Information über die Härte des Materials gewonnen wird.

### 16.8.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop LIBRA<sup>®</sup> der Firma Zeiss mittels der ESI-Technik (Electron Spectroscopic Imaging) bei 23 °C durchgeführt. Hierbei werden nur elastisch gestreute Elektronen abgebildet. Zusätzlich wird der Kontrast durch die Verwendung eines Spalts verbessert. Für die mikroskopischen Aufnahmen der Cellulose wird mit einer Beschleunigungsspannung von 120 kV gearbeitet. Die mikroskopischen Bilder werden mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

## 16.9 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie an den schichtsilikathaltigen Proben erfolgte am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover. Die Bestimmung des Schichtabstandes der Schichtsilikate in der Kautschukmatrix erfolgte an einem STOE Theta-Theta Diffraktometer in Reflektion. Als Scan-Typ wurde 2Theta:Omega verwendet. Die verwendete Kupfer K<sub>α</sub>-Strahlung hat eine Wellenlänge von  $\lambda=154\text{pm}$ . Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit der Software WinX-POW der Firma STOE.



## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

ACM	Ethylacrylat-Copolymer
ADAC	Ammoniumdialkyldithiocarbamat
AEM	Ethylacrylat-Ethylen-Copolymer
AFM	Atomic Force Microscope
ASTM	American standard testing method
AU	Polyesterurethan
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BIIR	Brom-Butyl-Kautschuk
BR	Butadienkautschuk
CBS	N-Cyclohexyl-2-benzthiazolylsulfenamid
Cell I	Cellulose I
Cell II	Cellulose II
CIIR	Chlor-Butyl-Kautschuk
CMC	Carboxymethylcellulose
CR	Chloropren
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
d	Durchmesser
$D_{max}$	maximales Drehmoment
$D_{min}$	minimales Drehmoment
D	Drehmoment
DPB	Dibutylphthalat
DPG	Diphenylguanidin
DS	Degree of Substitution (Substitutionsgrad)
$\epsilon$	Dehnung
$E_0$	Elastizitätsmodul des ungefüllten Materials
E	Elastizitätsmodul
ECO	Ethylenoxid-Epichlorhydrin-Copolymer
ENM	Ethylen-Acrylnitril-Copolymer
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer
EPM	Ethylen-Propylen-Copolymer
EU	Polyetherurethan
EVM	Ethylen-Vinylacetat-Copolymer
$f$	Formfaktor
F	freie Energie
FPM	Fluorkautschuk
$G^*$	komplexer Modul
$G''$	Verlustmodul

## Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

$G'$	Speichermodul
$G'_0$	Speichermodul des ungefüllten Materials
$G$	freie Enthalpie
$\eta'$	Scherviskosität des reinen Kautschuks
$\eta'$	Scherviskosität
$\eta$	Viskosität
$\eta_0$	Viskosität des ungefüllten Materials
HEC	Hydroxyethylcellulose
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
HPC	Hydroxypropylcellulose
$i$	komplexe Zahl
IIR	Butyl-Kautschuk
IR	Isoprenkautschuk
IR	Infrarot
$J^*$	komplexe Komplianz
$J$	Komplianz
$k_1$	Reaktionskonstante der Vulkanisation
KBr	Kaliumbromid
$l$	Länge
$M$	Molmasse
MBT	2-Mercaptobenzthiazol
MC	Methylcellulose
MCC	Mikrokristalline Cellulose
Na-Cell 1	Alkalicellulose
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NR	Naturkautschuk
$\phi$	Füllstoffvolumenbruch
$\phi_{eff}$	effektiver Füllstoffvolumenbruch
phr	parts per hundred rubber
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
$Q_0$	Quellgrad des reinen Kautschuk
$Q_f$	Quellgrad des gefüllten Materials
$Q$	Silikonkautschuk
$\rho$	Dichte
RPA	Rubber Process Analyzer
$\sigma$	Spannung
$S$	Entropie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
SIX	Natrium-Isopropylxanthogenat



$t_{90}$	Zeit bis zum 90%igen Umsatz der Vulkanisationsreaktion
$t_{Ink}$	Inkubationszeit
$\tan\delta$	Verlustfaktor
$T_g$	Glasübergangstemperatur
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TMTD	Tetramethylthiuramdisulfid
U	innere Energie
XRD	x-ray diffraction / Röntgendiffraktometrie
ZnO	Zinkoxid



## Literaturverzeichnis

- [1] Bundesministerium für Verbraucherschutz Ernährung und Landwirtschaft, Nachwachsende Rohstoffe, Referat 535, (Juli 2003)
- [2] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie, (2007)
- [3] D. L. Kaplan, *Biopolymers from renewable resources*, Springer Verlag, (1998)
- [4] L. Bokobza, *Macromol. Mater. Eng.*, **289** (2004) 607
- [5] H. W. Engels, Rubber 4. Chemicals and Additives, In *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2007)
- [6] Chemical Economics Handbook, (2004)
- [7] A. K. Bledzki, Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers, In *Rapra Review Reports*, Band 152, Rapra Technology Limited, (2002)
- [8] G. W. Ehrenstein, Reinforced Plastics, In *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)
- [9] V. M. Murty, *Intern. J. Polym. Mater.*, **10** (1983) 149
- [10] P. Hamed. *Additives for Plastics*, Band 1, chapter Reinforcement of polymers through short cellulose fibers, 29. Academic Press, (1978)
- [11] M. Haghighat, *J. Appl. Polym.Sci.*, **96** (2005) 2230
- [12] R. P. Kumar, *Polym. Internat.*, **38** (1995) 173
- [13] M. A. L. Machado, *Polym. Comp.*, **23** (2002) 666
- [14] M. A. Martins, *J. Appl. Polym.Sci.*, **91** (2004) 670
- [15] A. P. Haasena, *Composite Interfaces*, **11** (2004) 489
- [16] R. C. R. Nunes, *J. Polym. Sci. B*, **43** (2005) 2131
- [17] L. A. Goettler, *Rubb. Chem. Technol.*, **56** (1983) 619
- [18] F. Schultze-Gebhardt, Fibers 1. Survey, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)
- [19] S. Wang, *J. Appl. Polym.Sci.*, **98** (2005) 277

- [20] M. Okamoto, Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, In *Rapra Review Reports*, Band 163, Rapra Technology Limited, (2003)
- [21] H. Jeon, *Polymer*, **44** (2003) 5749
- [22] Y.-P. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89** (2003) 3855
- [23] G. Beyer, *GAK*, **54** (2001) 161
- [24] J. Karger-Kocsis, *Polym. Eng. Sci.*, **44**(6) (2004) 1083
- [25] R. C. R. Nunes, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **52** (1999) 787
- [26] A. F. Martins, L. L. Y. Visconte, R. C. R. Nunes, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **55** (2002) 637
- [27] H.-J. Weidenhaupt, Rubber, 4. Chemicals and Additives 4.2. Carbon Black, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2007)
- [28] B. B. Boonstra, *Polymer*, **20** (1979) 691
- [29] R. C. R. Nunes, *J. Polym. Sci. B*, **38** (2000) 393
- [30] A. F. Martins, *J. Mater. Sci.*, **38** (2003) 2415
- [31] K. Brandt, R. H. Schuster, R. C. R. Nunes, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **59** (2006) 511
- [32] D. N.-S. Hon, *Polymer News*, **13** (1988) 134
- [33] D. N.-S. Hon, *Cellulose*, **1** (1994) 1
- [34] T. L. Vigo, *Polym. Adv. Technol.*, **9** (1998) 539
- [35] H. Krässig, Cellulose, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2004)
- [36] G. Ebert, *Biopolymere*, Teubner, (1993)
- [37] V. Ribitsch, *Macromol. Mater. Eng.*, **286** (2001) 648
- [38] D. N.-S. Hon, *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 2. Edition, (2001)
- [39] A. C. O'Sullivan, *Cellulose*, **4** (1997) 173
- [40] P. Zugenmaier, *Progr. Polym. Sci.*, **26** (2001) 1341

- [41] M. G. Northolt, *Polymer*, **42** (2001) 8249
- [42] D. Klemm, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Band 2, Wiley-VCH, (1998)
- [43] C. Tahiri, *Cellulose*, **7** (2000) 177
- [44] E. Sipahi-Saglam, *Cellulose*, **10** (2003) 237
- [45] H. Liu, *J. Polym. Sci. B*, **41** (2003) 953
- [46] K. Balsler, Cellulose Esters, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley VCH, Weinheim, (2005)
- [47] T. Heinze, *Cellulose*, **10** (2003) 283
- [48] K.-M. Roy, Xanthates, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)
- [49] C. Woodings, editor, *Regenerated Cellulose Fibres*, CRC Press, (2001)
- [50] W. Suida, *Monatshefte Chemie*, **26** (1905) 413
- [51] H. Thielking, Cellulose Ethers, In *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, VCH-Wiley, Weinheim, (2006)
- [52] W. Hofmann, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, (2001)
- [53] Kieselsäuren, In *Römpf Chemie Lexikon*, 9. Edition, Thieme Verlag, Stuttgart, (1989-1992)
- [54] O. W. Flörke, Silica, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2007)
- [55] G. Lagaly, Silicates, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)
- [56] L. A. Utracki, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Band 1, RAPRA, (2004)
- [57] R. Stephen, *J. Membr. Sci.*, **282** (2006) 162
- [58] R. Stephen, *Polymer*, **47** (2006) 858
- [59] G. Lawton, *chemistry and industry*, (6) (März 2001) 174
- [60] Y. C. Ke, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Elsevier, (2005)
- [61] W. Herrmann, *Polym. Bull.*, **57** (2006) 395

- [62] H. H. Murray, Clays, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2006)
- [63] L. Smart, E. Moore, *Solid state chemistry*, Chapman & Hall, London, 2. Edition, (1995)
- [64] H. Remy, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Band 1, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG, 12. Edition, (1965)
- [65] A. F. Hollemann, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, DeGruyter, Berlin, 101. Edition, (1995)
- [66] E. Giannelis, *Adv. Polym. Sci.*, **138** (1999) 107
- [67] M. Voll, Carbon, In *Ullman's Eycyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2002)
- [68] A. I. Medalia, *J. Coll. Interf. Sci.*, **24** (1967) 293
- [69] M. D. Lechner, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, 2. Edition, (1996)
- [70] H.-H. Greve, Rubber 1. Survey, In *Ullmann' Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, VCH-Wiley, Weinheim, (2005)
- [71] International Rubber Study Group. Rubber Statistical Bulletin. <http://www.rubberstudy.com>, (Juli-August 2007)
- [72] F. Röthemeyer, *Kautschuktechnologie*, Hanser, (2001)
- [73] D. Blackley, *Fundamental Principles*, Band 1 of *Polymer Latices*, Chapman & Hall, (1997)
- [74] K. Calvert, editor, *Polymer Latices and their Application*, Applied Science Publishers Ltd, (1982)
- [75] D. Blackley, *Types of Latices*, Band 2 of *Polymer Latices*, Chapman & Hall, (1997)
- [76] H. Batzer, *Polymere Werkstoffe*, Band 3, Thieme Verlag, (1984)
- [77] D. Threadingham, Rubber 3. Synthetic, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2004)
- [78] A. E. Hamielec, Polymerization Processes, In *Ullmann's Eyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, (2005)

- [79] R. N. Rothon, *Particulate-Filled Polymer Composites*, Longman Scientific & Technical, (1995)
- [80] Dt. Inst. f. Kautschuktechnologie, Einführung in die Kautschuktechnologie Teil 1, Skript zum Fortbildungskurs, (2006)
- [81] B. Ilschner, Composite Materials, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2005)
- [82] P. Calvert, *Nature*, **399** (1999) 210
- [83] P. C. LeBaron, *Appl. Clay Sci.*, **15** (1999) 11
- [84] M. Alexandre, *Mater. Sci. Eng.*, **28** (2000) 1
- [85] J. N. Coleman, *Carbon*, **44** (2006) 1624
- [86] Z. Fan, *Polymer*, **46** (2005) 5232
- [87] M. Abdelmouleh, *Comp. Sci. Technol.*, (2006)
- [88] A. Amash, *Designed Monomers and Polymers*, **5** (2002) 385
- [89] A. Franko, *Cellulose*, **8** (2001) 171
- [90] P. Herrera-Franco, *Composites B*, **36** (2005) 597
- [91] C. A. S. Hill, *J. Appl. Polym.Sci.*, **78** (2000) 1685
- [92] K. C. Seavey, *Cellulose*, **8** (2001) 149
- [93] K. C. Seavey, *Cellulose*, **8** (2001) 161
- [94] L. Ibarra, *J. Appl. Polym.Sci.*, **43** (1991) 1805
- [95] T. G. Rials, *J. Appl. Polym.Sci.*, **80** (2001) 546
- [96] T. Vladkova, *J. Appl. Polym.Sci.*, **90** (2003) 2734
- [97] A. F. Martins, *J. Appl. Polym.Sci.*, **97** (2005) 2125
- [98] A. F. Martins, *J. Appl. Polym.Sci.*, **92** (2004) 2425
- [99] D. Choi, *J. Appl. Polym.Sci.*, **98** (2005) 1688
- [100] J. C. Dai, *Appl. Clay Sci.*, **15** (1999) 51

- [101] F. Schön. *Elastomer / Schichtsilikat Komposite: Einfluss der Füllstoffstruktur auf mechanische, dynamische und Gasbarriere-Eigenschaften*. Dissertation, Albert-Ludwigs Universität Freiburg, (2004)
- [102] F. Schön, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **56**(4) (2003) 166
- [103] L. Valadares, *Polymer*, **47** (2006) 672
- [104] Y. T. Vu, *J. Appl. Polym.Sci.*, **82** (2001) 1391
- [105] Y.-P. Wu, *Polymer Testing*, **23** (2004) 903
- [106] Y.-P. Wu, *Macromol. Mater. Eng.*, **289** (2004) 890
- [107] Y.-P. Wu, *J. Appl. Polym.Sci.*, **82** (2001) 2842
- [108] Z. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.*, **290** (2005) 430
- [109] A. Kellarakis, *Polymer*, **46** (2005) 5103
- [110] A. Fakhru'l-Razi, *Composite Structures*, **75** (2006) 496
- [111] C. Gauthier, *Comp. Sci. Technol.*, **65** (2005) 335
- [112] S. Wolff, *Rubb. Chem. Technol.*, **63** (1990) 32
- [113] E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16** (1945) 20
- [114] W. M. Hess, G. C. McDonald, E. Urban, *Rubber Chemistry and Technology*, **46** (1973) 204
- [115] S. Wolff, *GAK*, **43** (1990) 670
- [116] G. Huber and T. A. Vilgis, *Kautsch. Gummi Kunst.*, **52** (1999) 102
- [117] A. R. Payne, *J. Appl. Polym.Sci.*, **9** (1965) 2345
- [118] M. Klüppel, *Rubb. Chem. Technol.*, **70** (1997) 243
- [119] A. R. Payne, *Rubb. Chem. Technol.*, **36** (1963) 432
- [120] M. Müller. *Einflussgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe*. Dissertation, Universität Hannover, (2002)
- [121] G. Kraus, *J. Appl. Polym.Sci.*, **30** (1957) 928
- [122] G. Kraus, *Rubb. Chem. Technol.*, **37** (1964) 6



- [123] O. Lorenz, *J. Polym. Sci.*, **50** (1961) 299
- [124] D. F. Twiss, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44** (1925) 1067
- [125] S. Wolff, *Rubb. Chem. Technol.*, **69** (1996) 325
- [126] C. M. Blow, *Polymer*, **14** (1973) 309
- [127] A. M. Gessler, In *International Rubber Conference*, Brighton, England, (1967)
- [128] K. Bartnig, *Prüfung hochpolymerer Werkstoffe*, Carl Hanser Verlag, München, (1977)
- [129] Dt. Inst. f. Kautschuktechnologie. Patent DE 10 2006 016 979 A1, (2006)
- [130] W. E. Worrall, *Clays*, Transatlantic Arts, New York, (1968)
- [131] DEGUSSA, Produktinformation Ultrasil GR 7000, (2001)
- [132] DEGUSSA, Produktinformation Corax N 326 MP, (2001)
- [133] A. Isogai, *Cellulose*, **5** (1998) 309

## Lebenslauf

**Name:** Katharina Brandt  
**Anschrift:** Kleine Düwelstr. 16  
30171 Hannover  
**Geburtsdatum:** 05.08.1976  
**Familienstand:** ledig

**Schulbildung:**  
1983 - 1989 Grundschule und Orientierungsstufe in Hannover  
1989 - 1996 Gymnasium *Helene-Lange-Schule* in Hannover  
1996 Abschluss mit Allgemeiner Hochschulreife

**Studium:**  
10/1996 Immatrikulation für Diplomchemiestudium an der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
11/2002 Diplomprüfung  
bis 06/2003 Diplomarbeit am Deutschen Institut  
für Kautschuktechnologie e.V.  
Betreuer: Prof. Dr. R.H. Schuster und Prof. Dr. H. Menzel  
Thema:  
Modifizierung und Charakterisierung pyrogener  
Kieselsäuren als Füllstoffe  
10/2003 - 4/2008 Promotionsstudium an der Gottfried Wilhelm Leibniz  
Universität Hannover im Fach Chemie  
2006 6-monatiger Forschungsaufenthalt in Brasilien:  
Unversidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano  
DAAD-Stipendium D/05/45365

**Berufserfahrung:**  
02/2001 - 08/2003 Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Deutschen Institut  
für Kautschuktechnologie e.V., Hannover  
09/2003 - 04/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut  
für Kautschuktechnologie e.V., Hannover

Teile dieser Arbeit wurden auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Poster:

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*Cellulose and Cellulose Derivatives in Rubber Matrices*  
 6. Kautschuk-Herbst-Kolloquium,  
 10.11.-13.11.2004, Hannover

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*Dynamical Co-Coagulation of Cellulose Xanthate and Rubber Latices*  
 10<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers,  
 05.04.-08.04.2005, Rio de Janeiro, Brasilien

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*Dynamical Co-Coagulation of Cellulose Xanthate and Rubber Latices*  
 X International Macromolecular Colloquium,  
 10.04.-13.04.2005, Gramado, Brasilien

Vorträge:

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*Dynamische Co-Koagulation von Cellulose in Kautschukmatrices*  
 5. Forschungsprojekte-Präsentations-Tag,  
 22.04.2005, Fulda

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*NBR-Cellulose-Nanocomposite*  
 DIK-Mitgliederversammlung,  
 19.01.2006, Hannover

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Regina C.R. Nunes  
*Reinforcing Effects of 'in-situ' precipitated cellulose nanofibers  
 in NBR nanocomposites*  
 Symposium on Functional Polymer Based Materials,  
 03.04-04.04.2007, Jena

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Regina C.R. Nunes  
*Influence of process parameters on the viscoelastic behaviour of  
 NBR-Cellulose II nanocomposites obtained from dynamical co-coagulation*  
 Poly Char 15 World Forum on Advanced Materials,  
 16.04-20.04.2007, Rio de Janeiro, Brasilien

16 Literaturverzeichnis

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Regina C.R. Nunes  
*Mechanical properties of elastomeric nanocomposites with 'in-situ'  
generated cellulose nanofibers*  
XI International Macromolecular Colloquium,  
22.04.-25.04.2007, Gramado, Brasilien

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Regina C.R. Nunes  
*Reinforcement of Elastomers by Cellulose Nanofibers  
Eurofillers 2007,*  
28.08.-30.08.2007, Zalakaros, Ungarn

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Regina C.R. Nunes  
*Verstärkung von Kautschuken mit in-situ hergestellten Cellulose-Nanofasern*  
NaroTech 2007,  
6. Internationales Symposium 'Werkstoffe aus Nachwachsenden Rohstoffen',  
06.09.-07.09.2007, Erfurt

Katharina Brandt, R.H. Schuster, Xin Yang, Luciane K.A. Schneider,  
Regina C.R. Nunes  
*Preparation and properties of new cellulose-elastomer-nanocomposites*  
11<sup>th</sup> International Seminar on Elastomers,  
23.09.-27.09.2007, Freiburg

Katharina Brandt, R.H. Schuster  
*Herstellung und Eigenschaften von nano-strukturierten Verbundwerkstoffen aus po-  
laren Kautschuklatices und 'in-situ' gebildeten biologisch abbaubaren Nanofasern*  
6. Forschungsprojekte-Präsentations-Tag,  
12.02.2008, Fulda

Teile der Arbeit wurden in folgenden Fachzeitschriften veröffentlicht:

Katharina Brandt, R.H. Schuster, R.C.R. Nunes

*Influence of process parameters on the viscoelastic behavior of NBR/Cell 2 nanocomposite mixtures*

Kautschuk Gummi Kunststoffe, **59** (2006) 511

Katharina Brandt, R.H. Schuster

*Comparison of NBR-Cell 2 Nanocomposites with conventional filled vulcanizates. Part 1. Mechanical Properties*

Kautschuk Gummi Kunststoffe, akzeptiert (März 2008)

Katharina Brandt, R.H. Schuster

*Herstellung und Eigenschaften von nano-strukturierten Verbundwerkstoffen aus polaren Kautschuklatizes und 'in-situ' gebildeten biologisch abbaubaren Nanofasern*

Kautschuk Gummi Kunststoffe, akzeptiert (April 2008)

## **Erklärung zur Dissertation**

Hiermit erkläre ich, dass die Dissertation

Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, 21. April 2008

Katharina Brandt