

# Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-Mechanische Analyse an Elastomer-Nanokompositen

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. Juliane Fritzsche

geboren am 02. Februar 1982 in Mühlhausen

2009

Referent: Prof. Dr. P. Heitjans  
Korreferent: PD Dr. M. Klüppel  
Tag der Promotion: 11.12.2009

Das Schönste, was wir erleben können,  
ist das Geheimnisvolle. Es ist das Grundgefühl,  
das an der Wiege von wahrer Kunst und Wissenschaft  
steht. Wer es nicht kennt und sich nicht mehr wundern,  
nicht mehr staunen kann, der ist sozusagen tot  
und sein Auge erloschen.

Albert Einstein

Schlagwörter: Elastomerkomposite, Nanomaterialien, Dielektrische Relaxationsspektroskopie, Dynamisch-Mechanische Analyse, Organoclay, Carbon-Nanotubes

Keywords: elastomers, nanomaterials, dielectric relaxation spectroscopy, dynamic-mechanical analysis, organoclay, carbon-nanotubes

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden konventionelle und nanoskalige Füllstoffe in Elastomermatrizes dispergiert und die Verstärkungsmechanismen mit den Methoden der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS), der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) und der Kern-Resonanz-Spektroskopie (NMR) untersucht. In allen Systemen konnte keine Änderung der Glas temperatur mit der Inkorporation verstärkender Füllstoffe nachgewiesen werden. Eine effektive Verstärkung zeigte sich in einer Verbreiterung des Glasprozesses auf der Hochtemperatur- bzw. Niedrigfrequenzseite. Als wichtige Verstärkungsmechanismen wurden Veränderungen der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und lokale Verglasung des Polymers an Füllstoff-Oberflächen erkannt. Mit der Erstellung von Masterkurven durch kombinierte Horizontal- und Vertikalverschiebung konnten beide Mechanismen separiert werden. Die Vertikalverschiebung zeigt eine Arrhenius-Aktivierung und steht mit der Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen in Zusammenhang. Durch dielektrische Messungen an rußgefüllten Systemen konnte der Abstand dieser Bindungen mit ca. 3-6 nm bestimmt werden. Die Zunahme der Aktivierungsenergie mit der Rußkonzentration hängt mit einer Abnahme des Abstandes zusammen. In Relaxationszeitspektren lässt sich anhand der Steigung  $m$  der Mobilitätsgradient auf der Füllstoffoberfläche quantifizieren. Dieser nimmt mit der Füllstoffkonzentration, abnehmender Primärpartikelgröße und zunehmender spezifischer Oberfläche zu. Die Rußstruktur hat keinen signifikanten Einfluss. In Kieselsäure-Kompositen konnte durch dielektrische Messungen das Vorhandensein von Wasser auf der Kieselsäure-Oberfläche nachgewiesen werden. Trotzdem konnte auch für diese Systeme ein Mobilitätsgradient nachgewiesen werden. Möglicherweise ist der Parameter  $m$  eine wichtige Kenngröße für die Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung.

Das Verstärkungspotential von Organoclay und Carbon-Nanotubes wurde mittels DMA und DRS untersucht. Die Wechselwirkung des Clay mit dem Elastomer ist bei einer polaren Matrix deutlich intensiver. Es konnte jedoch auch bei höheren Clay-Konzentrationen kein Füllstoff-Netzwerk nachgewiesen werden. Für CNTs führte eine Vordispergierung in Ethanol zu einer besseren Dispersion. Das für rußgefüllte Systeme weiterentwickelte Konzept der Leitung konnte vollständig auf CNT-Komposite übertragen werden. Die erhaltenen Intertube-Abstände lagen mit minimal 3 nm ähnlich wie die der rußgefüllten Systeme, weiterhin wurde auch für die CNT-Systeme eine Abnahme des Intertube-Abstandes mit zunehmender CNT-Konzentration gefunden. Die hauptsächliche Anwendung von CNTs wird in Hybridsystemen gesehen, in welchen konventionelle Füllstoffe teilweise gegen CNTs ausgetauscht werden. Für kieselsäuregefüllte Naturkautschuk-Systeme wurde dieses Konzept im Rahmen der Arbeit erfolgreich angewandt.



## Abstract

In this work conventional and nanoscale filler have been dispersed in elastomer matrices. The reinforcement mechanisms have been investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), Dynamic-Mechanical Analysis (DMA) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR). In all filled systems the glass transition temperature was not influenced by the incorporation of reinforcing fillers. Effective reinforcement was shown to be visible by a broadening of the glass process at higher temperatures or lower frequencies, respectively. Important reinforcing mechanisms are the change of filler-filler-bonds and reduced polymer dynamics on filler surfaces. With the creation of dynamic-mechanical master curves by combined horizontal and vertical shifting these both mechanisms can be separated. The vertical shifting is shown to be Arrhenius activated and connected to the activation of filler-filler bonds. By dielectric measurement on carbon black filled systems the gap distance between adjacent filler aggregates has been proven to be around 3 to 6 nm. The increase of the activation energy with carbon black concentration is connected to a decrease of the gap distance between these fillers. In relaxation time spectra the slope  $m$  at high relaxation times is a measure for the gradient of mobility of filler surfaces. The slope is decreasing with filler concentration, decreasing primary particle size and increasing specific surface. The aggregate structure does not seem to have important influence. In silica filled systems the occurrence of water on the silica-surface has been shown. The activation of the water is a measure for the interaction between the silica surface and coupling agents or polymer chains, respectively. Nevertheless, also for silica filled systems a gradient of mobility on filler surfaces has been shown. For the evaluation of the polymer filler interaction the slope parameter  $m$  seems to be an important factor.

The reinforcement potential of organoclay and carbon nanotubes has been investigated by DMA and DRS. The interaction of organoclay is more effective with a polar matrix, here an increase of the layer distance from 2.9 to 3.4 nm has been obtained. However, also in case of high filler loadings no clay network has been achieved. For CNTs a predispersion in ethanol did result in a better dispersion. The concept describing the conduction mechanism in a carbon black network could be transferred completely on CNT networks. The intertube distances have been obtained as 3 nm and therefore lay in a similar region like in carbon black filled systems. As well for CNT systems an decrease of the intertube distance with rising CNT loading has been achieved. The important application of CNTs probably will be in hybrid systems. Here conventional filler are partly exchanged by CNTs. For silica filled natural rubber these concept has been successfully developed and applied in this work.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Angewandte Methoden</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	5
2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	8
2.3	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	15
2.4	Kern-Resonanzspektroskopie . . . . .	21
2.5	Ladungstransport in Polymeren . . . . .	24
2.5.1	Das Perkolationsmodell . . . . .	25
2.5.2	Lücken- bzw. Tunnelprozesse . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Elastomere und Elastomerkomposite</b>	<b>33</b>
3.1	Kautschuke . . . . .	33
3.1.1	Naturkautschuk . . . . .	34
3.1.2	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) . . . . .	35
3.1.3	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) . . . . .	36
3.2	Vulkanisation . . . . .	37
3.3	Additive . . . . .	38
3.4	Verstärkung durch Füllstoffe . . . . .	39
3.4.1	Ruß . . . . .	41
3.4.2	Kieselsäure . . . . .	42
3.4.3	Verstärkungsmechanismen . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Ungefüllte Systeme</b>	<b>49</b>
4.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	49
4.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	54
4.3	Vergleichende Untersuchungen . . . . .	57
4.4	Kern-Resonanz-Spektroskopie . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Rußgefüllte Systeme</b>	<b>65</b>
5.1	Variation der Rußkonzentration . . . . .	67

5.1.1	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	67
5.1.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	78
5.2	Variation des Rußtyps . . . . .	87
5.2.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	88
5.2.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	90
5.3	Zusammenfassung . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Kieselsäuregefüllte Systeme</b>	<b>97</b>
6.1	Charakteristik der eingesetzten Kieselsäuren . . . . .	98
6.2	Dielektrische Analyse der Kieselsäuren . . . . .	99
6.3	Variation der Kieselsäure-Konzentration . . . . .	105
6.3.1	Dielektrische Analyse kieselsäuregefüllter Komposite . . . . .	105
6.3.2	Dynamisch-Mechanische Analyse kieselsäuregefüllter Elastomerkomposite . . . . .	109
6.4	Variation des Kieselsäure-Typs . . . . .	113
6.4.1	Dielektrische Messungen . . . . .	113
6.4.2	Dynamisch-mechanische Messungen . . . . .	115
6.5	Zusammenfassung . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Organoclaygefüllte Systeme</b>	<b>119</b>
7.1	Charakterisierung des Organoclay . . . . .	122
7.2	Dielektrische Analyse von Organoclay . . . . .	125
7.3	Organoclay-Komposite . . . . .	126
7.3.1	Charakterisierung der Komposite . . . . .	127
7.3.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	130
7.3.3	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	134
7.3.4	Silanisierung von Organoclay-Systemen . . . . .	135
7.4	Zusammenfassung . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme</b>	<b>139</b>
8.1	Naturkautschuk-Komposite . . . . .	141
8.1.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	142
8.1.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	145
8.1.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	146
8.1.4	Einfluss der Ethanol-Konzentration . . . . .	147
8.2	Hybridsysteme . . . . .	149
8.2.1	Charakterisierung der Hybrid-Komposite . . . . .	149
8.2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	150
8.2.3	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	153
8.2.4	Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften . . . . .	155

8.3 Zusammenfassung . . . . .	157
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>10 Experimentelle Methoden und Materialien</b>	<b>163</b>
10.1 Probenherstellung . . . . .	163
10.1.1 Ungefüllte Systeme . . . . .	163
10.1.2 Rußgefüllte Systeme . . . . .	163
10.1.3 Kieselsäuregefüllte Systeme . . . . .	165
10.1.4 Organoclaygefüllte Systeme . . . . .	165
10.1.5 Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme . . . . .	166
10.2 Vulkanisation . . . . .	169
10.3 Probencharakterisierung . . . . .	169
10.3.1 Physikalische Eigenschaften . . . . .	169
10.3.2 Dispersion . . . . .	169
10.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	169
10.3.4 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	170
10.3.5 Thermogravimetrie . . . . .	170
10.3.6 Röntgendiffraktometrie . . . . .	170
10.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	170
10.5 Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	171
10.6 Kernresonanzspektroskopie . . . . .	171
10.7 Verwendete Materialien . . . . .	172
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>



# Verzeichnis von Abkürzungen und Symbolen

$\alpha$	Breitenparameter
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$a_T$	horizontaler Verschiebungsfaktor
$A$	Fläche
$b$	Potentialbreite
$\beta$	Asymmetrieparameter
$\beta_p$	fraktaler Exponent
$C_1, C_2$	WLF-Konstanten
$C_G$	Kapazität der Lücke
$c$	Risslänge
$\chi$	Reibungskoeffizient
$D$	Diffusionskonstante
$d$	euklidische Dimension
$d_f$	Fraktaldimension der Masse
$d_w$	Fraktaldimension des Weges
$d_a$	Protonenabstand
$d_p$	Partikeldurchmesser
$\delta$	Phasendifferenz zwischen Deformation und Spannung
$\bar{\delta}$	Lückenabstand
$\mathbf{E}(t), \mathbf{E}(\omega)$	externes elektrisches Feld
$\mathbf{E}_0$	Amplitude eines externen elektrischen Wechselfeldes
$E$	Young-Modul
$E^*$	komplexer Young-Modul
$E'$	Realteil des komplexen Young-Moduls
$E''$	Imaginärteil des komplexen Young-Modul
$E_0$	Young-Modul der ungefüllten Probe
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_x$	Elektronenenergie

$e$	Elektronenladung
$\epsilon$	Deformation
$\eta$	Viskosität
$\eta^*$	komplexe Viskosität
$\eta'$	Realteil der komplexen Viskosität
$\eta''$	Imaginärteil der komplexen Viskosität
$\eta_0$	Viskosität der ungefüllten Probe
$\epsilon$	Permittivität
$\epsilon^*$	komplexe Permittivität
$\epsilon'$	Realteil der komplexen Permittivität
$\epsilon''$	Imaginärteil der komplexen Permittivität
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\epsilon_s$	Permittivität bei niedrigen Frequenzen
$\epsilon_\infty$	Permittivität bei hohen Frequenzen
$\Delta\epsilon$	Relaxationsstärke der Permittivität
$f$	Frequenz
$f_0$	Relaxationsrate bei hohen Temperaturen
$f_{ref}$	Frequenz bei Referenztemperatur
$\tilde{G}(\tau)$	generalisierter Modul
$\tilde{G}(\omega)^*$	komplexer generalisierter Modul
$\tilde{G}(\omega)'$	Realteil des komplexen generalisierten Moduls
$\tilde{G}(\omega)''$	Imaginärteil des komplexen generalisierten Moduls
$G(\omega)^*$	komplexer Modul
$G(\omega)'$	Realteil des komplexen Moduls
$G(\omega)''$	Imaginärteil des komplexen Moduls
$G_\infty$	Modul für hohe Frequenzen
$G_s$	statischer Modul für niedrige Frequenzen
$G'_0$	Schermodul für kleine Amplituden
$G_i$	Relaxationsstärke des Schermoduls
$g$	Korrelationsfaktor
$H(\tau)$	Relaxationszeitspektrum
$h$	Planck-Konstante
$\hbar$	reduzierte Planck-Konstante ( $\hbar = h/2\pi$ )
$h_w$	Feuchtigkeitsgehalt
$h_{w,mono}$	Feuchtigkeitsgehalt für eine Monolage Wasser
$\gamma(t), \gamma(\tau)$	Scherdeformation
$\hat{\gamma}_0$	Amplitude der Scherdeformation
$\gamma_g$	gyromagnetisches Verhältnis
$\Gamma$	Gamma-Funktion

$H[]$	Hilbert-Transformation
$I, I(\omega)$	Stromstärke
$I(t)$	Intensität
$I_0$	maximale Intensität
$\tilde{J}(\tau)$	generalisierte Komplianz
$\tilde{J}(\omega)^*$	komplexe generalisierte Komplianz
$\tilde{J}(\omega)'$	Realteil der komplexen generalisierten Komplianz
$\tilde{J}(\omega)''$	Imaginärteil der komplexen generalisierten Komplianz
$J(\omega)^*$	komplexe Komplianz
$J(\omega)'$	Realteil der komplexen Komplianz
$J(\omega)''$	Imaginärteil der komplexen Komplianz
$J_s$	statische Komplianz für lange Zeiten
$J_g$	Komplianz für ( $\tau = 0$ )
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$k$	lokale Steigung
$\kappa$	Teilchenfluktuation
$L(\tau)$	Retardationszeitspektrum
$\lambda$	Dehnungsverhältnis
$l$	Spinquantenzahl
$M_m$	molare Masse
$M_{H_2O}$	molare Masse von Wasser
$M^*$	komplexer dielektrischer Modul
$M'$	Realteil des komplexen dielektrischen Moduls
$M''$	Imaginärteil des komplexen dielektrischen Moduls
$\mathbf{M}_0$	Magnetisierung
$\mathbf{M}_x, \mathbf{M}_y, \mathbf{M}_z$	Magnetisierung in $x$ -, $y$ - und $z$ -Richtung
$\mu_{DP}$	Dipolmoment eines permanenten Dipols
$\mu$	magnetisches Moment
$\mu_z$	magnetisches Moment in $z$ -Richtung
$m$	Steigung im Relaxationszeitsspektrum
$m_e$	Masse eines Elektrons
$m_l$	magnetische Quantenzahl
$n$	Ladungsträgerdichte
$\nu_L$	Larmorfrequenz
$\nu$	RF-Frequenz des anregenden Feldes (NMR)
$N$	Anzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante
$N_a$	Anzahl an Atombindungen im Abstand $d_a$
$N_{FF}$	Anzahl Füllstoff-Füllstoff-Bindungen

$\omega$	Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$
$\omega_{tr}$	charakteristische Zeitskala nach Brereton (NMR)
$\phi$	Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung
$\Phi$	Füllstoff-Volumenbruch
$\Phi_c$	Füllstoff-Volumenbruch an der Perkolationschwelle
$\Phi_{eff}$	effektiver Füllstoff-Volumenbruch
$\mathbf{P}, \mathbf{P}(t), \mathbf{P}(\omega)$	Polarisation
$\mathbf{P}_\infty$	induzierte Polarisation
$P$	Transmissionswahrscheinlichkeit
$P_\infty$	Perkolationswahrscheinlichkeit
$p$	Besetzungszahl eines Gitters
$p_c$	Besetzungszahl eines Gitters an der Perkolationschwelle
$q_p$	fraktaler Exponent
$R_G$	Widerstand der Lücke
$R$	Allgemeine Gaskonstante
$\rho$	Dichte
$S_{specific}$	spezifische Oberfläche
$\sigma$	Schubspannung
$\sigma_{dc}$	Gleichstromleitfähigkeit
$\sigma_\infty$	maximale Leitfähigkeit
$\sigma^*$	komplexe Leitfähigkeit
$\sigma'$	Realteil der komplexen Leitfähigkeit
$\sigma''$	Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit
$\sigma_{Tunnel}$	Tunnelleitfähigkeit
$\sigma_{Hopping}$	Hoppingleitfähigkeit
$\sigma_L$	Leitfähigkeit
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$T_{ref}$	Referenztemperatur
$T_{VF}$	Vogel-Fulcher-Temperatur
$T_1$	Spin-Spin-Relaxationszeit
$T_2$	Spin-Gitter-Relaxationszeit
$T_2^{lt}$	Spin-Gitter-Relaxationszeit im Niedrigtemperaturplateau
$T_2^{ht}$	Spin-Gitter-Relaxationszeit im Hochtemperaturplateau
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{el}$	Tearing-Energie
$T_K$	Kritische Temperatur
$\Theta$	Bedeckungsgrad
$\tau$	Relaxationszeit

$\tau_M$	Relaxationszeit des dielektrischen Moduls
$\tau_\varepsilon$	Relaxationszeit der dielektrischen Permittivität
$\tau_t$	Kombinierte Relaxationszeit der dielektrischen Permittivität
$\tilde{\tau}$	Retardationszeit
$\tau(t), \tau(\omega)$	Scherspannung
$\hat{\tau}_0$	Amplitude der Scherspannung
$U, U(\omega)$	Spannung
$V$	Volumen
$\bar{V}(x), \bar{V}_x$	Potentialhöhe
$\bar{V}_0$	Potentialhöhe eines Rechteckpotentials
$\bar{V}$	berechnete Potentialhöhe
$v_T$	vertikaler Verschiebungsfaktor
$W_{el}$	elastisch gespeicherte Energiedichte
$x(t)$	Störungsfunktion
$\langle x \rangle$	Mittelwert der Größe $x$
$\Delta x(t)$	Fluktuationen der Größe $x$
$(\Delta x^2)_\omega$	Spektrale Dichte der Größe $x$
$y(t)$	Antwortfunktion
$y_s$	statische Antwort für lange Zeiten
$\Psi(\tau)$	Korrelationsfunktion
$\Psi_n(\tau)$	normierte Korrelationsfunktion
$\xi$	Korrelationslänge
$\zeta$	allgemeine komplexe Größe
$H_Z$	Hamilton-Operator der Zeeman-Wechselwirkung
$H_{RF}$	Hamilton-Operator der RF-Wechselwirkung
$H_{DD}$	Hamilton-Operator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung
$H_{CV}$	Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung
$H_{QK}$	Hamilton-Operator der Quadrupolaren Kopplung
AC	Wechselstrom (Alternating Current)
ASTM	American Society of Testing Materials
ACN	Acrylnitril
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BR	Butadien-Kautschuk
CBS	N-Cyclohexylbenzthiazol-2-sulfenamid
CNT	Carbon-Nanotube
DC	Gleichstrom (Direct Current)
SWCNT	Single-Wall Carbon-Nanotube
MWCNT	Multi-Wall Carbon-Nanotube
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid

DBP	Dibutylphthalat
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DPG	Diphenylguanidin
DRS	Dielektrische Relaxtionsspektroskopie
IPPD	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen-diamin
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
NMR	Kern-Resonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
NR	Naturkautschuk (Natural Rubber)
OCTEO	Octyltetraethoxysilan
phr	Parts per hundred rubber
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
S-SBR	Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk
E-SBR	Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuk
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TESPT	Tetraethoxysilylpropyltetrasulfid
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VFT, VF	Vogel-Fulcher-Tamman, Vogel-Fulcher
WAXD	Wide-angle X-Ray Diffraction
WLF	Williams-Landel-Ferry

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Anwendungsbereiche von Elastomeren sind sehr vielfältig. Neben dem wohl bekanntesten Einsatzgebiet, dem Reifen, existieren zahlreiche weitere Produkte, wie beispielsweise Dichtungen, Schläuche, Leitungen, Förderbänder und Schuhe. Aufgrund der weitreichenden Anforderungen bezüglich thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Stabilität und angepasster mechanischer Eigenschaften ist die Optimierung der eingesetzten Elastomersysteme von großer Bedeutung. Die Basis zur Herstellung von Elastomeren ist der Kautschuk, welcher schon seit Jahrhunderten bekannt ist und als Naturkautschuk aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewonnen wird. Erst nach der Entdeckung der Schwefelvernetzung durch Goodyear (1839)[1],[2] wurden die heute eingesetzten vernetzten Elastomere hergestellt. Durch diesen Prozess wurde der ursprüngliche viskos fließende Kautschuk in ein stabiles gummielastisches Material umgewandelt, woraus die Bezeichnung Elastomer für den vernetzten Kautschuk resultiert. Die steigende Bekanntheit der Systeme führte zu einem steigenden Bemühen die eingesetzten Elastomere zu verbessern und die Basis, den Kautschuk, auch synthetisch herzustellen. Die Entwicklung des ersten synthetischen Styrol-Butadien-Kautschuks (Buna) stellte dabei 1927 einen Meilenstein dar und resultierte seitdem in einer großen Anzahl verschiedener synthetischer Kautschuke mit maßgeschneiderten Eigenschaften, welche heute den Naturkautschuk in vielen Anwendungen verdrängt haben. Die Verbesserung von Elastomersystemen führte jedoch neben der Verbesserung des Kautschuks selbst auch zu einer Entwicklung von Zuschlagstoffen, welche es erlauben die gewünschten Eigenschaften noch zielgenauer und passender einzustellen. Der bedeutendste Anteil in diesem Zusammenhang kommt den Füllstoffen zu. Zunächst wurden, hauptsächlich zur Kostensenkung, inaktive Füllstoffe wie Kreide, Kaolin, Magnesiumcarbonat und Zinkoxid eingesetzt, um den Kautschuk zu strecken. [1] Bei Einsatz von Zinkoxid wurde jedoch bald festgestellt, dass sich die Eigenschaften des Materials deutlich verbesserten, spezi-

ell die Abriebeigenschaften, aber auch die Härte, die Reißdehnung und die dynamische Stabilität des eingesetzten Materials nahmen deutlich zu. Solche derart wirkenden sogenannten aktiven Füllstoffe wurden bald standardmäßig zur Verbesserung der Eigenschaften, der Verstärkung, eingesetzt und finden sich heute in nahezu jeder Anwendung. In den 20er Jahren, im Zug der rasanten Entwicklung der Automobilindustrie, wurde Ruß der bedeutendste verstärkende Füllstoff und verbesserte speziell die Eigenschaften der Reifenauflflächen. Der sogenannte "Schwarze Reifen" hatte 1925 seinen Durchbruch in den USA. [3] Weitere Verbesserungen gelangen durch die Kieselsäuretechnologie, welche ihren Durchbruch erst erreichte, als es gelang die maßgeschneiderten Kieselsäurepartikel auch in der Kautschukmatrix zu dispergieren. Speziell der Einsatz von Organosilanen führte zu einer verbesserten Dispersion und einer direkten chemischen Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff. [4]-[6] Durch diese Maßnahmen konnte der Rollwiderstand und das Nassrutschverhalten von PKW-Reifen substanziell verbessert werden, was zur Entwicklung des "Green Tyre" führte. [1], [7] Die weitere Optimierung ist jedoch auch heute von enormer ökonomischer und ökologischer Bedeutung. Aktuell spielt beispielsweise die Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission von Fahrzeugen eine große Rolle. Neben einer verlängerten Lebensdauer von Elastomerkomponenten bei höheren Temperaturen sind insbesondere auch Verbesserungen in der Medienbeständigkeit (Nutzung von Biokraftstoffen) und der Permeation notwendig, um die Belastung der Umwelt durch weitere klimarelevante Gase zu reduzieren. Weiterhin wird für viele Anwendungen eine ausreichend hohe Leitfähigkeit gefordert, um eine sicherheitsrelevante statische Aufladung zu vermeiden. Diese Anforderung kann heute durch den Zusatz von elektrisch leitfähigen Rußen erreicht werden, allerdings ist dafür die Ausprägung eines Füllstoff-Netzwerks erforderlich. Die dafür erforderliche Rußmenge führt jedoch zu einer Versprödung des Materials und erhöhter Energiedissipation. Damit stellen diese Werkstoffeigenschaften - elektrische Leitfähigkeit einerseits, geringe Energiedissipation und Lebensdauer andererseits - einen Entwicklungskonflikt dar, der bisher nicht ausreichend gelöst ist.

Bei der Lösung dieser aktuellen Probleme spielt vor allem die Nanotechnologie eine bedeutende Rolle, da nanoskalige Füllstoffe durch ihre geringe Partikelgröße eine hohe spezifische Oberfläche und dadurch ein hohes Verstärkungspotential aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften werden hier schon bei Einsatz geringer Mengen um ein Vielfaches verbessert, was ursächlich mit einer Agglomeration (d. h. Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten) der Füllstoffpartikel in der Kautschukmatrix und der Ausbildung eines energieelastischen Füllstoffnetzwerkes zusammenhängt. Aktuell sind in diesem Zusammenhang Schichtsilikate und Carbon-Nanotubes zu nennen, welche vom heutigen Stand der Forschung aus die attraktivsten Kandidaten für nanoskalige Füllstoffe darstellen. Deren optimierter Einsatz ist jedoch heutzutage noch

nicht möglich, da entscheidendes Know-How fehlt. Die bisher am Markt erhältlichen Nanokomposit-Füllstoffe auf Schichtsilikatbasis sind für die Einarbeitung in thermoplastische Werkstoffe wie Polyamid und Polypropylen entwickelt worden. Diese lassen sich in den entsprechenden Thermoplasten gut exfolieren, es erfolgt aber in der Regel keine chemische Ankopplung. Es ist in diesem Zusammenhang ungeklärt, wie eine zufriedenstellende Exfolierung und Anbindung in der Kautschukmatrix erfolgen kann. Der Einsatz von Carbon-Nanotubes in Elastomeren ist ebenfalls wenig erforscht [8]-[10]. Aktuell sind weder zufriedenstellende Technologien zur Einarbeitung in die Kautschukmatrix bekannt, noch kann das wirkliche Verstärkungspotential dieser Materialien in Elastomeren beurteilt werden. Durch das hohe Aspektverhältnis erhofft man sich jedoch die Ausbildung eines leitfähigen Füllstoff-Netzwerks schon mit geringen Einsatzmengen.

Die Gebrauchseigenschaften dynamisch-mechanisch beanspruchter Elastomerkomposite (z. B. Steifigkeit, Dämpfung, Verschleißfestigkeit) sind mit charakteristischen frequenz-, temperatur- und amplitudenabhängigen Energiedissipationsmechanismen verknüpft, die sich auf spezifische Polymer-Polymer-, Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zurückführen lassen [11]-[14]. Daher existiert ein großes Interesse den Mechanismus der Verstärkung zu ergründen, um besser vorhersagen zu können, welche Füllstoff-Polymer-Kombinationen zu den gewünschten Eigenschaften führen. Gerade die Einführung der Kieselsäure-Silan-Technologie hat gezeigt, dass eine gesamtheitliche Betrachtung des Systems in diesem Zusammenhang notwendig ist. Verschiedene Durchbrüche zu diesem Thema wurden bereits erzielt. So konnte 1925 nachgewiesen werden, dass der Anteil der Kautschukmatrix, welcher direkt mit dem Füllstoff in Kontakt tritt, eine deutlich reduzierte Beweglichkeit aufweist und so fest an den Füllstoff gebunden ist, dass er nicht mehr entfernbar ist. [15] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk für die Verstärkung von essentieller Bedeutung ist. Dadurch wurde klar, dass neben der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung auch die Wechselwirkung zwischen den Füllstoffen eine große Rolle spielt. Die frühen Arbeiten von Payne [16], [17] wiesen die Existenz solch eines Füllstoff-Netzwerkes nach und brachten den Gedanken auf, dass die einzelnen Füllstoffaggregate durch Polymerbrücken miteinander verbunden sind. Diese Brücken sind durch ihre Nähe zu den Füllstoffen in ihrer Beweglichkeit so stark gehindert, dass sie auch bei Raumtemperatur glasartig vorliegen. Heute sind diese Prinzipien eine akzeptierte Tatsache und häufig Grundlage neuerer Modelle zur Beschreibung von Verstärkungsmechanismen. Als aktuell neue Modelle zur Beschreibung der Verstärkung sind insbesondere das Cluster-Cluster-Modell [18]- [20] das Link-Nodes-Blob-Modell nach Lin und Lee [21], [22] sowie das Kraus-Modell [23] zu nennen. Die genauen Zusammenhänge der Verstärkung sind jedoch bis heute nicht

vollständig verstanden. Zur Untersuchung der Verstärkungsmechanismen kommt neben der Dynamisch-Mechanischen Analyse, welche die dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Amplitude untersucht, auch der Dielektrischen Spektroskopie eine große Bedeutung zu. Solch moderne Analyseverfahren liefern detailgenaue Informationen über die temperatur- und frequenzabhängige Beweglichkeit des Polymers mit und ohne Füllstoff. Bei leitenden Füllstoffen wie Ruß oder Carbon-Nanotubes, deren Einsatz zu leitfähigen Polymerkompositen führt, ermöglicht diese Methode weiterhin die direkte Untersuchung des Netzwerkes und des Leitungsmechanismus.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen, nach einer Vorstellung der Methoden und Materialien, zunächst die beiden hauptsächlich eingesetzten Methoden, die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) und die Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) in ihrer Aussage über die Dynamik ungefüllter Elastomersysteme verglichen werden. Hierbei wird als zusätzliche Analysemethode die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Nuclear Magnetic Resonanz) verwendet. Im Folgenden werden beide Methode ergänzend genutzt um neue Erkenntnisse über die Verstärkungsmechanismen und das Füllstoffnetzwerk der konventionellen Füllstoffe, Ruß und Kieselsäure, zu gewinnen und diese zu vergleichen. Im letzten Teil werden als neue Nanomaterialien Schichtsilicate und Carbon-Nanotubes eingesetzt und deren Verstärkungspotential und deren Verstärkungsmechanismus mit denen der konventionellen Füllstoffe verglichen. Dafür müssen diese zunächst optimal in der Kautschukmatrix dispergiert und angebunden werden. Da es sich bei den nanoskaligen Füllstoffen um anisotrope Füllstoffe handelt, ist hierbei weiterhin zu klären, in wieweit bisher gängige Verstärkungsmodelle anwendbar sind.

# Kapitel 2

## Angewandte Methoden

### 2.1 Grundlagen

Die im Rahmen der Arbeit angewandten Methoden sind hauptsächlich die Dielektrische Relaxationsspektroskopie, die Dynamisch-Mechanische Analyse sowie ergänzend die Kernresonanzspektroskopie. Allen Methoden ist gemeinsam, dass ihre Wirkungsweise auf dem Prinzip der “Linearen Antwort“ beruht. Weiterhin gilt in allen Methoden das Fluktuations-Dissipations-Theorem. Beides wird im Folgenden kurz vorgestellt, bevor anschließend die drei Methoden genauer beschrieben werden.

#### Lineare Response-Theorie

In den hier angewandten dynamischen Experimenten wirkt ein mechanisches, elektrisches oder magnetisches Feld auf ein Polymer. Ist dieses Feld ausreichend klein, dann ist die Reaktion des Materials, gegeben als Deformation, Polarisation oder Magnetisierung, durch lineare Gleichungen beschreibbar.[24]

Generell bedeutet dies, dass eine zufällige äußere Störung  $x(t)$ , welche auf ein System wirkt, eine Antwort  $y(t)$  in dem System verursacht.

$$y(t) = y_s + \int_0^\infty \frac{d\tilde{J}(t')}{dt'} x(t-t') dt' \quad (2.1)$$

Hierbei wird  $\tilde{J}(\tau)$  als die sogenannte Materialfunktion bezeichnet.  $y_s$  ist die statische Antwort für sehr lange Zeiten. Die Relation 2.1 folgt zwei grundlegenden Eigenschaften von linearen Systemen, dem Kausalitäts-Prinzip und der Gültigkeit des Superpositionsprinzips. Die Kausalität verlangt, dass die Verschiebung zu einem bestimmten

Zeitpunkt nur von Kräften in der Vergangenheit abhängen kann. Die Anwendung des Superpositionsprinzips bedeutet, dass eine zufällige zeitabhängige Kraft in eine Sequenz verschiedener Pulse mit angepassten Höhen aufgeteilt werden kann. Die Gesamtreaktion wird dann als eine Summe über die Antworten auf all diese Pulse repräsentiert.

Da die Gleichung (3.1) linear ist, kann sie invertiert werden.

$$x(t) = x_s + \int_0^\infty \frac{d\tilde{G}(t')}{dt'} y(t-t') dt' \quad (2.2)$$

$x(t)$  und  $y(t)$  formen ein Paar konjugierter Variablen. Im Rahmen der Linearen Response-Theorie wird  $y(t)$  als extensive Größe betrachtet. In diesem Fall ist  $\tilde{J}(\tau)$  eine generalisierte Komplianz. Ist  $x(t)$  die extensive Größe wird die korrespondierende Materialfunktion  $\tilde{G}(\tau)$  als generalisierter Modul bezeichnet.

Für periodische Störungen  $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$  gilt für den stationären Fall

$$\tilde{J}^*(\omega) = \tilde{J}'(\omega) + i\tilde{J}''\omega = J_s - i\omega \int_0^\infty \tilde{J}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (2.3)$$

$$\tilde{G}^*(\omega) = \tilde{G}'(\omega) + i\tilde{G}''\omega = G_s - i\omega \int_0^\infty \tilde{G}(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau. \quad (2.4)$$

Hierbei ist  $\tilde{J}^*$  die komplexe generalisierte Komplianz und  $\tilde{G}^*$  der komplexe generalisierte Modul. Die Gleichungen (2.3) und (2.4) stellen einseitige Fouriertransformationen dar. Die Gleichungen gelten sowohl für die dynamisch-mechanischen als auch für die dielektrischen Größen.

### Fluktuations-Dissipations-Theorem [25]

Thermodynamische Größen, welche ein makroskopisches Material beschreiben, sind immer Durchschnittswerte. Aufgrund der stochastischen Bewegung von Molekülen oder Teilchen fluktuieren diese Größen um ihren Mittelwert. Ein Beispiel dafür ist die Brownsche Bewegung von Teilchen. In seiner ursprünglichen Form nach Einstein besagt das Fluktuations-Dissipations-Theorem, dass die Reibung  $\chi$  eines in einem Lösungsmittel suspendierten Teilchens in quantitativem Zusammenhang mit den von den Flüssigkeitsmolekülen hervorgerufenen Teilchen-Fluktuationen  $\kappa$  steht [26]. Hierbei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Temperatur.

$$\kappa = \chi k_B T \quad (2.5)$$

Allgemein besagt das Theorem, dass die Reaktion eines Systems im thermischen Gleichgewicht auf eine kleine äußere Störung die gleiche ist wie seine Reaktion auf spontane Fluktuationen und dass speziell der sogenannte dissipative Anteil dieser Reaktion (d. h. die Reibung) direkt proportional zu den Fluktuationen ist.

Ist  $x(t)$  eine gemessene Größe zum Zeitpunkt  $t$  und  $\langle x \rangle$  sein Mittelwert, dann berechnen sich die Fluktuationen  $\Delta x(t)$  als

$$\Delta x(t) = x(t) - \langle x \rangle. \quad (2.6)$$

Die Korrelationsfunktion  $\Psi(\tau)$  ist definiert als der Durchschnittswert des Produktes von zwei Werten  $\Delta x$  getrennt durch eine Zeit  $\tau$  und beschreibt die Abhängigkeit von  $\Delta x(t + \tau)$  von  $\Delta x(t)$ .

$$\Psi(\tau) = \langle \Delta x(t) \Delta x(t + \tau) \rangle \quad (2.7)$$

Im stationären Zustand spielt die Zeit  $t$  keine Rolle mehr und es ergibt sich

$$\Psi(\tau) = \langle \Delta x(0) \Delta x(\tau) \rangle \quad (2.8)$$

Für  $\tau \rightarrow \infty$  gilt  $\Psi = 0$ . Da der Zusammenhang zwischen der Korrelationsfunktion zu  $\langle \Delta x^2 \rangle$  gegeben ist durch  $\langle \Delta x^2 \rangle = \Psi(0)$ , wird häufig die normierte Form verwendet.

$$\Psi_n(\tau) = \frac{\langle \Delta x(0) \Delta x(\tau) \rangle}{\langle \Delta x^2 \rangle} \quad (2.9)$$

Die inverse Fouriertransformation der Korrelationsfunktion  $\Psi(\tau)$  ist die Spektrale Dichte  $(\Delta x^2)_\omega$ , welche ein Maß für die Frequenzverteilung der Fluktuationen  $\Delta x$  ist.

$$(\Delta x^2)_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2.10)$$

Das Fluktuations-Dissipations-Theorem von Callen und Welton [27] setzt die Antwort eines Systems auf eine äußere Störung in Relation zu den spontanen Fluktuationen des Systems. Für ein klassisches System gilt

$$(\Delta x^2)_\omega = \frac{1}{k_B T} \frac{\tilde{J}''(\omega)}{\pi\omega} \quad (2.11)$$

und

$$\Psi(\tau) = \frac{1}{k_B T} \tilde{J}(\tau). \quad (2.12)$$

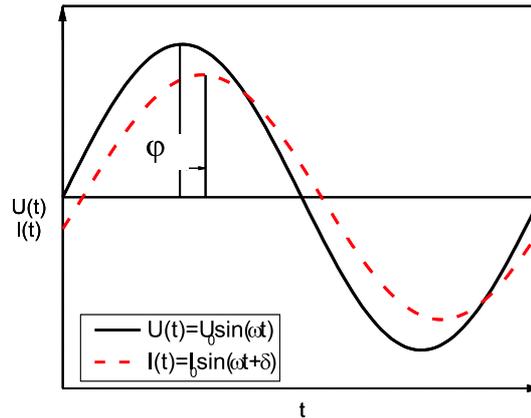


Abbildung 2.1: Darstellung des sinusförmigen Spannungs- und Stromverlauf mit der Phasendifferenz  $\phi$

Dies sagt aus, dass - im Fall linearer Antwort - die Reaktion und die Fluktuationen eines System auf den gleichen mikroskopischen Mechanismen basieren.

## 2.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die Theorie der dielektrischen Relaxation bei kleinen Feldstärken ist ein spezieller Fall der Linearen Response-Theorie [24]. Die von außen verursachte Störung  $x(t)$  stellt hier das externe elektrische Feld  $\mathbf{E}(t)$  dar. Die Antwort des Systems  $y(t)$  ist die Polarisation  $\mathbf{P}(t)$ . Für ein sich periodisch änderndes Feld  $\mathbf{E}(\omega) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega\tau)$  resultiert die Polarisation  $\mathbf{P}(\omega)$ . Die Polarisation ist mit dem angelegten elektrischen Feld über die Permittivität verknüpft.

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\mathbf{E}(\omega) \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $\varepsilon^*$  die komplexe dielektrische Permittivität, bestehend aus Real- und Imaginärteil und  $\varepsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ( $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ ). Der Realteil  $\varepsilon'(\omega)$  gibt die bei der Bewegung der Ladungsträger im System gespeicherte Energie an (Speicheranteil), wohingegen der Imaginärteil  $\varepsilon''(\omega)$  die im System dissipierte Energie beinhaltet (Verlustanteil). Da die Polarisation eine intensive thermodynamische Größe ist, ist  $\varepsilon^*(\omega)$  eine Komplianz.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

Entsprechend der Linearen Response-Theorie können die dielektrischen Daten auch durch den korrespondierenden Modul  $M^*$  ausgedrückt werden, für welchen gilt

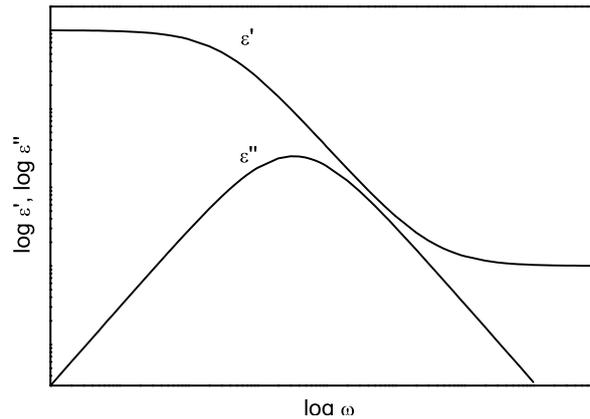


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des frequenzabhängigen Verlaufes von  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$

$$M^*(\omega) \cdot \varepsilon^*(\omega) = 1 \text{ mit } M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (2.15)$$

An der Polarisation einer Probe sind mehrere Mechanismen beteiligt. Beispielsweise werden Elektronen aus ihrer Gleichgewichtslage gegenüber dem Atomkern verschoben, woraus ein induziertes Dipolmoment entsteht. Ein zweiter Effekt ist die Bildung induzierter Dipole zwischen Atomen. Beide Prozesse sind jedoch zu schnell, um in dem betrachteten Frequenzbereich des dielektrischen Spektrums detektiert zu werden. Der Anteil der Polarisation dieser beiden Prozesse wird demzufolge als konstant angenommen. In dem untersuchten Frequenzbereich findet vor allem die Orientierung permanenter Dipole und der Transport freier Ladungsträger statt. Durch die Bewegung der Ladungsträger (Dipole, Ionen, Elektronen) wird in der Probe ein Strom  $I(\omega)$  induziert. Da die Reaktion der Ladungsträger nicht instantan erfolgt, findet eine Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen der angelegten Spannung und dem induzierten Strom statt (Abbildung 2.1). Diese Phasenverschiebung wird größer, je schwerer die Ladungsträger dem Feld folgen können. Das charakteristische frequenzabhängige Verhalten der Permittivität bei Relaxationsprozessen ist in Abbildung 2.2 für den Real- und den Imaginäranteil dargestellt. Der Realteil ist durch eine Abwärtsstufe von niedrigen zu hohen Frequenzen gekennzeichnet. Dies entspricht der abnehmenden Polarisation mit steigender Frequenz, da es für die Ladungsträger mit steigender Frequenz immer schwieriger wird, dem Feld zu folgen. Dadurch wird auch die Phasenverschiebung immer größer und die meiste Energie dissipiert, weshalb der Verlustanteil der Permittivität bei der mittleren Relaxationszeit ein Maximum durchläuft. Die Höhe der Stufe, bzw. das Integral unter dem Verlustpeak, gibt eine Aussage über die Relaxationstärke  $\Delta\varepsilon$  des Prozesses. Die charakteristische Frequenz des Verlustmaximums gibt die Relaxationszeit des Prozesses an.

Der Zusammenhang zwischen  $\varepsilon^*$  und der zeitabhängigen dielektrischen Funktion  $\varepsilon(t)$  ist dabei, analog zu Gleichung (2.3) durch

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - i\omega \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.16)$$

gegeben. Analog zu Gleichung (2.3) ist auch diese Gleichung eine einseitige Fouriertransformation. Wie für alle einseitigen Fouriertransformationen einer kausalen Funktion sind Real- und Imaginärteil nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Kramers-Kronig-Relation miteinander verbunden.[24], [28]

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = H[\varepsilon''(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \oint \frac{\varepsilon''(\zeta)}{\zeta - \omega} d\zeta \quad (2.17)$$

und

$$\varepsilon''(\omega) = -H[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty] \quad (2.18)$$

$H[]$  ist in diesem Zusammenhang die Hilbert-Transformation und  $\zeta$  eine komplexe Größe. Eine exakte Ableitung findet sich in [25]. Experimentell sagt die Kramers-Kronig-Relation aus, dass Real- und Imaginärteil bezüglich eines Relaxationsprozesses die gleichen Informationen enthalten, so dass dieser Prozess ausreichend durch eine der beiden Größen beschrieben ist.

$$\varepsilon''(\omega_0) = \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega_0} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon'(\omega) \frac{\omega_0}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.19)$$

Polymere zeichnen sich durch verschiedenen Relaxationsprozesse aus, welche im Allgemeinen der Bewegung von Polymerketten bzw. Bereichen von Polymerketten zugeordnet werden können. Dabei können kleine Segmente auch bei hohen Frequenzen dem Feld noch folgen, während große Kettensegmente vom Feld unbeeinflusst keinen Beitrag zur Polarisierung liefern. Wird die Frequenz verringert, können auch größere Segmente folgen, wodurch die Polarisierung mit abnehmender Frequenz steigt. Die Orientierung permanenter Dipole ist dabei direkt an die Bewegung der Ketten bzw. Kettensegmente gekoppelt, so dass darüber Informationen über die Beweglichkeit der Ketten erhalten werden können. Die Frequenzabhängigkeit der komplexen Permittivität erlaubt daher die Untersuchung der Ladungsträgerbewegung auf verschiedenen Längenskalen.

Um die einzelnen Relaxationsprozesse mit verschiedenen Methoden identifizieren und vergleichen zu können, hat sich die Verwendung griechischer Buchstaben durchgesetzt. Entsprechend dieser Nomenklatur, zuerst eingeführt von Deutsch, Hoff und

Reddish [29] wird der Relaxationsprozess bei der höchsten Temperatur bei einer gegebenen Frequenz oder der niedrigsten Frequenz bei einer gegebenen Temperatur als  $\alpha$ -Relaxation bezeichnet. Die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Prozesse werden dann mit zunehmender Frequenz bzw. abnehmender Temperatur nummeriert. Der bei weitem bedeutsamste Relaxationsprozess in Polymeren ist der Glasprozess, bei welchem das Material von einem gummielastischen oder viskosen in ein glasartigen Zustand übergeht. Dem Glasprozess wird im Allgemeinen der Begriff  $\alpha$ -Prozess zugeordnet. Dieser wird mit der Bewegung von Dipolen in Kettensegmenten in Verbindung gebracht. Darunter werden auch Konformationsänderungen wie gauche-trans-Übergänge und Rotationsfluktuationen eines Dipols um die Hauptkette verstanden. Für Bulk-Polymere fluktuiert ein Testsegment in dichter Umgebung von Segmenten anderer Ketten, so dass neben der intramolekularen Kooperativität auch eine intermolekulare Kooperativität auftritt.

Bei höheren Frequenzen tritt der  $\beta$ -Prozess auf, welcher nach Meinung der meisten Autoren von lokalen Rotationen bzw. Fluktuationen herrührt. Die erste Entwicklung einer Nomenklatur für den molekularen Mechanismus, der für diesen Prozess verantwortlich sein könnte, stammt von Heijboer [30]. In diesem Ansatz werden Fluktuationen von Teilen der Hauptkette, von Seitengruppen oder von Teilen der Seitengruppen diskutiert. Ein anderer Ansatz stammt von Johari und Goldstein [31],[32], welche den  $\beta$ -Prozess als generelles Merkmal des Glasprozesses ansehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die zugrundeliegende Bewegung des  $\beta$ -Prozess intra- oder intermolekularer Natur sein kann [25].

Bei niedrigen geringen Frequenzen des dielektrischen Spektrums kommen Leitungseffekte von Ladungsträgern zum Tragen und führen zu einem Anstieg des dielektrischen Verlustes mit sinkender Frequenz. Häufig werden hier weitere Relaxationsprozesse verdeckt. Ebenfalls bei niedrigen Frequenzen und oft begleitet durch die Bewegung von Ladungsträgern sind Grenzflächenprozesse, wie z.B. Maxwell-Wagner-Polarisationen [33] oder Elektrodenpolarisationen [34] zu finden.

## Modellfunktionen

Zur genaueren Analyse von Relaxationsprozessen gibt es verschiedene Modell-Funktionen. In der einfachsten dieser Funktionen, der Debye-Funktion (2.20)[28],[35]-[36] wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem orientierten Dipol um einen idealen Relaxator handelt, dessen Wechselwirkung mit dem homogenen elektrischen Feld unabhängig von anderen Relaxatoren erfolgt.

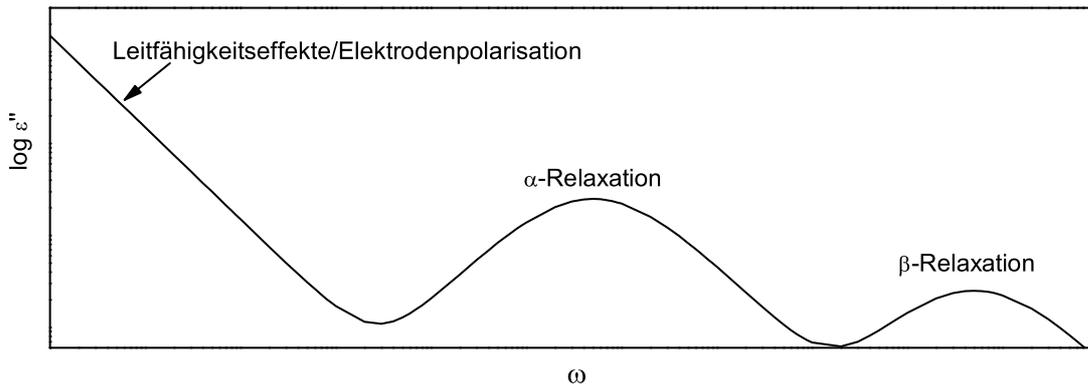


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des dielektrischen Verlustes in Abhängigkeit von der Frequenz für Polymere

$$\varepsilon_D^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.20)$$

Die Beschreibung der experimentellen Daten mit Debye-Funktionen ist in den wenigsten Fällen praktikabel. In den meisten Fällen sind die vorliegenden Prozesse deutlich verbreitert oder asymmetrisch, da keine einzelne Relaxationszeit, sondern eine Relaxationszeitverteilung vorliegt. Andere empirische Funktionen, die solche realen Prozesse besser abbilden sind die Cole-Cole-Funktion (für symmetrisch verbreiterte Prozesse)(2.21), die Cole-Davidson-Funktion (für asymmetrische Prozesse) (2.22) und die Havriliak-Negami-Funktion (für asymmetrisch verbreiterte Prozesse)(2.23). [37]-[41]

$$\varepsilon_{CC}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (2.21)$$

$$\varepsilon_{CD}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (2.22)$$

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta} \quad (2.23)$$

In diesen Funktionen stellt  $\alpha$  einen zusätzlichen Breitenparameter dar, welcher die Breite der Relaxationszeitverteilung angibt.  $\beta$  ist der sogenannte Asymmetrieparameter, welcher angibt wie gleichmäßig die Relaxationszeiten verteilt sind.  $\alpha$  und  $\beta$  können jeweils Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Je näher  $\alpha$  oder  $\beta$  sich an 1 annähern um so schmaler bzw. symmetrischer wird der Prozess. Für  $\alpha = 1$  und  $\beta = 1$  wird wieder die Debye-Funktion (2.20) erhalten. Der frequenzabhängige Verlauf der verschiedenen Modellfunktionen ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt.

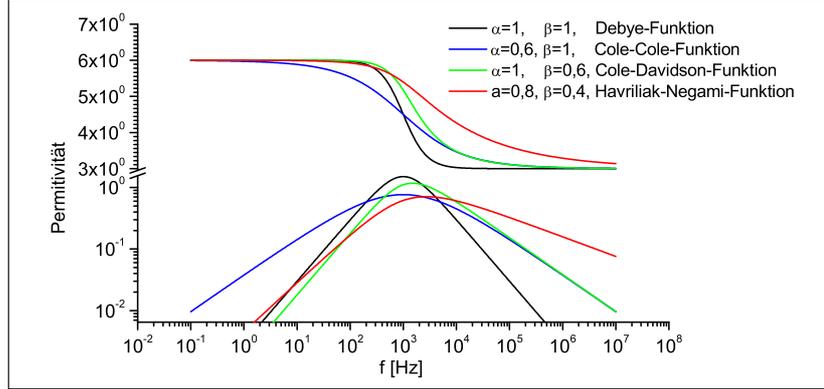


Abbildung 2.4: Darstellung des Verlaufs von Real- und Imaginärteil der Permittivität für verschiedene Modellfunktionen in der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie

### Analyse der Relaxationsstärke

Neben der Analyse der verschiedenen Relaxationszeiten und deren Verteilung erlaubt die Anwendung von Modellfunktionen auch die Analyse der Relaxationsstärke. Generell berechnet sich die makroskopische Polarisation aus der Summe der mikroskopischen Dipolmomente  $\mu_{DP,i}$  der Moleküle oder Partikel im Volumen  $V$ . Alle induzierten Dipolmomente, deren Polarisation  $\mathbf{P}$  auf kleineren Zeitskalen stattfindet und deshalb im betrachteten Frequenzbereich als konstant angenommen werden, sind in der Konstante  $\mathbf{P}_\infty$  zusammengefasst.

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum \mu_{DP,i} + \mathbf{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle \mu_{DP} \rangle + \mathbf{P}_\infty \quad (2.24)$$

Hierbei stellt  $N$  die Anzahl der Dipole im System und  $\langle \mu_{DP} \rangle$  das mittlere Dipolmoment dar.  $\langle \mu_{DP} \rangle$  wird beeinflusst durch die Wechselwirkung der Dipole untereinander und der Stärke des elektrischen Feldes  $\mathbf{E}$  am Ort des Dipols.

Unter den Voraussetzungen, dass keine Wechselwirkung der Dipole untereinander stattfindet und das lokale elektrische Feld dem äußeren elektrischen Feld entspricht, gilt für hinreichend kleine Feldstärken [25]

$$\langle \mu_{DP} \rangle = \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \mathbf{E}. \quad (2.25)$$

Einsetzen in Gleichung 2.24 resultiert in

$$\mathbf{P} = \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \frac{N}{V} \mathbf{E} + \mathbf{P}_\infty. \quad (2.26)$$

Durch den Zusammenhang zwischen der Polarisierung und der Permittivität ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty$  und dem Dipolmoment.

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.27)$$

mit  $\varepsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$   
und  $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$

Lokale Feldeffekte beruhen auf der Tatsache, dass ein permanenter Dipol von anderen Partikeln umgeben ist. Demzufolge polarisiert das Feld des permanenten Dipols die Umgebung proportional zu der Polarisierbarkeit  $\alpha$ . Weiterhin wird, wenn die umgebenden Partikeln ebenfalls permanente Dipole sind, ihre Orientierung ebenfalls beeinflusst. In einem Ansatz von Debye wurde diese Wechselwirkung der lokalen Feldeffekte berücksichtigt.

$$\frac{\varepsilon_S - 1}{\varepsilon_S + 2} \frac{M_m}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\varepsilon_0} \left( \alpha + \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \right) \quad (2.28)$$

Hierbei ist  $M_m$  die molare Masse,  $N_A$  die Avogadrokonstante und  $\rho$  die Dichte. Eine generelle Erweiterung von Onsager beruht auf der Theorie des Reaktionsfeldes [42] und berücksichtigt zusätzlich die Veränderung des permanenten Dipolmoments  $\mu_{DP}$  eines Moleküls durch die Polarisierung der Umgebung.

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \frac{N}{V} \quad \text{mit } F = \frac{\varepsilon_S(\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_S + \varepsilon_\infty)} \quad (2.29)$$

Kirkwood [43]-[45] und Fröhlich [36] erweiterten diesen Ansatz durch die zusätzliche Betrachtung der Wechselwirkung von Dipolen untereinander. Dazu führten sie einen Korrelationsfaktor  $g = \frac{\mu_{interact}^2}{\mu^2}$  ein, um die Wechselwirkung zwischen den Dipolen relativ zu dem idealen Fall von nicht-interagierenden Dipolen zu modellieren. Dabei wurde der Beitrag der Orientierungspolarisation zur dielektrischen Funktion im Rahmen statistischer Mechanik betrachtet.

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F g \frac{\mu_{DP}^2}{3k_B T} \frac{N}{V} \quad \text{mit } g = 1 + \left\langle \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{i<j} \mu_{DP,i} \mu_{DP,j}}{\tilde{N} \mu_{DP}^2} \right\rangle \quad (2.30)$$

Die Relaxationsstärke des  $\alpha$ -Prozesses nimmt mit steigender Temperatur ab. Die Temperaturabhängigkeit ist in den meisten Fällen etwas größer als von Onsager, Kirkwood und Fröhlich (2.30) [36], [42]-[45] vorhergesagt. [46] Dies kann nicht mit einer zunehmenden Dipolmoment-Dichte erklärt werden. In der Literatur wird unter anderem

vorgeschlagen die höhere Temperaturabhängigkeit einem steigenden Einfluss von intermolekularen Kreuz-Korrelationen mit sinkender Temperatur zuzuordnen. Dabei würde die Reorientierung von Dipolen mit steigender Temperatur stärker durch die Umgebung beeinflusst. Die Relaxationsstärke des  $\beta$ -Prozess ist im Allgemeinen deutlich kleiner als die des Glas-Prozesses.

## 2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

Während die Dielektrische Relaxationsspektroskopie hauptsächlich die molekulare Bewegung von Ketten und Kettensegmenten untersucht und dabei Informationen über Bewegungsmechanismen gibt, gibt die Dynamisch-Mechanische Analyse einen direkten Zusammenhang zu den mechanischen Eigenschaften des Materials. Das dynamische Verhalten erklärt sich jedoch ebenfalls durch Relaxationsprozesse der Polymerketten im Elastomer. Die dynamisch-mechanischen Eigenschaften eines linear viskoelastischen Elastomers werden allgemein über das Materialverhalten bei Anlegen einer kleinen sinusförmigen Spannung oder Deformation beschrieben. [47]-[51] Die Antwort des Materials besteht dann aus einer sinusförmigen Deformation bzw. Spannung, die jedoch mit einer bestimmten Phasenverschiebung gegenüber dem angelegten Signal auftritt.

Der zeitliche Verlauf der Scherdeformation ergibt sich zu

$$\gamma(t) = \hat{\gamma}_0 \cdot \sin(\omega t). \quad (2.31)$$

Als lineare Antwortfunktion des Materials auf eine sinusförmige Scherdeformation mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Amplitude  $\hat{\gamma}_0$  wird ein um die Phasenverschiebung  $\delta$  zeitverzögertes periodisches Spannungssignal mit der Amplitude  $\hat{\tau}_0$  beobachtet.

$$\tau(t) = \hat{\tau}_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (2.32)$$

Da polymere Materialien viskoelastisch sind, hat jedes Material sowohl elastische Festkörper- als auch viskose Flüssigkeitseigenschaften. Der ideale elastische Festkörper und die ideale viskose Flüssigkeit stellen dabei die Grenzfälle dar. Die Phasendifferenz  $\delta$  zwischen Deformation und Spannung drückt dabei die Verteilung der Deformationsenergie aus und kann Werte zwischen 0 und 90° annehmen. Für  $\delta = 0$  ist das Verhalten rein elastisch und die gesamte Energie wird im System gespeichert. Für  $\delta=90^\circ$  ist das Verhalten rein viskos und die gesamte Energie wird irreversibel dissipiert.

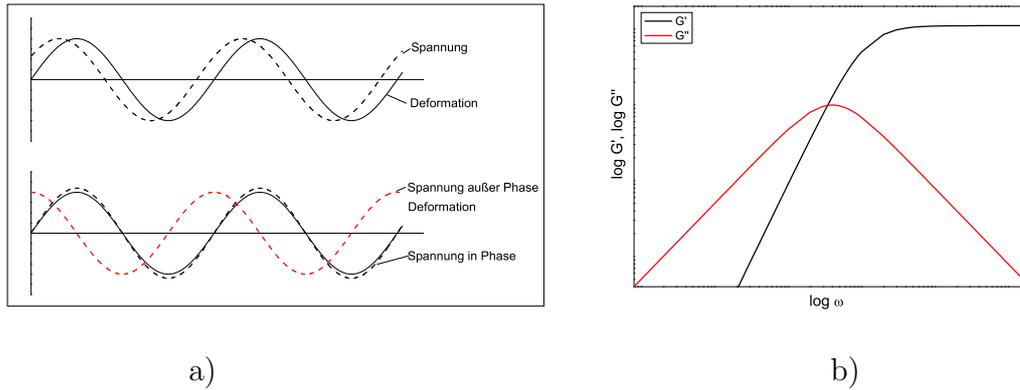


Abbildung 2.5: Darstellung des a) sinusförmigen Spannungs- und Deformationsverlaufes mit der Phasendifferenz und b) des Verlaufs von Real- und Imaginärteil des Schermoduls

Den Zusammenhang zwischen Scherdeformation und Scherspannung stellt der komplexe Modul  $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$  dar, welcher wie die dielektrischen Funktionen aus einem Real- und einem Imaginärteil besteht.

$$\tau(t) = \hat{\gamma}_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.33)$$

Der Real- und der Imaginärteil des komplexen Moduls werden als Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  bezeichnet.

$$G' = \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \cos \delta \quad (2.34)$$

$$G'' = \frac{\hat{\tau}_0}{\hat{\gamma}_0} \cdot \sin \delta \quad (2.35)$$

Das Verhältnis von

$$\frac{G''}{G'} = \tan \delta \quad (2.36)$$

wird als Verlustfaktor bezeichnet.

Sowohl Real- als auch Imaginärteil zeigen ein charakteristisches frequenzabhängiges Verhalten, welches in Abbildung (2.5b) schematisch skizziert ist. Im Hochfrequenzbereich sind die hohen Plateauwerte von  $G'$  und das niedrige  $G'/G''$ -Verhältnis ( $G' \gg G''$ ) charakteristisch für vollständig elastisches Verhalten. Der elastische Schermodul, welcher die Materialeigenschaften in diesem Frequenzbereich beschreibt, wird auch als

$$G_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G'(\omega) \quad (2.37)$$

bezeichnet.

Im Niedrig-Frequenzbereich ist das Verhalten charakteristisch für Newtonsches Fließen mit  $G'' \gg G'$ . Hier kann das System durch die komplexe Viskosität beschrieben werden.

$$\eta^*(\omega) = \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad (2.38)$$

Die beiden Grenzfälle werden durch eine Cross-over Region gekennzeichnet, in welcher das System als typisch viskoelastisch betrachtet werden kann. Der Punkt, an welchem  $G'$  und  $G''$  sich schneiden, bestimmt die Frequenz  $\omega$  welche mit der Relaxationszeit der strukturellen Einheiten des Systems verbunden ist ( $\tau = 1/\omega$ ).

Neben dem Schermodul  $G$  ist auch der sogenannte Young-Modul  $E$  von Bedeutung. Hier wird die Probe nicht in Scherung sondern im einachsigen Zug deformiert. Die Deformation wird in diesem Zusammenhang  $\epsilon$ , die Zugspannung  $\sigma$  genannt. Bei einer sinusförmigen Belastung in Zugrichtung kann dann auch ein komplexer Young-Modul  $E^*$  bestehend aus dem Realteil  $E'$  und dem Imaginärteil  $E''$  gemessen werden.

$$\sigma = \hat{\epsilon}_0 [E'(\omega) \sin(\omega t) + E''(\omega) \cos(\omega t)] \text{ mit } E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (2.39)$$

## Phänomenologische Modelle

Auch zur Beschreibung der viskoelastischen Eigenschaften polymerer Materialien wurden einfache Modelle entwickelt, die eine phänomenologische Beschreibung von linear viskoelastischen Eigenschaften ermöglichen. Grundlage dieser Modelle sind die beiden oben genannten Grenzfälle des elastischen Festkörpers und der viskosen Flüssigkeit, welche als mechanische Feder und als Dämpfungselement approximiert werden. Durch die Kombination von Feder- und Dämpfungselementen werden mechanische Ersatzschaltbilder aufgebaut, die eine quantitative Beschreibung des viskoelastischen Materialverhaltens erlauben.

### Maxwell-Modell

Das phänomenologische Modell nach Maxwell beruht auf einer in Reihe geschalteten Kombination aus Feder und Dämpfer, wie in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt

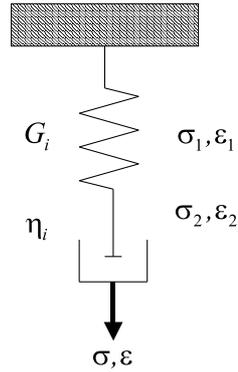


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Maxwell-Modells

ist.

Die Feder ist hierbei durch die Spannung  $\sigma_1$  und die Deformation  $\epsilon_1$  beschrieben, für den Dämpfer gelten  $\sigma_2$  und  $\epsilon_2$ . Das Modell zeigt anschaulich, dass für solch eine Reihenschaltung die Deformationen sich addieren, während die angelegte Spannung sowohl bei der Feder als auch bei dem Dämpfer wirkt. Daraus resultieren die grundlegenden Beziehungen

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) = \sigma_2(t) \text{ und } \epsilon(t) = \epsilon_1(t) + \epsilon_2(t). \quad (2.40)$$

Die Relaxationszeit  $\tau_i$ , welche sich aus dem Verhältnis von Viskosität des Dämpfers zu Modul der Feder berechnet, gibt die Grenze zwischen Viskosität und elastischem Verhalten wieder.

Ist die Belastungsdauer  $t$  kleiner als die Relaxationszeit  $\tau_i$ , dominieren die elastischen Eigenschaften der Feder. Für den entgegengesetzten Fall, dass die Belastungsdauer größer ist als die Relaxationszeit, dominieren die viskosen Eigenschaften des Dämpfers. Ist die Belastungsdauer gleich der Relaxationszeit, sind die viskosen und die elastischen Anteile gleich groß.

Bei dynamisch-mechanischen Relaxationsexperimenten wird das Maxwell-Element durch eine periodische sinusförmige Anregung deformiert. Die Gleichungen für den frequenzabhängigen Modul im Rahmen des Maxwell-Modells lauten dann

$$G'(\omega) = G_i \cdot \frac{(\omega\tau_i)^2}{1 + (\omega\tau_i^2)^2} \quad (2.41)$$

$$G''(\omega) = G_i \cdot \frac{\omega\tau_i}{1 + (\omega\tau_i^2)^2} \quad (2.42)$$

mit  $G_i$  der Relaxationsstärke.

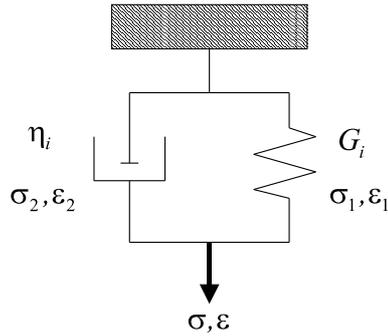


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Kelvin-Voigt-Modells

### Kelvin-Voigt-Modell

Im Gegensatz zum Maxwell-Modell basiert das Kelvin-Voigt-Modell auf einer Parallelschaltung von Feder und Dämpfer (Abbildung 2.7).

Auch beim Kelvin-Voigt-Modell werden die mechanischen Eigenschaften vollständig durch die Moduli  $G_i$  und die Viskosität  $\eta_i$  beschrieben. Analog zum Maxwell-Modell gelten für den Dämpfer die Größen  $\sigma_2$  und  $\epsilon_2$  und für die Feder  $\sigma_1$  und  $\epsilon_1$ . Bei einer Parallelschaltung ist ersichtlich, dass hierbei die Dehnungen in Feder und Dämpfer gleich sind, aber sich die Spannungen addieren. Für das Kelvin-Voigt-Modell gelten daher die grundlegenden Beziehungen:

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) \quad \text{und} \quad \epsilon(t) = \epsilon_1(t) = \epsilon_2(t) \quad (2.43)$$

Die Retardationszeit  $\tilde{\tau}_i$ , berechnet aus dem Verhältnis der Viskosität des Dämpfers und des Moduls der Feder, gibt die Grenze zwischen viskosen und elastischem Verhalten wieder. Ist die Dauer der mechanischen Belastung größer als die Retardationszeit, dominieren die elastischen Eigenschaften. Ist im Gegensatz dazu die Dauer der mechanischen Belastung kleiner als die Retardationszeit, dominieren die viskosen Eigenschaften. Im Grenzfall hoher Belastung (hohe Frequenz) geht der Wert des Modul gegen unendlich. Somit ist das Kelvin-Voigt-Modell für diesen Bereich gesperrt. Ist die Dauer der Belastung gleich der Retardationszeit  $t = \tilde{\tau}_i$ , treten in gleichem Maße viskoses wie elastisches Verhalten auf.

Bei dynamisch-mechanischen Relaxationsexperimenten wird das Kelvin-Voigt-Element ebenfalls durch eine periodische sinusförmige Anregung deformiert. Die Gleichungen für die frequenzabhängige Komplianz im Rahmen des Kelvin-Voigt-Modells lauten dann

$$J'(\omega) = J_i \cdot \frac{1}{1 + (\omega\check{\tau}_i)^2} \quad (2.44)$$

$$J''(\omega) = J_i \cdot \frac{\omega\check{\tau}_i}{1 + (\omega\check{\tau}_i)^2}. \quad (2.45)$$

mit  $J_i$  der Relaxationsstärke der Komplianz.

### Generalisierte Modelle

Relaxationsprozesse in realen Polymeren lassen sich gewöhnlich nicht mit einer einzelnen Relaxations- oder Retardationszeit beschreiben sondern mit einem ganzen Spektrum von Relaxations- und Retardationszeiten. Wenn eine Anzahl von  $n$  Maxwell-Elementen mit jeweils einer Relaxationszeit  $\tau_i$  und einer diskreten Relaxationsstärke  $G_i$  parallel verbunden wird, ist die resultierende Kraft gleich der Summe der einzelnen Kräfte, welche notwendig sind, um jedes individuelle Element zu deformieren.

$$G(t) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \quad (2.46)$$

Ebenso kann eine Anzahl von  $n$  Kelvin-Voigt-Elementen jedes mit einer diskreten Retardationszeit  $\check{\tau}_i$  und der Komplianz  $J_i$  in Serie geschaltet werden, so dass die Gesamtdehnung des Materials durch die Summe der Dehnungen der individuellen Elemente gegeben ist.

$$J(t) = \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\check{\tau}_i}\right)\right) \quad (2.47)$$

Die Weiterentwicklung des Konzepts mit einer unendlichen Anzahl diskreter Elemente führt zu Modellen mit einem kontinuierlichen Relaxations- oder Retardationszeitspektrum [47].

$$G(t) = G_s + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad \text{mit } G_s = G(\tau = \infty) \quad (2.48)$$

$$J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right) d \ln \tau + \frac{t}{\eta_0} \quad \text{mit } J_g = J(\tau = 0) \quad (2.49)$$

Näherungen zur Beschreibung der Relaxations- und Retardationszeitspektren wurden von Schwarzl und Stavermann [52], [53] und Ferry und Williams [54],[55] aufgestellt. Zur Beschreibung dieses Verhaltens werden jedoch häufig auch die, eigentlich für dielektrische Prozesse entwickelten, Modellfunktionen (2.21-2.23) verwendet.

## 2.4 Kern-Resonanzspektroskopie

Festkörper-NMR stellt neben der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie die wichtigste Untersuchungsmethode der Materialforschung dar. Die Grundlagen von NMR-Methoden wurden bereits in vielen Lehrbüchern [56]-[59] umfassend erläutert, weshalb hier nur ein kurzer Auszug der zum Verständnis wichtigen Grundlagen gegeben werden soll.

Zwischen den bereits kurz erläuterten Methoden der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie bzw. der Dynamisch-Mechanischen Analyse und NMR-Methoden existieren deutliche Unterschiede. Während die beiden oben beschriebenen Methoden als Lineare Response-Funktion die Antwort des gesamten Materials auf eine angewandte Störung detektieren, ist die NMR-Methode elementspezifisch, so dass jeweils nur eine Antwort eines spezifischen Bereichs des Materials detektiert werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich dabei auf  $^1H$ -Protonen konzentriert. Weiterhin werden dynamisch-mechanische und dielektrische Messungen im Allgemeinen in der Frequenzdomäne durchgeführt, während die Aufnahme der NMR-Daten in der Zeit-Domäne erfolgt.

Das magnetische Moment eines  $^1H$ -Kerns wird mit  $\mu$  bezeichnet. Die Komponente  $\mu_z$  ist proportional zur Komponente des Spindrehimpulses  $m_l \hbar$  mit  $m_l$  der magnetischen Quantenzahl und  $\hbar$  der reduzierten Planck-Konstante.

$$\mu_z = \gamma_g \hbar m_l \quad (2.50)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma_g$  wird als das gyromagnetische Verhältnis des Kerns bezeichnet.

In einem externen Magnetfeld  $B_0$  besitzt  $m_l$ , und damit auch das magnetische Moment,  $2l + 1$  Orientierungen unterschiedlicher Energien, die durch Gleichung (2.51) gegeben sind. Für Protonen gilt  $l = \frac{1}{2}$ . Es gibt daher zwei Orientierungen unterschiedlicher Energie, welche mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustand bezeichnet werden.

$$E_{m_l} = -\mu_z \hbar B_0 m_l \quad (2.51)$$

Die Energie dieser beiden Orientierungen lässt sich durch die Larmor-Frequenz  $\nu_L$  ausdrücken. Je stärker das angelegte Magnetfeld ist, desto größer ist die Larmor-Frequenz.

$$E_{m_l} = -m_l h \nu_l \quad \text{mit} \quad \nu_l = \frac{\gamma_g B_0}{2\pi} \quad (2.52)$$

Die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen berechnet sich aus

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma_g \hbar B_0 = h\nu_l. \quad (2.53)$$

Resonanz tritt auf, wenn die Frequenz der einfallende Strahlung der Larmor-Frequenz entspricht, d.h.  $\nu = \nu_l$ . Ist dies der Fall tritt eine starke Kopplung zwischen den Kernspins und dem elektromagnetischen Feld ein. Durch Absorption von Strahlung gehen Kerne vom  $\alpha$ -Zustand in den  $\beta$ -Zustand über.

### Pulstechniken

Statt nacheinander verschiedene Frequenzen einzustrahlen und die Resonanzfrequenz zu suchen, werden aus Zeitgründen in den modernen NMR-Methoden Pulstechniken angewandt. Dabei werden mit einer größeren Frequenzbreite gleichzeitig verschiedene Spinübergänge in einer Probe angeregt und beobachtet, wie diese in die Gleichgewichtslage zurückkehren.

Zur Veranschaulichung wird häufig eine Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem vorgenommen, welches in Abbildung 2.8 dargestellt ist. Dabei befindet sich im Gleichgewicht die Magnetisierung entlang der  $z$ -Achse ( $\mathbf{M}_z = \mathbf{M}_0$ ). Die Anwendung eines RF-Pulses der Länge  $\tau_p$  und der Stärke  $\gamma_g B_1$  resultiert in einer Drehung ( $\theta$ ) der Magnetisierung in der  $yz$ -Ebene und induziert dort eine Präzessionsbewegung der Magnetisierung mit einer Kreisfrequenz  $\omega_1 = -\gamma_g B_1$ . Ein  $90^\circ$ -Puls wandelt eine  $\mathbf{M}_z$ -Magnetisierung in eine  $\mathbf{M}_y$ -Magnetisierung um. Im Gleichgewicht ist die Phase der einzelnen Vektoren in der  $xy$ -Ebene unbestimmt, da sich die Gleichgewichtsmagnetisierung entlang der  $z$ -Achse befindet. Durch den Puls wird die Phase  $\phi$  der einzelnen Vektoren in der  $xy$ -Ebene gebündelt, d.h. alle Vektoren zeigen in eine Richtung (Kohärenz). Nach einem Puls kehrt die Magnetisierung der Kerne in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand entlang der  $z$ -Achse zurück (Spin-Relaxation).

Die Rückkehr der  $z$ -Komponente  $\mathbf{M}_z$  auf ihren Gleichgewichtswert  $\mathbf{M}_0$  heißt longitudinale Relaxation, die Rückkehr von  $\mathbf{M}_{xy}$  zu null wird transversale Relaxation genannt. Beide Prozesse sind Prozesse erster Ordnung und können durch die Relaxationszeiten  $T_1$  (2.54) bzw.  $T_2$  (2.55) beschrieben werden.

$$\frac{d\mathbf{M}_z}{dt} = -\frac{(\mathbf{M}_z - \mathbf{M}_0)}{T_1} \quad (2.54)$$

$$\frac{d\mathbf{M}_x}{dt} = -\frac{\mathbf{M}_x}{T_2} \quad \frac{d\mathbf{M}_y}{dt} = -\frac{\mathbf{M}_y}{T_2} \quad (2.55)$$

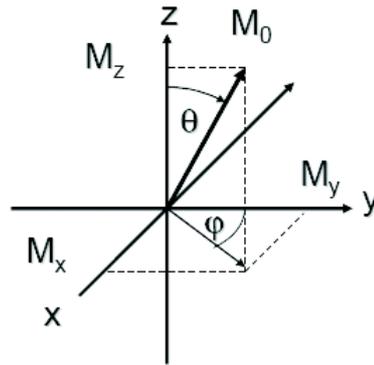


Abbildung 2.8: Veranschaulichung der Spin-Relaxation in einem rotierenden Koordinatensystem

In der  $T_2$ -Relaxation wird keine Energie der Kerne an die Umgebung transferiert, der Prozess ist entropiegetrieben. Da die treibende Kraft in diesem Fall der Spinaustausch zwischen benachbarten Kernen ist, wird die  $T_2$ -Relaxation auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet.

Die  $T_1$ -Relaxationszeit beinhaltet hingegen immer Energieverluste der Kerne an die Umgebung und heißt daher Spin-Gitter-Relaxation. Da  $\mathbf{M}_{xy} = 0$  werden kann bevor  $M_z$  seinen Gleichgewichtswert erreicht hat, aber  $\mathbf{M}_z$  nicht seinen Gleichgewichtswert erreichen kann, bevor  $\mathbf{M}_{xy} = 0$  ist, gilt stets  $T_1 \leq T_2$ .

Wenn die Komponente der Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene mit einer Zeitkonstante  $T_2$  abfällt, führt dies zu einer Verbreiterung der Spektrallinie, deren Halbwertsbreite durch

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (2.56)$$

gegeben ist. In der Praxis führen jedoch Inhomogenitäten des Magnetfeldes zu zusätzlich verbreiterten Resonanzlinien. Häufig ist dieser Anteil sogar dominant. Die Bestimmung von  $T_2$  erfordert jedoch, dass der Einfluss der Inhomogenitätsverbreiterung ausgeschaltet werden kann. Dafür wird die Spin-Echo-Methode (auch Hahn-Echo) verwendet. Diese beruht auf dem Prinzip, dass ein Magnetisierungspuls gebildet wird, sich ausbreitet, wieder reflektiert wird und dann wieder als Puls wahrgenommen wird. Zunächst wird ein  $90^\circ$ -Puls in  $x$ -Richtung eingestrahlt. Dieser dreht die Magnetisierung in die  $xy$ -Ebene. Wegen unterschiedlicher Larmor-Frequenzen laufen die Spins außer Phase. Nach einem Intervall  $\tau$  wird ein  $180^\circ$ -Puls in  $y$ -Richtung eingestrahlt. Dieser Puls rotiert die Magnetisierungsvektoren der Spins um  $180^\circ$ , so dass die langsameren an die Stelle der schnelleren gedreht werden und umgekehrt. Nach einem

weiteren Intervall  $\tau$  treffen sich alle Spins in  $y$ -Richtung (Refokussierung). Da dabei alle Spins in Phase sind, ist in der Empfängerspule ein Signal detektierbar, das Spin-Echo. Die Intensität der Echos ist jetzt unabhängig von allen lokalen Feldern, da diese auf Hin- und Rückweg ausgeglichen werden.

### Zusammenhang zur Polymerdynamik

NMR-Untersuchungen an Polymeren ergeben neben den Informationen über die chemische Verschiebung und damit die Struktur des Moleküls auch Informationen über die molekulare Beweglichkeit von Kettensegmenten, den Kristallisationsgrad teilkristalliner Polymere sowie Heterogenitäten im nm-Bereich. Die Wechselwirkungen der Spins werden durch den Hamilton-Operator beschrieben, der aus mehreren Komponenten besteht: der Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld ( $H_Z$ ), der Wechselwirkung mit dem eingestrahlteten RF-Feld ( $H_{RF}$ ), der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Spins ( $H_{DD}$ ), der chemischen Verschiebung ( $H_{CV}$ ) und der Quadrupolaren Kopplung ( $H_{QK}$ ).

$$H = H_Z + H_{RF} + H_{DD} + H_{CV} + H_{QK} \quad (2.57)$$

Mit zunehmender Bewegung mitteln sich anisotrope Wechselwirkungen - wie dipolare Kopplungen- heraus: Das Spektrum wird schmaler.

Für Polymere wird in den meisten Fällen die abfallende Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene beobachtet und daraus die  $T_2$ -Zeit bestimmt. Je schneller die Magnetisierung abfällt, um so unbeweglicher sind die beobachteten Kern-Spins und um so kleiner ist die daraus bestimmte  $T_2$ -Zeit. Die Beweglichkeit der Kern-Spins kann durch Vernetzung, Verhakungen und Interaktion mit Füllstoffen in Polymersystemen deutlich eingeschränkt werden. Die Beurteilung der  $T_2$ -Zeit stellt demzufolge eine gute Möglichkeit dar, um Informationen über die Vernetzungs- oder Verhakungsdichte zu erhalten und um die Intensität von Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen kernspezifisch beurteilen zu können.

## 2.5 Ladungstransport in Polymeren

Im Gegensatz zu ungefüllten oder mit nichtleitenden Füllstoffen gefüllten Polymersystemen können in leitenden rußgefüllten Kompositen mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie keine relaxationsdynamischen Vorgänge untersucht werden.

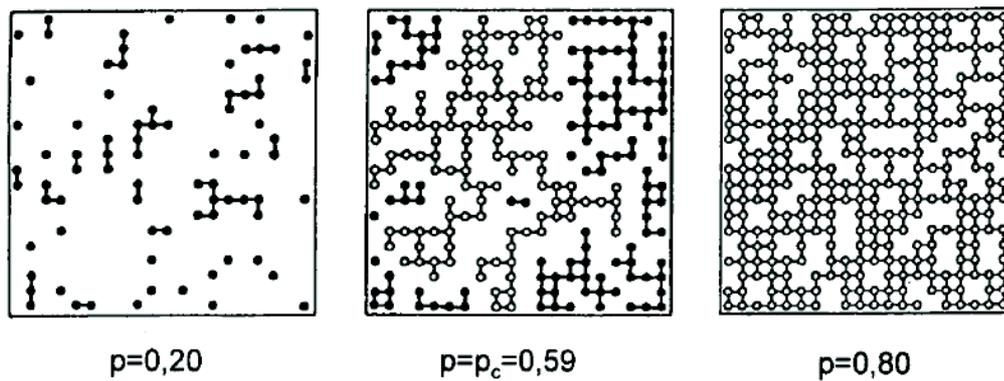


Abbildung 2.9: Quadratgitter, dessen Gitterpunkte mit drei verschiedenen Wahrscheinlichkeiten  $p$  mit leitenden Gitterpunkten besetzt sind; ausgefüllte Kreise stellen endliche Cluster dar, offene Kreise bilden den unendlichen Perkolationscluster [20]

Diese werden vollständig von der Bewegung der Ladungsträger auf dem entstehenden Rußnetzwerk verdeckt. Dies eröffnet damit jedoch die Möglichkeit zur Analyse der Füllstoff-Netzwerk-Struktur. Rußgefüllte Systeme können physikalisch mit Leiter-Nichtleiter-Systemen approximiert werden. Dabei stellt der Ruß den Leiter und die Polymermatrix den Nichtleiter oder auch das Dielektrikum dar. Phänomenologisch können die Leitungspfade eines solchen Systems als Widerstand bzw. Leitfähigkeit beschrieben werden und die innere Grenzfläche des Rußes zur Kautschukmatrix als die Kapazität eines Kondensators. Dieses RC-Glied ist durch eine Impedanz charakterisiert, die durch die dielektrischen Eigenschaften des Leiters und des Dielektrikums und durch die Kondensatorgeometrie bestimmt wird. Die Kondensatorgeometrie wird auf mikroskopischer Ebene durch die Phasenmorphologie und die Rußnetzwerk-Struktur gebildet. Durch Messung der Impedanz eines solchen Systems können Rückschlüsse auf die Phasenmorphologie und auf das Rußnetzwerk gezogen werden. Mit Hilfe der fraktalen Geometrie kann das Rußnetzwerk mathematisch beschrieben und Zusammenhänge zwischen Struktur und physikalischen Messgrößen abgeleitet werden.

### 2.5.1 Das Perkolationsmodell

Ruß ordnet sich innerhalb der Elastomermatrix zu einem Netzwerk an. Diese Netzwerke lassen sich als Perkolationsstrukturen von Rußaggregaten ansehen. Diese Rußaggregate bestehen aus kleineren Primäraggregaten oder Clustern, welche von einer ca. 1-2 nm dicken Schicht von "Bound Rubber" umgeben sind. Diese komplexen Strukturen lassen sich mit den Vorstellungen fraktaler Geometrien beschreiben. Zwei Modelle sind in diesem Zusammenhang zu unterscheiden, das RC-Modell, welches von

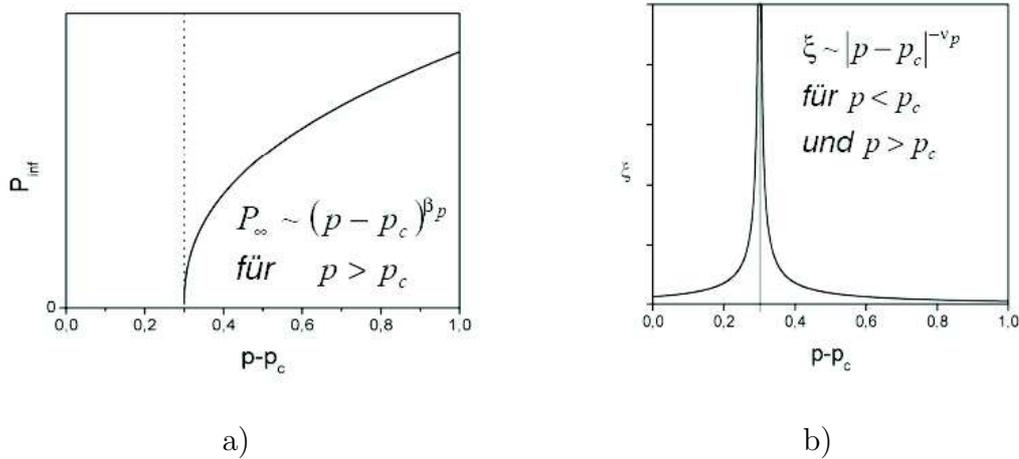


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des Verhaltens der charakteristischen Größen  $P_\infty$  (a) und  $\xi$  (b) in Abhängigkeit von der Besetzungszahl  $p$  des Gitters [20]

einer Perkolationsstruktur ausgeht, die aus zufällig angeordneten Kondensatoren und Widerständen besteht und das Diffusionsmodell, welches diffundierende Teilchen auf einer Perkolationsstruktur aus Leitern und Nichtleitern betrachtet.[60] Als ein einfaches Perkolationsmodell für ein ungeordnetes System aus Leitern und Nichtleitern existiert die Vorstellung eines Gitters, dessen Gitterpunkte mit der Wahrscheinlichkeit  $p$  leitfähig sind und mit der Wahrscheinlichkeit  $1 - p$  isolierend (Abbildung 2.9). Bei niedrigem  $p$  kommen die leitfähigen Gitterpunkte isoliert vor oder formen kleine voneinander getrennte Cluster. Bei hohem  $p$  hingegen sind die leitfähigen Gitterpunkte miteinander verbunden und bilden unendliche Leitungspfade durch die Probe. Zwischen diesen Extremen gibt es die kritische Konzentration  $p_c$ , bei welcher sich ein erster Leitungspfad ausbildet. Dieser Übergang wird als Perkolationsübergang bezeichnet. [60]-[62]

Der Perkolationsübergang ist durch die geometrischen Eigenschaften der Cluster nahe  $p_c$  charakterisiert. Dabei ist eine wichtige Größe  $P_\infty$ , die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Punkt des Gitters zu einem infiniten Cluster gehört. Für  $p < p_c$  existieren nur finite Cluster, d.h.  $P_\infty$  ist null. Für  $p > p_c$  steigt  $P_\infty$  mit einer Potenzfunktion an.

$$P_\infty = (p - p_c)^{\beta_p} \quad (2.58)$$

Die Korrelationslänge  $\xi$  beschreibt für  $p < p_c$  die Dimension des größten finiten Clusters bzw. für  $p > p_c$  die Maschengröße des infiniten Clusters. Dabei verhält sich die Korrelationslänge sowohl unterhalb als auch oberhalb der Perkolationschwelle nach einer Potenzfunktion.

$$\xi = |p - p_c|^{-\nu_p} \quad (2.59)$$

Die beiden charakteristischen Größen sind in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Exponenten  $\beta_p$  und  $\nu_p$  beschreiben das kritische Verhalten der mit einem Perkolationsübergang verbundenen typischen Größen und werden deshalb kritische Exponenten genannt. Sie sind universell und hängen lediglich von der Dimension  $d$  des Gitters ab.

### Fraktale Exponenten

Die kritischen Exponenten der Perkolationstheorie stehen in Zusammenhang mit der Selbstähnlichkeit der resultierenden Strukturen. Die Beschreibung der Selbstähnlichkeit erfolgt über die fraktale Dimension. Diese ist mit der "gewöhnlichen" Dimension vergleichbar, weicht jedoch von den ganzzahligen Werten ab. Es wird zum einen die fraktale Dimension der Massenverteilung  $d_f$  für das oben gezeigte Gitter, zum anderen die fraktale Dimension  $d_w$  des Weges eines auf dieser Struktur zufällig diffundierenden Teilchens (Diffusionskoeffizient) unterschieden.

Die Bewegung eines einzelnen Teilchens auf einem fraktalen Gitter wird typischerweise mit dem Modell des einfachen "Random-Walk" beschrieben. Bei diesem bewegt sich ein Teilchen in einer Zeiteinheit mit einem Schritt bestimmter Schrittlänge zu einem zufällig gewählten Nachbarplatz des  $d$ -dimensionalen Gitters. Sind die gewählten Schritte unkorreliert und bewegt sich das Teilchen ständig weiter, dann ist der mittlere quadratische Diffusionsradius  $\langle r^2(t) \rangle$ , die ein Random Walker in einer bestimmten Zeit zurücklegt, proportional zu dieser Zeit.

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t \quad (2.60)$$

für  $r > \xi$

In fraktalen Strukturen hingegen, wie dem Rußnetzwerk, ist das Gitter auf dem sich der Random Walker bewegt jedoch nicht mehr regelmäßig. Es existieren Schleifen, Löcher und Sackgassen, die dazu führen, dass die Geschwindigkeit des Teilchens verlangsamt wird. Der quadratische Diffusionsradius berechnet sich dann zu

$$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\frac{2}{d_w}} \quad (2.61)$$

für  $r < \xi$

Ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der fraktalen Struktur eines Rußnetzwerkes ist durch die Einstein-Gleichung (2.62) [60],[63] gegeben. Sie verknüpft die

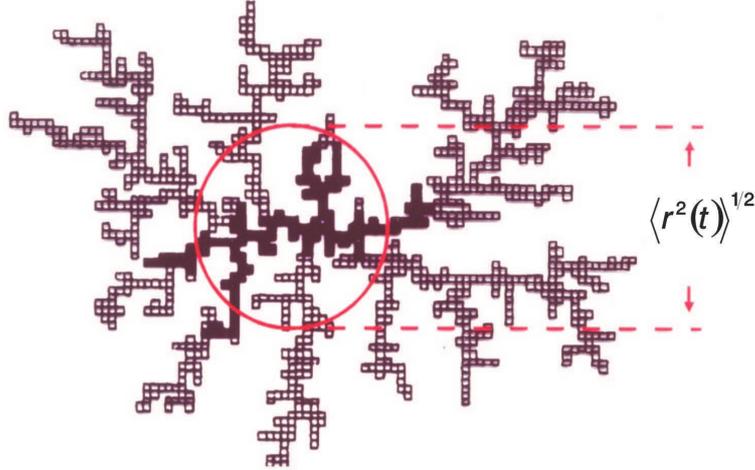


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Diffusion auf einem fraktalen Cluster. Die Region eines mittleren quadratischen Diffusionsradius ist eingezeichnet

Leitfähigkeit  $\sigma_L$  mit der Diffusionskonstanten  $D$  von Ladungsträgern.

$$\sigma_L = \frac{e^2 n}{k_B T} D \quad (2.62)$$

$e$  ist die Ladung des Elektrons und  $n$  ist deren Zahlendichte,  $k_B$  ist die Boltzmannkonstante,  $T$  entspricht der Temperatur. Die Diffusionskonstante  $D$  ist definiert als

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{t} \quad (2.63)$$

mit  $d$  als der euklidischen Dimension des einbettenden Raumes. Die Ladungsträgerdichte  $n$  skaliert im dreidimensionalen Raum mit der Perkolationswahrscheinlichkeit  $P_\infty$ . Diese ist im Rahmen der Perkolationsstheorie mit der Korrelationslänge  $\xi$  verbunden über

$$n \propto P_\infty(\xi) \propto \xi^{d_f - 3} \quad (2.64)$$

.

Durch Verknüpfung von Gleichung (2.61) mit (2.63) erhält man

$$D \propto t^{\frac{2}{d_w - 1}} \propto \xi^{2 - d_w} \quad (2.65)$$

Im Bezug auf dielektrische Messungen ist das Verhalten der Wechselstromleitfähigkeit sowie das Verhalten der dielektrischen Konstante in Perkolationsystemen von

Bedeutung. Bei dem RC-Modell werden die Verbindungen eines Gitters durch komplexe Widerstände ersetzt. Allerdings wurden nur Lösungen für den Grenzfall eines Netzwerks aus reinen ohmschen Widerständen und reinen Kapazitäten gefunden. Das Diffusionsmodell baut auf den Betrachtungen für den Random Walk auf und beschreibt letztendlich ein Widerstandsnetzwerk. Beide Modelle liefern im Rahmen der Perkolationstheorie eine äquivalente qualitative Beschreibung.

### RC-Modell

Für die kurze Beschreibung des RC-Modells werden die beiden Grenzfälle eines Netzwerks aus Leitern - mit einem endlichen Widerstand - und Isolatoren betrachtet. Die Konzentration  $p$  gibt die Konzentration der leitenden Elemente an. Unterschreitet  $p$  die kritische Konzentration  $p_c$ , so ist die Leitfähigkeit des gesamten Gitters null. Bei Konzentrationen  $p > p_c$  steigt die Leitfähigkeit in Form einer Potenzfunktion an.

$$\sigma(p) = \begin{cases} |p - p_c|^{\mu_p} & \text{für } p < p_c \\ 0 & \text{für } p > p_c \end{cases} \quad (2.66)$$

Diese Gleichung wird analog für den Füllstoffvolumenbruch an Ruß dargestellt.

$$\sigma(\Phi) = \begin{cases} \left(\frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c}\right)^{\mu_p} & \text{für } \Phi < \Phi_c \\ 0 & \text{für } \Phi > \Phi_c \end{cases} \quad (2.67)$$

Wie aus den Gleichungen 2.64, 2.65, 2.62 und 2.59 folgt, kann der Exponent  $\mu_p$  durch die bereits eingeführten fraktalen Exponenten beschrieben werden. [20]

$$\mu_p = \nu_p(d_w - d_f + 1) \quad (2.68)$$

### Das Diffusionsmodell

Im Diffusionsmodell wird ein isotropes System mit nicht miteinander wechselwirkenden Teilchen betrachtet, die sich auf einem Perkulationsgitter bewegen. Zunächst wird das Verhalten der diffundierenden Ladungsteilchen innerhalb der Zeit  $t = 1/\omega$  beschrieben,  $\omega$  ist hier die Frequenz der Wechselspannung.

Dazu wird die Korrelationszeit  $t_\xi$  eingeführt, die benötigt wird, um einen Cluster der Korrelationslänge  $\xi$  zu durchwandern. Sie wächst für Konzentrationen  $p < p_c$  mit

$$t_\xi \propto \xi^{d_w} \propto |p - p_c|^{-\nu_p d_w} \quad (2.69)$$

um für Konzentrationen  $p > p_c$  wieder kleiner zu werden. Beobachtet man die mittlere quadratische Entfernung, die ein Random Walker in einem solchen System zurücklegt, so wird diese für Zeiten  $t > t_\xi$  durch die Diffusionskonstante  $D$  beschrieben. Ist die Zeitskala, in der man die Bewegung untersucht, hingegen viel kleiner als  $t_\xi$ , so wird sein zeitliches Verhalten fraktal. Formal lässt sich das wie folgt beschreiben:

$$\langle r^2(t) \rangle \propto \begin{cases} t^{\frac{2}{d_w}} & \text{für } t \ll t_\xi \\ Dt & \text{für } t \gg t_\xi \end{cases} \quad (2.70)$$

Die Überlegungen zur Abhängigkeit des Gleichstromes vom Füllgrad verlaufen analog zum Modell des äquivalenten Schaltkreises, bei dem anstelle der möglichen Leitungspfade für den Random Walk Widerstände betrachtet werden. Für die Abhängigkeit vom Füllgrad gilt demzufolge ebenfalls Gleichung (2.67).

### 2.5.2 Lücken- bzw. Tunnelprozesse

In rußgefüllten Elastomeren berühren sich die Rußaggregate nicht direkt, sondern sind von einer dünnen Polymerschicht von 1-10 nm Dicke umgeben, die durch den "Bound Rubber" verursacht wird. Um von einem Partikel zum anderen zu gelangen muss ein Elektron folglich eine Potentialbarriere überwinden. Die ersten Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Simmons [64] durchgeführt. Weiterführende Analysen zum frequenzabhängigen Ladungstransport in rußgefüllten Polymersystemen existieren von Sichel et al. [65] und Sheng et al. [66]. Dabei wurde festgestellt, dass die DC-Leitfähigkeit unterhalb von 100 K durch das Tunneln von Elektronen über nanoskopisch kleine Lücken zwischen Rußaggregaten dominiert wird. Die Rolle des Elektronen-Tunneling wurde weiterhin ausführlich von Medalia [67], Kawamoto [68] und Ouyang [69] diskutiert.

Bei dem Vorgang des Tunnelns besitzt ein Teilchen eine gewisse Wahrscheinlichkeit eine Barriere endlicher Breite und Höhe zu durchdringen. Auf Basis des Welle-Teilchen-Dualismus kann das Teilchen als Welle mit einer Amplitude dargestellt werden, welche in die Barriere eindringt. Dort nimmt jedoch die Amplitude exponentiell ab, weshalb nur sehr dünne Barrieren durchtunnelt werden können. Ist die Amplitude am Ende der Barriere noch nicht null, kann das Teilchen sich mit seiner ursprünglichen Amplitude weiterbewegen.

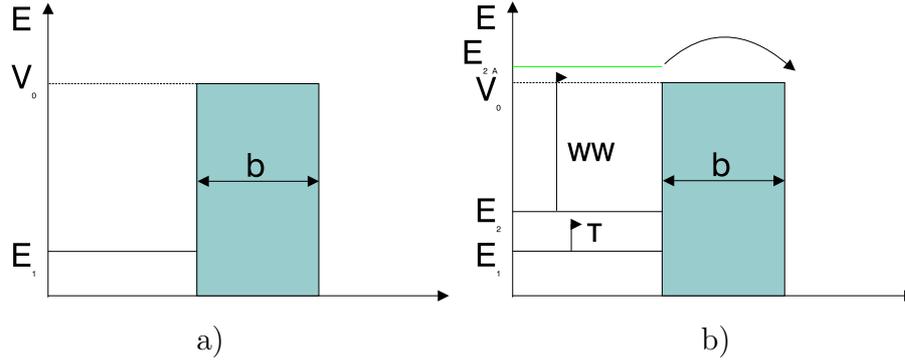


Abbildung 2.12: Überwindung der Potentialbarriere durch a) quantenmechanisches Tunneln, b) thermisch angeregtes Hüpfen (Hopping)

Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $P$  für ein Teilchen eine Barriere zu durchtunneln wird als Penetrabilität bezeichnet und kann über

$$P = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \cdot \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m_e[\bar{V}(x) - E_x]}\right\} \text{ mit } E_x = \frac{m_e}{2} \bar{V}_x^2 \quad (2.71)$$

mit  $\hbar$  der reduzierten Planck-Konstante,  $m_e$  der Elektronenmasse und  $e$  der Ladung eines Elektrons, berechnet werden. Einfluss haben demzufolge die Potentialhöhe  $\bar{V}(x)$ , die Elektronenenergie  $E_x$  und die Barrierenbreite  $b$ . Für eine rechteckige Potentialbarriere der Höhe  $\bar{V}_0$  ergibt sich damit eine Transmissionswahrscheinlichkeit von

$$P = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \cdot \int_0^b dx \sqrt{2m_e[\bar{V}(x) - E]}\right\} = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \cdot b \sqrt{2m_e[\bar{V}(x) - E]}\right\} \quad (2.72)$$

Die aus dem Tunnelstrom resultierende ohmsche Leitfähigkeit  $\sigma_{Tunnel}$  errechnet sich für kleine Spannungen  $U \ll \bar{V}_0/e$  aus der Transmissionswahrscheinlichkeit durch Integration über  $E_x$  unter Annahme einer Fermi-Dirac-Verteilung. [64]

$$\sigma_{Tunnel} = \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \cdot b \sqrt{2m_e \bar{V}_0}\right\} \quad (2.73)$$

$$\sigma_{Tunnel} = \frac{3e^2 \sqrt{2m_e \bar{V}_0}}{8\pi^2 \hbar^2 b} \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \cdot b \sqrt{2m_e \bar{V}_0}\right\} \quad (2.74)$$

Diese Lösung wurde zuerst von Sommerfeld und Bethe angegeben.

Ein zweiter wesentlicher Ladungstransport im Rußnetzwerk kann bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur beobachtet werden. Dieser Mechanismus wird als thermisch angeregtes Hüpfen („Hopping“) bezeichnet. Hierbei besitzt ein Elektron eine

kinetische Energie  $E_{kin} = E_1$  (Abbildung 2.12b). Durch eine Erhöhung der Temperatur wird auch die kinetische Energie des Elektrons erhöht ( $E_{kin} = E_2$ ), doch liegt seine kinetische Energie immer noch unter der der Potentialschwelle. Durch Kollisionen der Elektronen untereinander können jedoch einzelne Ladungsträger auf ein höheres Niveau gehoben werden ( $E_{kin} = E_{2A}$ ) und können nun die Potentialschwelle überwinden. Daraus resultiert eine sogenannte Hopping-Leitfähigkeit.

# Kapitel 3

## Elastomere und Elastomerkomposite

### 3.1 Kautschuke

Kautschuke sind definiert als Polymere mit einer Glasübergangstemperatur  $T_g$  oberhalb von  $0^\circ\text{C}$ . [70] Die Einteilung der Kautschuke erfolgt nach ihrer Herstellung in Natur- und Synthetikautschuke, weiterhin nach ihrer Anwendung in Allzweck- und Spezialkautschuke, sowie nach ihrer chemischen Struktur nach DIN ISO 1629 in Kautschuke mit Doppelbindungen in der Hauptkette (R), gesättigten Hauptketten (M) bzw. Stickstoff- (N), Sauerstoff- (O) und Siloxan-Gruppen (Q) in der Hauptkette. Die Einteilung der hier angewendeten Kautschuke ist in der folgenden Tabelle 3.1 zusammengefasst, bevor anschließend die einzelnen Kautschuke konkreter beschrieben werden.

Tabelle 3.1: Einteilung der verwendeten Kautschuke in verschiedenen Klassifizierungen

	Struktur	Anwendung	Herstellung
NR	ungesättigte Hauptkette (R-Gruppe)	Allzweck-Kautschuk	Natur
SBR	ungesättigte Hauptkette (R-Gruppe)	Allzweck-Kautschuk	synthetisch
NBR	ungesättigte Hauptkette (R-Gruppe)	Spezial-Kautschuk	synthetisch

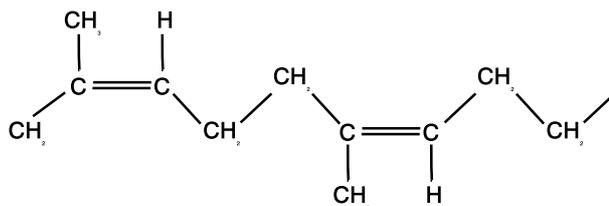


Abbildung 3.1: Darstellung der Struktur von Natur-Kautschuk

### 3.1.1 Naturkautschuk

Die wichtigsten Produzenten von Naturkautschuk sind heute Thailand, Indonesien, Vietnam und Malaysia. [1] Der Kautschuk wird aus den sogenannten milchsaftführenden Pflanzen gewonnen, in welchen das Polyisopren in wässriger Dispersion (Latex) entweder in Kapillarröhren oder eingelagert in einzelnen Zellen vorliegt. [1] Der wichtigste Vertreter dieser Pflanzen ist die *Helvea brasiliensis*, welche sehr ertragreich ist und einen sehr reinen Kautschuk liefert. Der größte Teil des im Handel erhältlichen Naturkautschuks wird durch direkte Koagulation aus frischem Latex erzeugt. Bei dem für die Arbeit verwendeten Naturkautschuk SVR CV 50 handelt es sich um einen Vietnamesischen Kautschuk (SVR = Standard Vietnamese Rubber). Zur Erkennbarkeit der Herkunft entspricht in den Produktbezeichnungen jeweils der mittlere Buchstabe dem Anfangsbuchstaben des jeweiligen Erzeugerlandes. Die Abkürzung CV steht für „constant viscosity“. Diese viskositätsstabilisierten Kautschuke werden durch Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid oder Hydroxylaminsulfat zum Latex erhalten. Hydroxylamin blockiert dabei die in der Kette befindlichen Carbonylgruppen und verhindert so unerwünschte Kondensationsreaktionen. [1] Dadurch kann in diesen Kautschuken die Viskosität auf einen konstanten Wert eingestellt werden, hier 50 Mooney-Einheiten (ML, 1+4, 100°C).

Die Eigenschaften des Naturkautschuks sind abhängig vom Alter der Latex-Bäume, der Jahreszeit und der Herstellungsmethode. Die Herstellungsmethode beeinflusst beispielsweise den Anteil an Nicht-Kautschuk-Bestandteilen, die Molmasse und den Gelgehalt. Naturkautschuk enthält zusätzlich etwa 100 verschiedene Substanzen, wie z.B. Lipide, Proteine, Fettsäuren und Harze. Diese können die Verarbeitbarkeit, aber auch die Vernetzung in hohem Maße beeinflussen. Strukturell besteht Naturkautschuk nahezu ausschließlich aus cis-1,4-Polyisopren-Einheiten (Abbildung 3.1). Die Beweglichkeit der Kette wird durch Methylgruppen am  $C_2$ -Atom behindert. Die Glasumwandlungstemperatur liegt zwischen -60°C und -73°C. [1] Wegen des stereoregulären Aufbaus ist in NR Kristallisation möglich. Diese ist im ungedehnten Zustand oberhalb von 0°C stark gehindert, im gedehnten Zustand tritt jedoch durch die Ausrichtung der Ketten während der Deformation Dehnungskristallisation auf. Diese hat

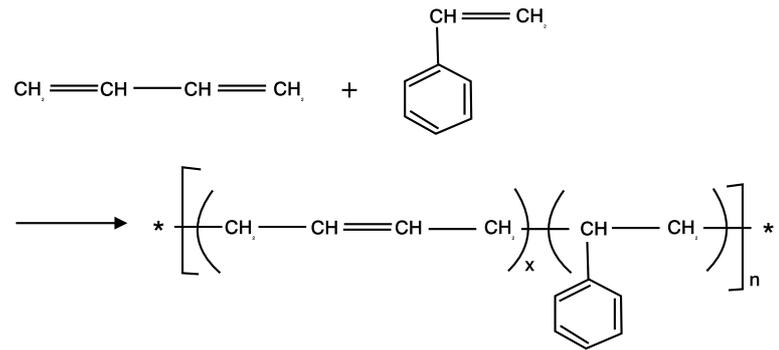


Abbildung 3.2: Struktur von SBR bestehend aus Styrol und Butadien

einen selbstverstärkenden Effekt, so dass Naturkautschuk auch ohne Füllstoffe eine hohe Reißfestigkeit besitzt. Naturkautschuk hat eine hohe Elastizität, daraus resultieren geringe bleibende Verformung, geringes Fließen, niedrige Hysterese und geringe Wärmeentwicklung. Problematisch ist im Fall von NR das Abbauverhalten mittels mechanischem und thermisch oxidativem Abbau, bei welchem unter Sauerstoffzufuhr Ketten gebrochen werden. Der Abbau ist zwischen 90°C und 110°C am geringsten.

### 3.1.2 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Styrol-Butadien-Kautschuk kann als synthetischer Kautschuk durch radikalische Emulsionspolymerisation (E-SBR, Emulsion-SBR) oder durch anionische Lösungspolymerisation (S-SBR, Solution-SBR) aus den Monomeren Styrol und Butadien hergestellt werden (Abbildung 3.2). Bei der radikalischen Polymerisation von Styrol und Butadien sind die Monomereinheiten statistisch angeordnet. Bei der anionischen Polymerisation entstehen je nach Polarität des Lösungsmittels statistische Copolymere, Sequenzpolymere und Blockcopolymere. Der im Rahmen der Arbeit verwendete Kautschuk ist ein S-SBR, der durch anionische Lösungspolymerisation hergestellt wurde. Es handelt sich hierbei um einen kommerziell erhältlichen VSL 2525-0. Die ersten beiden Ziffern geben dabei den Vinyl-Gehalt, die darauf folgenden zwei Ziffern den Styrol-Gehalt in Prozent an. Die letzte Ziffer 0 zeigt, dass es sich nicht um einen ölverstreckten Kautschuk handelt. Aufgrund des preiswerten Rohstoffs und des günstigen Herstellungsverfahrens ist Styrol-Butadien-Kautschuk einer der preiswertesten Kautschuke.

Die Glasumwandlungstemperatur ist stark von der Mikrostruktur des Kautschuks, d.h. dem Anteil an Vinyl- und Styrol-Einheiten abhängig. Je höher der Vinylanteil, umso höher ist die Glasumwandlungstemperatur. Der Glasübergangspunkt kann dabei zwischen -65°C und -15°C variiert werden. SBR hat unverstärkt mäßige mechanische Eigenschaften, weshalb der Einsatz von Füllstoffen notwendig ist. Eingesetzt

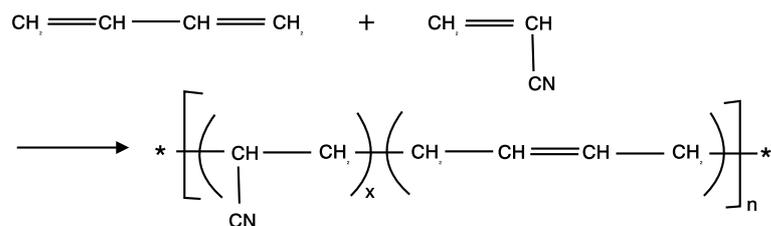


Abbildung 3.3: Struktur von NBR bestehend aus Acrylnitril und Butadien

werden hochaktive Ruße, Kieselsäuren und Silikate. Im Vergleich zu NR hat SBR ein niedrigeres Festigkeitsniveau, und schlechtere dynamische Eigenschaften bezüglich Wärmeentwicklung, Risswachstum und Dämpfung. SBR ist jedoch deutlich hitze- und alterungsbeständiger als Naturkautschuk.

### 3.1.3 Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR)

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk ist ein Copolymerisat aus Acrylnitril (ACN) und Butadien. (Abbildung 3.3) Die Herstellung erfolgt über radikalische Copolymerisation. Acrylnitril ist mit Butadien in jedem Verhältnis copolymerisierbar, in der Praxis sind Acryl-Nitril-Anteile zwischen 18% und 48% üblich. Die Copolymerisationsparameter von Acrylnitril und Butadien sind sehr unterschiedlich, daher weicht die Polymerzusammensetzung von der Monomierzusammensetzung ab. Eine einheitliche Polymerzusammensetzung wird nur durch kontinuierliche Dosierung eines Monomers erhalten. Die Molmasse wird mit Reglern, z.B. Alkylmerkaptanen, eingestellt. Das Copolymer weist im Butadienblock cis- und trans-1,4-Einheiten sowie Vinylseinheiten auf. Für ein Copolymer mit 36% Acrylnitrilanteil beträgt der cis-1,4-Anteil 12,4 %, der trans-1,4-Anteil 77,6% und der 1,2-Anteil etwa 10%. [1] In dieser Arbeit wird Perbunan 3470 N eingesetzt. Hierbei stehen die ersten beiden Ziffern für einen Acrylnitrilanteil von 34%, die folgenden beiden Ziffern geben die ungefähre Mooney-Viskosität an.

Die Eigenschaften und das Verarbeitungsverhalten von NBR hängen stark von der Acrylnitril-Konzentration ab. Mit steigendem Acrylnitrilgehalt steigt die Glasübergangstemperatur und die Polarität, was in hohem Maß die von der Glasübergangstemperatur abhängigen viskoelastischen Eigenschaften beeinflusst. NBR ist ein amorpher Kautschuk, der keine Kristallisation zeigt. Zur Erzielung optimaler Eigenschaften ist der Einsatz von Füllstoffen notwendig. Wie bei SBR werden Ruße und Kieselsäuren eingesetzt. NBR ist besser wärmebeständig als NR und SBR. Im Vergleich zu anderen Dien-Kautschuken hat NBR eine sehr geringe Gasdurchlässigkeit, welche mit steigendem ACN-Gehalt abnimmt. Aufgrund des polaren Acrylnitril-Anteils ist NBR

beständig gegenüber unpolaren und schwachpolaren Kohlenwasserstoffen und Fetten. Die Acrylnitrilgruppe verursacht jedoch eine schlechtere Witterungs- und Ozonbeständigkeit. In den mechanischen Eigenschaften ist NBR schlechter als NR jedoch besser als SBR.

## 3.2 Vulkanisation

Der Begriff "Vulkanisation" bezeichnet das Verfahren der Herstellung von Elastomeren aus Kautschuk durch weitmaschige chemische Vernetzung. Dabei kann die Bildung kovalenter Brücken zwischen benachbarten Kautschukketten durch verschiedene chemische Reaktionen erfolgen, wobei der Schwefelvernetzung die größte Bedeutung zukommt. Voraussetzung für die Durchführung der Schwefelvernetzung ist das Vorhandensein von Doppelbindungen in der Haupt- oder der Seitenkette. Üblicherweise wird hierfür elementarer Schwefel verwendet, welcher in Form von  $S_8$ -Ringen vorliegt. Die Dissoziationsenergie des Schwefelrings ist mit 226 kJ/mol sehr hoch und führt daher zu einer unerwünschten Reaktionsträgheit der Schwefelvernetzung. [1] Die Öffnung des Rings lässt sich durch Beschleuniger aktivieren, in den meisten Fällen sind dies organische Stickstoff-Verbindungen, welche sich von Anilin, Harnstoff oder Thioharnstoff ableiten. Zusätzlich werden als Aktivatoren Zinkoxid und Stearinsäure eingesetzt, welche zusammen mit dem Schwefel und dem Beschleuniger einen Schwefelübertragungskomplex bilden. Dieser reagiert mit den Kautschukketten und bildet Netzstellen, welche monosulfidisch, disulfidisch oder polysulfidisch sein können, wie in Abbildung 3.4 dargestellt. Der genaue Mechanismus der Schwefelvernetzungsreaktion ist dabei auch aktuell nicht vollständig geklärt. Die resultierenden Elastomereigenschaften werden durch die Vernetzungsdichte und die chemische Struktur der Vernetzungsstellen bestimmt. Hier spielt vor allem die Art des Beschleunigers und das Mengenverhältnis von Schwefel zu Beschleuniger eine Rolle. Konventionelle Schwefel-Beschleuniger-Systeme haben einen Schwefelanteil von 2 - 3.5 phr und einen Beschleunigeranteil von 0.5 - 1 phr. Das konventionelle System stellt aufgrund der geringen Beschleunigermenge das preiswerteste Vulkanisationssystem dar. Für effiziente Systeme werden hohe Beschleunigermengen (2.5 - 6 phr) und niedrige Schwefelmengen (0.3 - 1 phr) eingesetzt. Dies führt hauptsächlich zu monosulfidischen Netzstellen und damit zu höherer thermischer Beständigkeit. Diese Systeme sind jedoch auch am teuersten. Zwischen effizienten und konventionellen Vulkanisationsystemen gibt es semi-effiziente Systeme mit Schwefelmengen zwischen 1.5 und 2 phr und Beschleunigermengen von 1 - 2.5 phr. Diese stellen einen sehr guten Kompromiss zwischen Kosten und Eigenschaften dar und wurden daher im Rahmen der Arbeit ausschließlich eingesetzt. Die verschiedenen Beschleuniger unterscheiden sich hauptsächlich in ihrer Reaktionsgeschwindigkeit

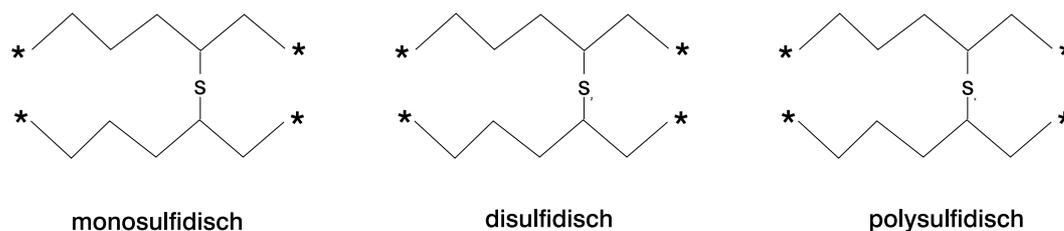


Abbildung 3.4: Darstellung von monosulfidischen, disulfidischen und polysulfidischen Schwefelbrücken

aber auch in der Verarbeitungssicherheit. Weiterhin können die resultierenden Vulkanisate in ihrer Alterungsbeständigkeit und den dynamischen und mechanischen Eigenschaften voneinander abweichen. Als Hauptgruppen unterscheidet man Xantogenat-Beschleuniger, Dithiocarbamat-Beschleuniger, Thiuram-Beschleuniger, Benzthiazol-Beschleuniger und Benzthiazolsulfenamid-Beschleuniger. Weiterhin werden Systeme auf Guanidin-, Thioharnstoff- und Dithiophosphat-Basis eingesetzt. In dieser Arbeit wurde in den meisten Fällen CBS (N-Cyclohexylbenzthiazol-2-sulfenamid) aus der Reihe der Benzthiazolsulfenamid-Beschleuniger eingesetzt, teilweise in Kombination mit DPG (Diphenylguanidin) als Guanidin-Beschleuniger. CBS wird hauptsächlich in Dien-Kautschuken eingesetzt und war daher hier das Mittel der Wahl. DPG ist ein typischer Zweit-Beschleuniger für Dien-Systeme und spielt vor allem in kieselsäuregefüllten Systemen eine große Rolle. Als basischer Stoff reagiert er mit den Silanolgruppen und bewirkt eine Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung.[1]

### 3.3 Additive

Neben den Füllstoffen und den bereits behandelten Vernetzungschemikalien sind Weichmacher und Alterungsschutzmittel die wichtigsten Additive. Unter Weichmachern werden dabei niederviskose Substanzen verstanden, welche im Kautschuk gut löslich sind. Durch ihre Wechselwirkung mit dem Kautschuk erhöhen sie die Kettenbeweglichkeit und erniedrigen damit die Viskosität und die Glasstemperatur. In Vulkanisaten nehmen Härte und Spannung ab. Als Weichmacher werden hauptsächlich Mineralöle oder synthetische Weichmacher eingesetzt. Die Mineralölweichmacher können dabei in paraffinische, naphthenische und aromatische Weichmacher eingeteilt werden. Die Zusammensetzung der Mineralöle hat großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit dem Kautschuk und damit auf das Verarbeitungsverhalten und die resultierenden Eigenschaften des Vulkanisats. Für unpolare Kautschuke werden normalerweise paraffinische Weichmacher verwendet, schwach polare Kautschuke vertragen sich gut mit naphthenischen Mineralölen. In polaren Kautschuke werden aromatische Mineralöle

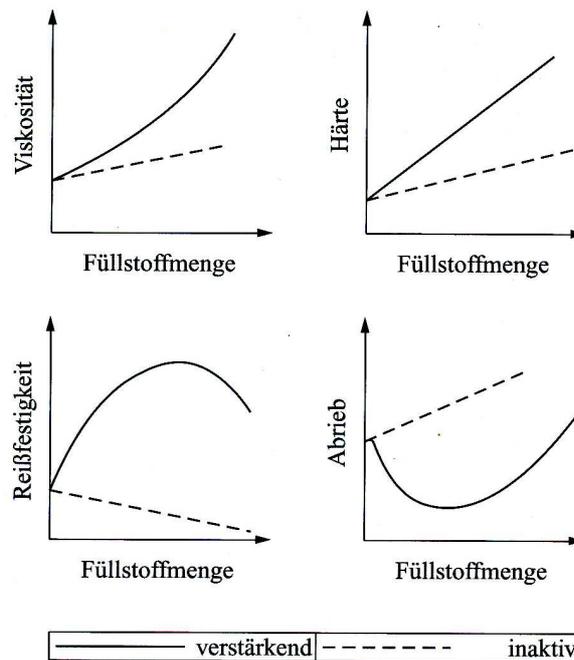


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Wirkung aktiver und inaktiver Füllstoffe auf ausgewählte Eigenschaften (aus [1])

oder synthetische Weichmacher eingesetzt. [1]

Der Abbau von Polymeren erfolgt hauptsächlich durch Einwirkung von Energie in Form von Wärme oder Licht und durch oxidative Vorgänge durch Ozon oder Sauerstoff. Hierbei sind Dien-Kautschuke aufgrund der Doppelbindungen sehr anfällig gegenüber Alterungsprozessen. Maßnahmen sind zum einen die Verhinderung der Startreaktion durch präventive Stabilisatoren oder die Unterbrechung der Kettenreaktion durch Antioxidantien. Als Antioxidantien geben p-Phenylendiamine, wie z.B. das eingesetzte IPPD (N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen-diamin) einen umfassenden Schutz. Nachteilig ist jedoch die starke Neigung zur Verfärbung der Produkte. [1]

### 3.4 Verstärkung durch Füllstoffe

Verstärkende Füllstoffe werden im Allgemeinen als aktive Füllstoffe bezeichnet und zeichnen sich durch Partikeldurchmesser zwischen 10 und 100 nm aus. Durch ihre Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix verändern aktive Füllstoffe die viskoleastischen Eigenschaften des Elastomersystems, erhöhen die Härte und die Viskosität und verbessern Bruchverhalten und Abrieb. Im Gegensatz dazu werden inaktive Füllstoffe mit Partikeldurchmessern zwischen 500 und 1000 nm zur Verdünnung der Matrix

eingesetzt. Unter dem Begriff Verstärkung versteht man alle Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen welche die mechanischen und dynamischen Eigenschaften eines Elastomersystems verändern. Der Begriff "Verstärkung" wurde 1920 von Wiegand [71] eingeführt. Das Kriterium zur Beurteilung der Verstärkungswirkung war in diesem Zusammenhang die Bruchenergie, das Integral unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Bei verstärkenden Füllstoffen stellte Wiegand dabei eine Zunahme der Bruchenergie bis zu einem Maximum fest und erkannte auch, dass die Verstärkungswirkung von Füllstoffen auf deren Geometrie, deren Partikelgröße und deren Oberfläche beruht. [72] In Abbildung 3.5 ist schematisch die Veränderung bestimmter Elastomereigenschaften bei Zugabe von aktiven bzw. inaktiven Füllstoffen dargestellt. So nehmen Viskosität, Härte und Abrieb mit zunehmender Menge an inaktivem Füllstoff linear zu, während die Reißfestigkeit linear abnimmt. Im Gegensatz dazu, nimmt die Viskosität mit verstärkenden Füllstoffen fast exponentiell zu und die Härte steigt deutlich stärker an als mit inaktiven Füllstoffen. Die Reißfestigkeit und der Abrieb besitzen bei einer bestimmten Füllstoffkonzentration ein Optimum. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren wird bereits bei Zugabe geringer Füllstoffmengen verändert. Die Steifigkeit und die Hysterese des Systems wächst, weiterhin treten Spannungserweichungseffekte auf. Das heißt, bei wiederholter Verformung des Elastomers wird für einen zweiten Zyklus eine geringere Kraft benötigt, als für den ersten Zyklus. Dies wird auch als Mullins-Effekt bezeichnet. Dieser Effekt ist von der Verformungsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängig und wird mit dem Zusammenbrechen des Füllstoff-Netzwerks oder dem Abgleiten von Kautschuksegmenten von der Füllstoff-Oberfläche begründet. Im Folgenden werden die beiden am häufigsten eingesetzten aktiven Füllstoffe, Ruß und Kieselsäure, kurz vorgestellt.

### 3.4.1 Ruß

Der in Elastomeren eingesetzte Ruß besteht zu 90-99% aus Kohlenstoff, die restlichen Anteile setzen sich hauptsächlich aus den Elementen Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff zusammen. Der moderne Industrieruß wird mittels des Furnace-Verfahrens hergestellt. Die daraus resultierenden sphärischen Primärpartikel variieren in ihrer Größe zwischen 20 und 500 nm. Wie transmissionselektronische Untersuchungen (TEM) [73] zeigten, existieren primäre Rußpartikel nicht als separate Teilchen, sondern bilden zusammengesintert Primäraggregate aus. Diese stellen die kleinste im Kautschuk dispergierbare Einheit dar.

Tabelle 3.2: Klassifizierung der Ruße nach ASTM D 1765 und ASTM D 2516 [74]

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	-

Zur Klassifizierung der verschiedenen Rußtypen nach ASTM D 1765 und ASTM D 2516 verwendet man hauptsächlich die Primärpartikelgröße und die Primäraggregatstruktur (Tabelle 3.2) Dabei steht in der Bezeichnung N326 N für eine normale Vulkanisationsrate, d.h. der Ruß beeinflusst das Vulkanisationsverhalten nicht. 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. Der mittlere Partikeldurchmesser unterschiedlicher Ruße kann je nach Herstellungsverfahren zwischen 20 - 500 nm variieren, dabei hängt die spezifische Oberfläche des Materials direkt mit der mittleren Partikelgröße zusammen. Die Struktur des Primäraggregates hingegen wird von der Anordnung der Primärpartikel im Aggregat bestimmt. Je weiter verzweigt die Primärpartikel angeordnet sind, umso höher ist die zugehörige Struktur. Die durch Flokkulation gebildeten Sekundäraggregate (Agglomerate) werden im Unterschied zu

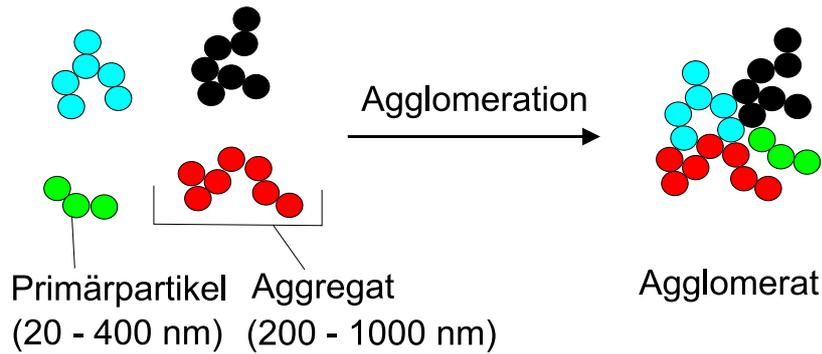


Abbildung 3.6: Darstellung des strukturellen Aufbaus von Rußagglomeraten bestehend aus Aggregaten und Primärpartikeln

den Primäraggregaten nur über Van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten, und können bei mechanischer Belastung zerstört werden werden. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt einerseits über die Transmissionselektronenmikroskopie und zum anderen über verschiedene Adsorptionsmethoden. Als Adsorbentien kommen dabei Stickstoff, Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Jod zum Einsatz [74]. Mit Hilfe von Stickstoff wird die Oberfläche nach der Adsorptionsmethode von Brunauer, Emmet und Teller (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 [75],[76]. Diese wird direkt durch Elektronenmikroskopie oder indirekt durch die Bestimmung des Leervolumens z.B. anhand der Adsorption von Öl oder Dibutylphthalat (DBP) ermittelt. Die dabei ermittelte sogenannte DBP-Zahl steht in direktem Zusammenhang mit der Struktur der Ruß-Aggregate. Je höher die DBP-Zahl, desto mehr DBP wird in Zwischenräume der Aggregate eingelagert, d.h. umso größer ist demzufolge das Leervolumen.

### 3.4.2 Kieselsäure

Gefällte Kieselsäuren wurden erstmals im Jahr 1951 verwendet. Vorher wurden nahezu ausnahmslos pyrogene Kieselsäuren eingesetzt. Da die Eigenschaften der resultierenden Vulkanisate mit gefällten Kieselsäuren an die Eigenschaften der pyrogenen Kieselsäuren heranreichten bzw. diese sogar übertrafen, werden die gefällten Kieselsäuren heute überwiegend eingesetzt [77].

Die Herstellung der gefällten Kieselsäuren erfolgt aus den Ausgangsmaterialien Alkalisilikatlösungen, vorzugsweise Natronwasserglas, und konzentrierten Säuren, z.B. Schwefelsäure. [78] Als Nebenprodukte entstehen Natriumsulfat und Wasser. Im Ge-

gensatz dazu, werden pyrogene Kieselsäuren nach dem Flammverfahren hergestellt. Hierbei werden die erhaltenen Kieselsäuren bei hohen Temperaturen gesintert und formen perlartige Siliziumdioxidpartikel.

Die Primärpartikel des entstehenden amorphen Siliciumdioxid mit Durchmessern von 5 - 50 nm liegen anfangs einzeln vor. Während des Partikelwachstumsprozesses treffen diese jedoch aufeinander und werden durch feste Bindungen miteinander zu Aggregaten verschmolzen. Die Größe eines Aggregates wird dann durch die Anzahl und die Größe der im Aggregat enthaltenen Primärpartikel bestimmt. Typische Durchmesser liegen zwischen 10 und 60 nm. Die Aggregate selbst können sich hauptsächlich durch Wasserstoff-Brückenbindungen zu Agglomeraten zusammenschließen. Da die Bindung zwischen den Aggregaten jedoch relativ schwach ist, können diese während des Mischprozesses durch die eingebrachten Scherkräfte wieder aufgebrochen werden. Die kleinste dispergierbare Einheit stellt hier demzufolge analog zu Ruß das Primäraggregat dar. Bei der Charakterisierung der Kieselsäuren wird die Oberfläche über BET- oder CTAB-Adsorption bestimmt. Die spezifischen Oberflächen variieren dabei von 25 bis 800 m<sup>2</sup>/g . Zusätzlich ist die Quecksilber-Porosimetrie eine gute Methode um die Porengröße und die Porengrößenverteilung durch Einpressen von Quecksilber zu bestimmen. Die Bestimmung der Oberflächenaktivität hängt bei Kieselsäuren in hohem Maß mit der Anzahl bzw. der Dichte an Silanolgruppen auf der Oberfläche zusammen. Die Silanolgruppendichte von Fällungskieselsäuren liegt dabei bei 5 bis 6 Silanolgruppen pro nm<sup>2</sup> [79]. Die Analyse dieser Silanolgruppendichte ist jedoch bisher nicht standardisiert, da es Silanolgruppen verschiedenener Aktivität auf der Oberfläche gibt, wie in Abbildung 3.7 dargestellt. Man unterscheidet freie Silanolgruppen, vicinale oder verbrückte Silanolgruppen, geminale Silanolgruppen und Siloxangruppen. Weiterhin wird durch die Hydrophilie der Kieselsäure ständig Wasser an die Oberfläche gebunden, welches ebenfalls die Charakterisierung erschwert. Eine aktuell weit verbreitete Bestimmungsmethode ist die Bestimmung nach Sears [78], hierbei wird eine Kieselsäuresuspension mit Natronlauge definierter Konzentration gegen den Neutralpunkt titriert, die Angabe erfolgt dann in x ml Natronlauge/ y g Silica.

### Silanisierung

Die Anwendung der Kieselsäure als Füllstoff war zunächst auf wenige Anwendungen beschränkt. Einerseits erschwerte die polare Oberfläche und die hohe Aggregationsneigung der Kieselsäure eine optimale Dispersion in einer Polymermatrix, andererseits war ebenfalls durch die polare Oberfläche keine intensive Wechselwirkung mit einer eher unpolaren Polymermatrix zu erreichen. Dies konnte erst durch die Entwick-

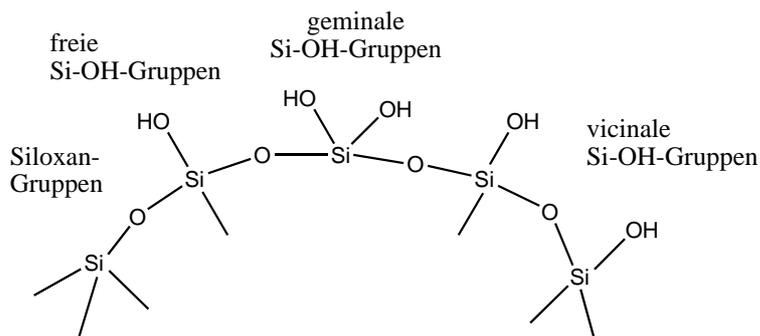


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Oberfläche gefällter Kieselsäuren

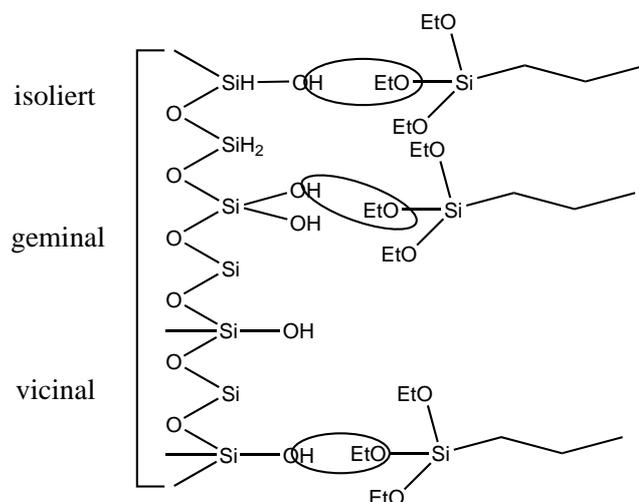


Abbildung 3.8: Darstellung des vermuteten Reaktionsmechanismus zwischen einer Kieselsäureoberfläche und bifunktionellen Silanen [80],[81]

lung und den Einsatz von bifunktionellen Organosilanen gelöst werden. Hierdurch bestand die Möglichkeit, die Kieselsäure direkt chemisch an die Polymermatrix anzubinden. Die Reaktion zwischen der Kieselsäure-Oberfläche und dem eingesetzten Silan erfolgt vermutlich nach dem im Folgenden beschriebenen Schema (Abbildung 3.8). Die Anbindung erfolgt formal in zwei Hauptreaktionen, welche als Primär- und Sekundärreaktion beschrieben werden. Die Primärreaktion ist eine direkte Kondensationsreaktion der Ethoxy-Gruppen des Silans mit den Silanolgruppen der Kieselsäure unter Ethanolabspaltung. Unter der Sekundärreaktion versteht man die Kondensationsreaktion zwischen bereits auf der Kieselsäure gebundenen Silan-Molekülen. [4], [82]-[83]. Als Organosilane werden monofunktionelle Silane wie Octyltetraethoxysilan (OCTEO, Si208) oder bifunktionelle Silane wie Bis-(triethoxysilylpropylsulfan) (TE-SPT, Si69) eingesetzt. Die bifunktionellen Silane haben den Vorteil gleich mit zwei Silanol-Gruppen reagieren zu können. Zusätzlich ermöglicht die Schwefelgruppe eine direkte Anbindung an die Polymerketten während der Vernetzungsreaktion. Nach

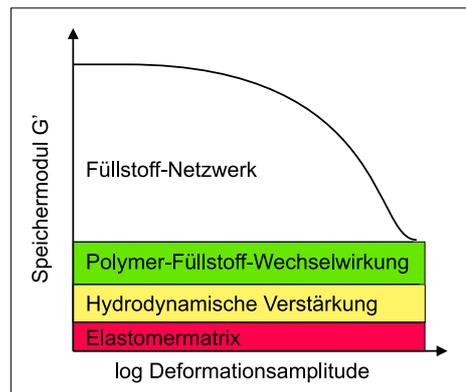


Abbildung 3.9: Einfluss verschiedener Verstärkungsmechanismen auf den viskoelastischen Modul (nach [1])

derzeitigem Stand der Technik wird die Silanisierung der Kieselsäure in-situ während des Mischprozesses durchgeführt, wodurch der Innenmischer als Reaktionsgefäß fungiert. Demzufolge muss eine genaue Prozessführung beachtet werden, die einerseits die chemische Reaktion zwischen Kieselsäure und Organosilan erlaubt, andererseits jedoch auch den Kautschuk nicht übermäßig belastet und eine vorzeitige Vernetzung verhindert. Die aktuelle Prozessführung besteht aus einem dreistufigen Mischprozess, wobei die ersten beiden Stufen bei hohen Temperaturen (140-160°C) durchgeführt werden und hauptsächlich die Silanisierung beinhalten und in der letzten Stufe bei niedrigen Temperaturen die Vernetzungschemikalien eingemischt werden.

### 3.4.3 Verstärkungsmechanismen

Die Verstärkungswirkung von Füllstoffen beruht im Allgemeinen auf einer Kombination verschiedener Mechanismen. Eine Zusammenstellung des Einflusses der einzelnen Aspekte auf die Änderung des viskoelastischen Moduls ist in Abbildung 3.9 gegeben.

Die Hydrodynamische Verstärkung durch Füllstoff-Partikel beschreibt zunächst nur die Veränderung der Viskosität, welche aus dem Einbringen sphärischer Partikel resultiert. Dadurch wird auch ein Zusammenhang zwischen dem Modul  $E$  und dem Füllstoff-Volumenbruch beschrieben. Für den Bereich kleiner bis mittlerer Füllgrade konnte, ausgehend von der Gleichung nach Einstein (3.1), der Young-Modul im Bereich kleiner Dehnungen nach Smallwood berechnet werden (Gleichung 3.2). Dabei wird davon ausgegangen, dass keinerlei Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln auftreten.[84]

$$\eta = \eta_0(1 + 2.5\Phi) \quad (3.1)$$

$$E = E_0(1 + 2.5\Phi) \quad (3.2)$$

Die Smallwood-Gleichung wurde von Guth und Gold unter Berücksichtigung interpartikulärer Wechselwirkungen erweitert.[85], [86]

$$E = E_0(1 + 2.5\Phi + 14.5\Phi^2) \quad (3.3)$$

Eine intensive Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, welche von der Form und Größe des Füllstoffs, der chemischen Struktur, der Größe der Füllstoff-Oberfläche und deren Aktivität abhängt, verändert zusätzlich die Dynamik der Polymerketten. Durch attraktive Wechselwirkungen der Füllstoff-Oberfläche werden Polymerketten auf der Füllstoff-Oberfläche gebunden und tragen nicht mehr zur Matrix bei. Der Kautschukanteil, der auch durch Extraktion mit einem passenden Lösungsmittel nicht mehr desorbiert werden kann, wird als “Bound Rubber“ bezeichnet. [15] Zusätzlich kann Polymer in Füllstoff-Aggregaten eingeschlossen werden, welches ebenfalls nicht mehr der Matrix zugerechnet werden kann (“Occluded Rubber“). Durch diese Prozesse wird der eingesetzte Füllstoff-Volumenbruch zu einem effektiven Füllstoff-Volumenbruch erhöht. Daher wurde die Beziehung (3.3) durch Medalia [76], [87] ergänzt, und der sogenannte effektive Füllstoff-Volumenbruch  $\Phi_{eff}$  eingeführt. Dabei erhöht sich der effektive Füllstoff-Volumenbruch bei gleicher Menge an eingesetztem Füllstoff mit zunehmender Struktur und abnehmender Partikelgröße und damit zunehmender spezifischer Oberfläche des Füllstoffs.

$$E = E_0(1 + 2.5\Phi_{eff} + 14.5\Phi_{eff}^2) \quad (3.4)$$

Die veränderte Dynamik in füllstoffnahen Polymerbereichen ist ein aktueller Forschungsschwerpunkt. Im Allgemeinen wird von einer abnehmenden Beweglichkeit der Ketten mit zunehmender Nähe zur Füllstoff-Oberfläche ausgegangen (Abbildung 3.10). Der “Bound Rubber“ ist dabei der Polymeranteil, welcher in direktem Kontakt zur Füllstoff-Oberfläche steht und in seiner Beweglichkeit so stark gehindert ist, dass er bei Raumtemperatur glasartig vorliegt. Die Existenz von glasartigem Polymer auf der Füllstoff-Oberfläche wurde bereits von verschiedenen Autoren durch NMR-Spektroskopie [88] - [90] und mechanische Analyse [91]- [93] bestätigt. Zusätzlich zeigten Messungen an dünnen Polymer-Filmen, dass die gemessene Glasatemperatur dieser Filme sehr stark von der Dicke der Polymerschicht abhängt. In Abhängigkeit

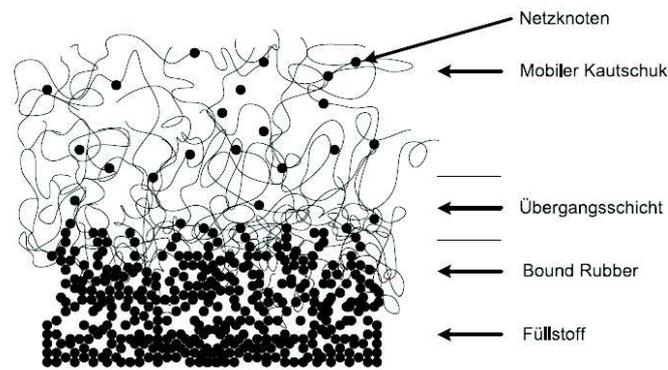


Abbildung 3.10: Darstellung von “Bound Rubber“ durch Reduzierung der Beweglichkeit von Polymerketten an der Füllstoffoberfläche [12]

davon, ob die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymer attraktiver oder repulsiver Natur sind, kann ein Anstieg bzw. eine Abnahme der Glas temperatur mit abnehmender Schichtdicke gefunden werden [94]-[96]. Durch Simulationen und analytische Untersuchungen konnten diese Ergebnisse bestätigt werden. [97], [98] Die Veränderung der Dynamik in der Nähe des Substrats wird auch als Confinement bezeichnet.

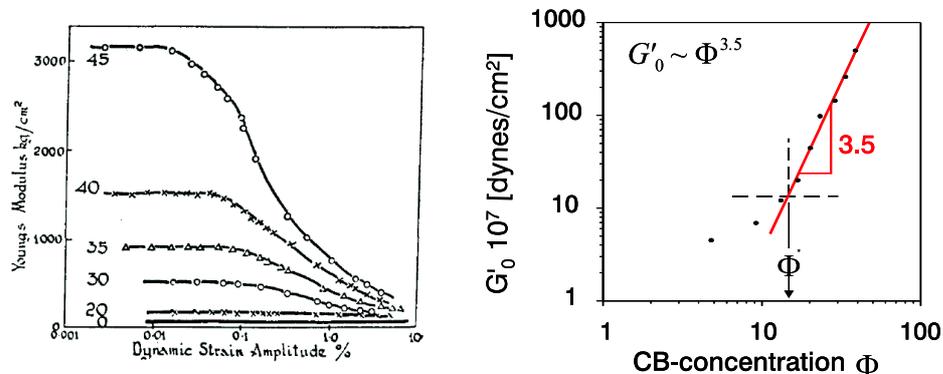


Abbildung 3.11: Darstellung des Payne-Effekts a) Veränderung des Young-Modul mit der Dehnungsamplitude, b) Plateaumodul  $G'_0$  als Funktion der Ruß-Konzentration [17]

Zusätzlich zu den erwähnten Mechanismen muss bei Füllstoffkonzentrationen oberhalb der Perkolationschwelle der Einfluss eines Füllstoff-Netzwerks berücksichtigt werden. Dieses dominiert die Kraftübertragung des Systems und bildet ein sogenanntes penetrierendes Netzwerk mit der Matrix. Die Rolle des Füllstoff-Netzwerks in verschiedenen Aspekten der Elastomer-Verstärkung geht zurück auf die frühen Arbeiten von Payne [16], [17] und ist später von verschiedenen Autoren [99]-[102] untersucht worden. Dabei konnte gezeigt werden, dass durch Wärmebehandlung oder Vulkanisa-

tion der Aufbau eines Füllstoff-Netzwerks durch Flokkulation auftritt. Durch die Bildung des Füllstoff-Netzwerkes oberhalb der Perkolationschwelle kommt es zu einem Anstieg des Moduls mit zunehmendem Füllstoff-Volumenbruch, welcher mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann.

$$G'_0 \propto \Phi^{3.5} \quad (3.5)$$

Der Exponent 3.5 resultiert aus der fraktalen Struktur der Füllstoff-Cluster. Er lässt sich theoretisch mit Hilfe des Cluster-Cluster-Aggregations-Modells herleiten [100] und wurde für verschiedenste Polymer-Füllstoff-Kombinationen experimentell nachgewiesen [20].

# Kapitel 4

## Ungefüllte Systeme

Zunächst sollen die ungefüllten Elastomere durch die drei vorgestellten Methoden Dielektrische Relaxationsspektroskopie, Dynamisch-Mechanische Analyse und Kern-Resonanz-Spektroskopie, charakterisiert werden. Dies stellt eine Möglichkeit dar, die eingesetzten Methoden zu vergleichen. Zum anderen werden die ungefüllten Systeme als Referenz für die gefüllten Systeme benötigt.

### 4.1 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

In Abbildung 4.1 sind die dielektrischen Verlustspektren von Natur-Kautschuk, Styrol-Butadien-Kautschuk und Acrylnitril-Butadien-Kautschuk in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur aufgetragen.

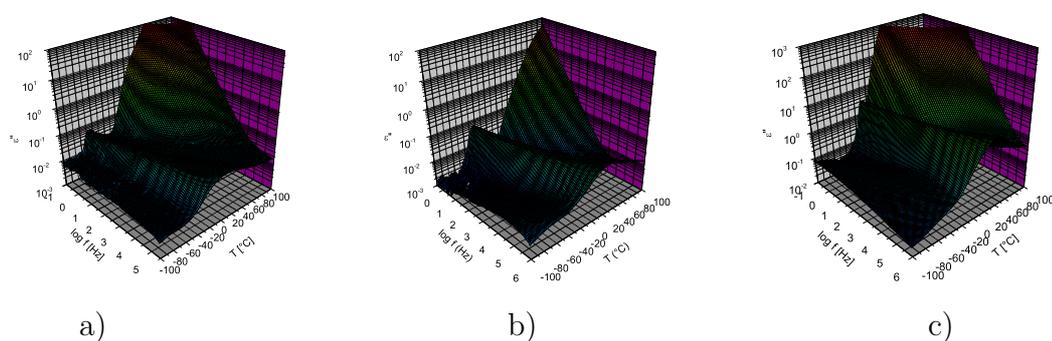


Abbildung 4.1: Darstellung der 3D-Spektren von a) ungefülltem NR b) ungefüllten SBR und c) ungefülltem NBR

In allen Systemen ist der Glasprozess als scharfer Übergang bei mittleren Temperaturen zu erkennen. Zu hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen steigt der

dielektrische Verlust signifikant an. Dies ist durch einen hohen Anteil an frei beweglichen Nichtkautschuk-Bestandteilen in der Probe begründet. Der in vielen Polymeren beobachtbare  $\beta$ -Prozess wird in NR kaum detektiert. Da NR aus cis-1,4-Polyisopren-Einheiten (Abbildung 3.1) besteht und keine Heteroatome enthält, ist die Polarität und damit die Relaxationsstärke aller Prozesse sehr gering. Im SBR ist die Relaxationsstärke im Vergleich zu Natur-Kautschuk ähnlich, die Leitfähigkeit des Systems und die daraus resultierende Elektrodenpolarisation bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen ist jedoch deutlich reduziert. Weiterhin sind in SBR aufgrund der Styrol- und Vinyl-Seitengruppen (Abbildung 3.2) auch lokale Fluktuationen der Seitenketten möglich, so dass neben dem Glasprozess auch der  $\beta$ -Prozess bei niedrigen Temperaturen detektiert werden kann. In NBR sind die Werte für die dielektrische Konstante aufgrund der hohen Polarität der Acrylnitrilgruppen sehr hoch, gleiches gilt für die Relaxationsstärke von Glasprozess und  $\beta$ -Prozess. Auch in NBR ist bei hohen Temperaturen ein signifikanter Anstieg von  $\varepsilon''$  mit steigender Temperatur und abnehmender Frequenz festzustellen, welcher aus Leitfähigkeitseffekten in Kombination mit Elektrodenpolarisation resultiert.

Durch Anpassung mit Cole-Cole-Funktionen (2.21) lassen sich die Spektren für jede Temperatur beschreiben und die Relaxationszeit  $\tau$ , die Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$  und die Breite der Relaxationszeitenverteilung  $\alpha$  bestimmen. In Abbildung 4.2 sind die Relaxationszeiten des Glasprozesses in einem Aktivierungsdiagramm dargestellt. Dabei wird die logarithmische Relaxationsfrequenz gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Dargestellt ist jeweils der Frequenz- und Temperaturzusammenhang für den dielektrischen Verlust (Verlust-Komplianz) und den dielektrischen Verlustmodul. Für NR laufen im betrachteten Messbereich beide Größen nahezu identisch. Erst bei sehr tiefen und sehr hohen Temperaturen zeigt die dielektrische Verlustkomplianz geringfügige Abweichungen im Vergleich zum Verlustmodul.

$$\tau_M = \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)\tau_\varepsilon \quad (4.1)$$

Gleichung (4.1) sagt aus, dass für einen betrachteten Relaxationsprozess mit definierter Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$  die Relaxationszeit der Komplianz  $\tau_\varepsilon$  immer höher ist als die des Moduls  $\tau_M$ . Das heißt, dass ein Relaxationsprozess in einer Modul-Repräsentation immer bei höheren Frequenzen erscheint als in einer der korrespondierenden Komplianz. Daher gilt, je polarer ein System, um so stärker weichen dielektrischer Verlustmodul und dielektrische Verlustkomplianz voneinander ab. Aufgrund der geringen Polarität des Styrol-Butadien-Kautschuks sind hier ebenfalls nur geringe Unterschiede in den Relaxationsfrequenzen zwischen diesen beiden Größen erkennbar. Der Verlustmodul liegt dabei bei geringfügig höheren Frequenzen als die

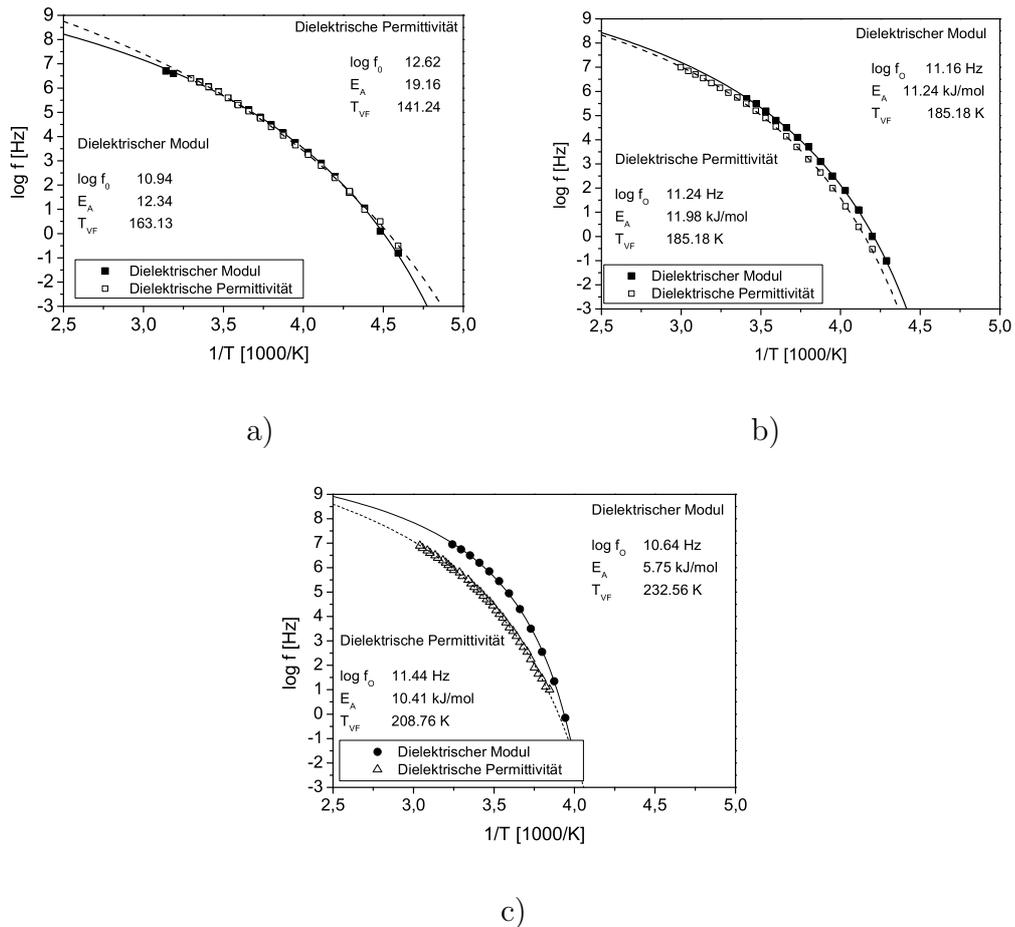


Abbildung 4.2: Darstellung des Aktivierungsdiagramms von ungefülltem a) NR b) SBR c) NBR

Verlustkomplianz. Bei dem sehr polaren NBR sind jedoch sehr große Abweichungen zwischen der Verlustkomplianz und dem Verlustmodul detektierbar. Hierbei liegt der Verlustmodul bei sehr viel höheren Frequenzen als die Verlustkomplianz.

Für den Glasprozess wird in der Darstellung des Aktivierungsdiagramms im Allgemeinen kein linearer Zusammenhang zwischen inverser Temperatur und Messfrequenz gefunden. Stattdessen scheint die Messfrequenz bei einer bestimmten Temperatur gegen null zu konvergieren. Obwohl der Glasprozess schon seit langem untersucht wird, ist sein physikalischer Hintergrund eine der ungeklärten Fragen der Physik und Grundlage kontroverser Diskussionen. Die Theorien, welche der molekularen Beschreibung des Glasprozesses zugrunde liegen, sind bereits ausführlich beschrieben worden und werden hier nur kurz zusammengefasst. Für weiterreichende Informationen wird auf die bestehende Literatur verwiesen [48],[49],[51],[103]. Vom molekularen Standpunkt werden hauptsächlich zwei Ansätze unterschieden: der thermodynamische Ansatz, in welchem der Glasprozess als definierter Phasenübergang beschrieben wird und der

kinetische Ansatz, in welchem der Glasprozess als Relaxationsprozess in einen Nichtgleichgewichtszustand verstanden wird. Die thermodynamischen Theorien betrachten den Glasprozess als einen echten Phasenübergang. Grundlage dafür ist das sogenannte Kauzmann-Paradoxon [104]-[106]. Dieses sagt aus, dass die Entropie einer unterkühlten Flüssigkeit ab einer kritischen Temperatur  $T_K$  unterhalb der Entropie der kristallinen Phasen liegt. Da in diesem Fall die unterkühlte Flüssigkeit einen höheren Ordnungszustand hätte als die kristalline Phase, stellt dies einen Widerspruch dar. Deshalb wird postuliert, dass um oder oberhalb von  $T_K$  ein verdeckter Phasenübergang stattfinden muss. Ein entscheidender Gedanke in diesem Zusammenhang ist die Vorstellung von Bereichen, in welchen die Moleküle kooperativ reagieren. Diese Bereiche werden mit abnehmender Temperatur größer und bei  $T_K$  unendlich groß.

Der wichtigste Ansatz in diesem Zusammenhang ist das Modell von Gibbs, Adams und DiMarzio [107], [108], welches einen Phasenübergang 2. Ordnung annimmt. Die Beschreibung des Glasprozesses als Phasenübergang setzt jedoch voraus, dass ober- und unterhalb des Umwandlungspunktes ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand herrschen muss. Bis jetzt konnte der Zustand eines "Gleichgewichtsglases" bei Polymeren nicht nachgewiesen werden. Weiterhin wurde die kritische Temperatur  $T_K$  bisher nicht verifiziert.

Eine weiterer Ansatz ist die Modenkopplungstheorie von Goetze und Leutheuser [50],[109]. Die physikalische Idee lässt sich anhand von elastischen Kugeln verdeutlichen. Bei niedriger Kugel-Dichte sind Kollisionen von Kugeln an zwei unterschiedlichen Positionen unabhängig voneinander. Mit zunehmender Kugel-Dichte werden die Kollisionen jedoch korreliert. Dies resultiert in einem sogenannten „Käfig-Effekt“, da auf kurzen Zeitskalen eine Kugel im Käfig ihrer Nachbarn eingeschlossen ist. Dies führt zu einem extremen Anstieg der internen Reibung. Auf großen Zeitskalen werden die Käfige jedoch durch Diffusion und Reorientierung zerstört. Die interne Reibung ist demzufolge zeitabhängig.

Da die Glasktemperatur sich z.B. mit der Heizrate und der Messfrequenz ändert, lässt sich der Glasprozess auch als Nichtgleichgewichtszustand beschreiben. Für die Beschreibung ist die Einführung eines weiteren Ordnungsparameters notwendig, welcher von Fox und Flory [110] als das Freie Volumen bestimmt wurde. Diesem liegt zugrunde, dass die molekulare Bewegung von Kettensegmenten nur dann möglich ist, wenn für diese Bewegung ausreichend Freies Volumen zur Verfügung steht. Wird die Temperatur reduziert, nimmt auch das Freie Volumen ab, wodurch die Beweglichkeit reduziert wird. Alle Ansätze gehen davon aus, dass bei  $T_g$  die molekulare Beweglichkeit von Kettensegmenten eingefroren wird, so dass keine Platzwechselforgänge mehr möglich sind und das Polymer glasartig erstarrt. Die sogenannte Freie-Volumen-Theorie ist

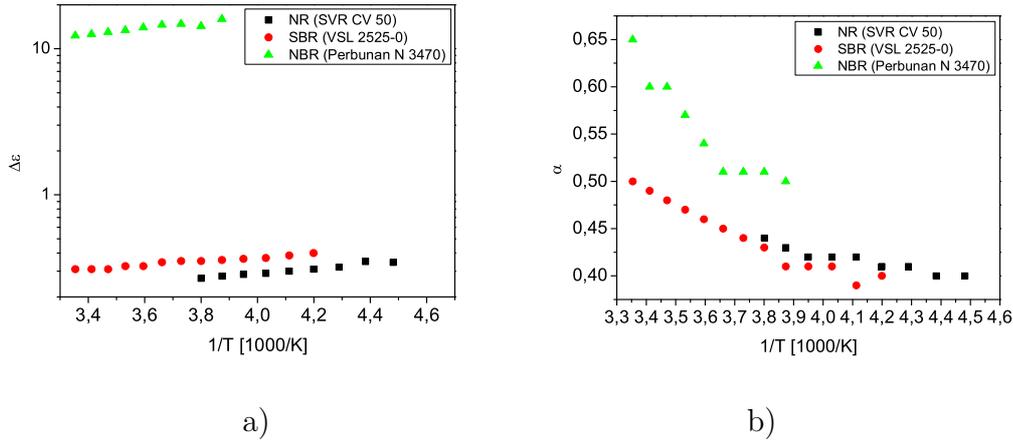


Abbildung 4.3: a) Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  und b) Relaxationsbreite  $\alpha$  aller Systeme

das bekannteste kinetische Modell und die zur Zeit akzeptierteste Vorstellung zur Beschreibung des Glasprozesses. Vogel, Fulcher, Tamman und Hesse [111]-[113] haben für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Glasüberganges die empirische Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung entwickelt.

$$f = f_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{k_B(T - T_{VF})}\right) \quad (4.2)$$

Die resultierenden Parameter, welche dabei bestimmt werden können, sind die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$ , welche die Kooperativität des zugrundeliegenden Bewegungsprozesses reflektiert, die sogenannte Vogel-Temperatur  $T_{VF}$  und die Relaxationsrate im Grenzfall unendlich hoher Temperaturen  $\log f_0$ . Die sogenannte Vogel-Temperatur, oder auch ideale Glastemperatur entspricht im Modell des Freien Volumens der Temperatur, bei welcher das Freie Volumen verschwindet. Die genaue physikalische Bedeutung der Vogel-Temperatur ist bis heute jedoch nicht exakt geklärt.

Die Auswertung der Permittivität (Verlustkomplianz) und des dielektrischen Moduls für die drei Polymersysteme ergibt die in Abbildung 4.2 und Tabelle 4.1 eingetragenen Fit-Parameter. Der Vergleich der Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  und der Breite der Relaxationszeitenverteilung  $\alpha$  für den Glasprozess der unterschiedlichen Polymere ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die Relaxationsstärke bestätigt sich die festgestellte Reihung  $NR < SBR < NBR$ . Alle Relaxationsstärken nehmen mit zunehmender Temperatur ab und bestätigen damit den von Kirkwood hergeleiteten Zusammenhang. Die Temperaturabhängigkeit wird dabei mit zunehmender Polarität intensiver.

Die Breite der Relaxationszeitenverteilung (Abbildung 4.3b) nimmt mit zunehmender

Temperatur zu. Mit zunehmender Temperatur nehmen auch die Wechselwirkungen zwischen einzelnen Ketten und Segmenten durch ansteigende Fluktuationen zu, was zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Relaxationsprozesses führt. Dabei steigt auch hier der Breitenparameter  $\alpha$  mit zunehmender Polarität des Polymers an. Die erhaltenen Werte aus den Berechnungen der Aktivierungsenergien sind noch einmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Fitparameter des Glasprozesses der ungefüllten Systeme nach Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung (Gleichung 4.2)

	Modul $\log f_0$ [Hz]	$E_A$ [kJ/mol]	$T_{VF}$ [K]	Komplianz $\log f_0$ [Hz]	$E_A$ [kJ/mol]	$T_{VF}$ [K]
NR	10.94	12.34	163.13	12.62	19.16	141.24
SBR	11.16	11.24	185.18	11.24	11.98	185.18
NBR	10.64	5.75	232.56	11.44	10.41	208.76

## 4.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

Während die Relaxationsstärke in dielektrischen Messungen direkt mit der Dipoldichte und der Stärke des Dipol-Moments im Material verknüpft ist, beruht die Relaxationsstärke in dynamisch-mechanischen Messungen auf dem Unterschied der mechanischen Eigenschaften des Polymers im entropieelastischen Zustand im Vergleich zu denen im Glas. Der Modul im Glaszustand ist abhängig von der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten bzw. dem Ordnungsgrad, welcher sich im Glas formen kann. Je größer die Seitengruppen des Moleküls sind, um so geringer sind auch die Wechselwirkungen zwischen den Ketten. Bei Temperaturen oberhalb des Glasprozesses hängt der Modul neben der Kettenstruktur hauptsächlich von der Verhakungsdichte und der Vernetzungsdichte ab.

Dynamisch-mechanische Messungen an den drei untersuchten Polymeren wurden zunächst temperaturabhängig bei konstanter Frequenz durchgeführt. In Abbildung 4.4 sind der Speichermodul und der Verlustmodul für die drei Systeme dargestellt. Die Glastemperaturen für NR, NBR und SBR bei einer Frequenz von 1 Hz können durch die Position des  $G''$ -Maximum bestimmt werden. Für die drei Polymere ergeben sich dabei die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Werte. Zum Vergleich sind auch die über dielektrische Messungen bestimmten Glastemperaturen bei einer Frequenz von 1 Hz

Tabelle 4.2: Glasktemperaturen der ungefüllten Polymersysteme bei einer Frequenz von 1 Hz aus dielektrischen und dynamisch-mechanischen Messungen

	NR	SBR	NBR
Dyn.-Mech. Modul $G''$ [°C]	-57.99	-40.08	-20.93
Elektr. Modul $M''$ [°C]	-51.71	-34.99	-17.39

eingefügt. Es ist hier schon erkennbar, dass sich die beiden Methoden in der Bestimmung des Glasübergangs unterscheiden.

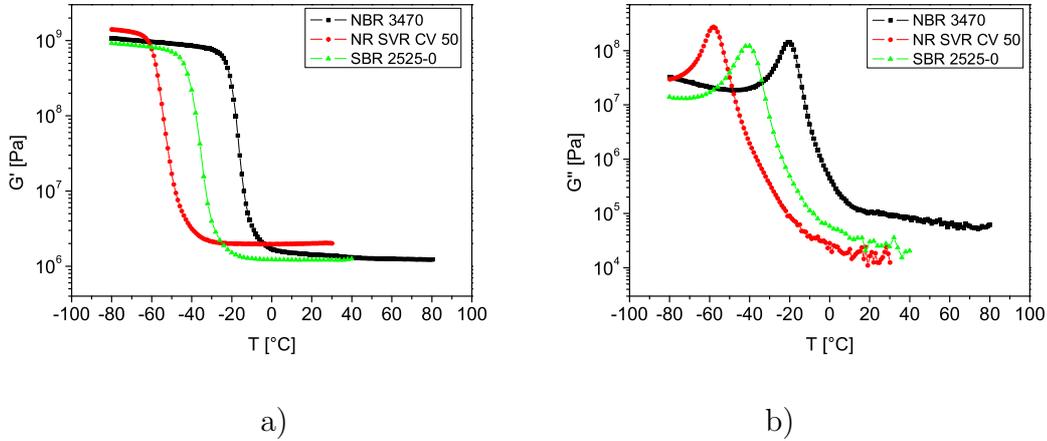


Abbildung 4.4: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen der ungefüllten Proben NR, SBR und NBR a) Speichermodul  $G'$ , b) Verlustmodul  $G''$  (1 Hz, 0.5 %)

Da der Frequenzbereich für dynamisch-mechanische Messungen sehr eingeschränkt ist, verwendet man im Allgemeinen das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip um Masterkurven über einen größeren Frequenzbereich zu erstellen. Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Frequenz für den Glasprozess ist durch die Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF)(4.3) gegeben [114].

$$\log a_T = -C_1 \frac{T - T_{ref}}{T - T_{ref} + C_2} \quad (4.3)$$

Bezüglich der Kettenbeweglichkeit ist eine Temperaturänderung äquivalent zu einer Verschiebung auf der Zeit- bzw. Frequenzachse. Die Verschiebungen erfolgen entlang der logarithmischen Frequenzachse und werden durch temperaturabhängige Verschiebungsfaktoren  $a_T$  beschrieben, die die originalen Frequenzwerte durch Multiplikation auf die Masterkurven transformieren. Die WLF-Parameter  $C_1$  und  $C_2$  sind dabei polymerspezifische Konstanten.  $T_{ref}$  ist die Referenztemperatur, welche nicht verschoben

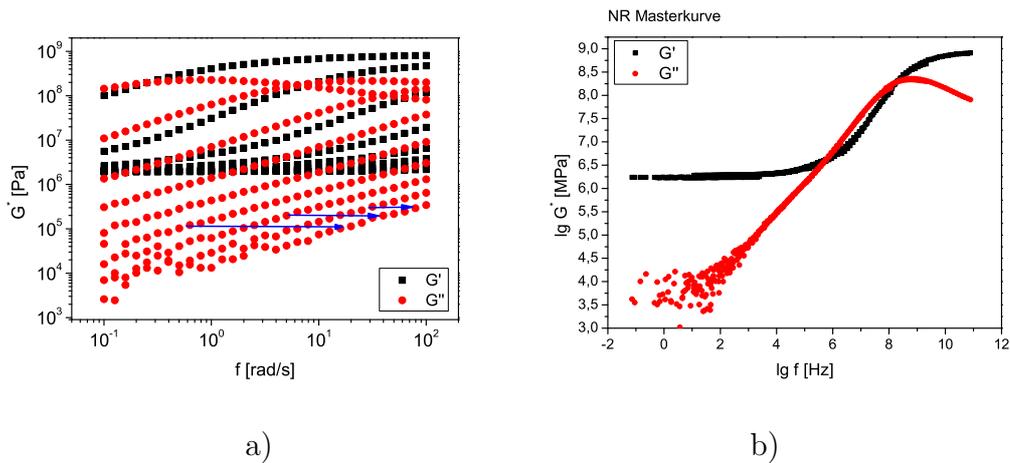


Abbildung 4.5: Frequenz- und temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen an Naturkautschuk a) Messwerte der frequenzabhängigen Kurven bei verschiedenen Temperaturen b) resultierende Masterkurve

wird. Mit dieser Methode lässt sich das viskoelastische Verhalten über die Zeit- bzw. Frequenzachse aus Experimenten bei verschiedenen Temperaturen zusammensetzen. Dabei ist eine Ausdehnung des apparativ begrenzten Frequenzbereichs um mehrere Dekaden möglich.

Die Erstellung der Masterkurve ist am Beispiel des Naturkautschuk in Abbildung 4.5 dargestellt. Hier sind in der linken Abbildung die gemessenen frequenzabhängigen Kurven bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Diese werden in Richtung der eingezeichneten blauen Pfeile entlang der Frequenzachse verschoben, indem die Frequenz mit einem temperaturabhängigen Verschiebungsfaktor multipliziert wird. In Abbildung 4.6 sind die Verschiebungsfaktoren des Moduls und der Komplianz für den Naturkautschuk aufgetragen. Um analog zu den dielektrischen Messungen jeder Temperatur jeweils die gemessene Frequenz des  $G''$ -Maximums zuzuordnen, wurde jede Kurve jeweils um die gemessene Frequenz des  $G''$ -Maximums verschoben. Nur dann lassen sich die Dielektrische Relaxationsspektroskopie und die Dynamisch-Mechanische Analyse vergleichen.

Die resultierende Masterkurve ist in Abbildung 4.5b dargestellt. Auch bei dynamisch-mechanischen Messungen ist es hierbei von Bedeutung, ob der dynamisch-mechanische Modul oder die Komplianz verschoben wird. Beide führen zu verschiedenen Glasübergangstemperaturen und demzufolge auch zu einer unterschiedlichen Frequenz-Temperatur-Abhängigkeit. Wie auch bei dielektrischen Messungen hängt der Unterschied in der Relaxationszeit zwischen Modul und Komplianz von der Relaxationsstärke ab. Die Beschreibung der aus dynamisch-mechanischen Messungen gewonnen Kurven mit der Williams-Landel-Ferry-Gleichung, resultiert in den Fitparametern  $C_1$ ,  $C_2$  und  $T_{ref}$ .

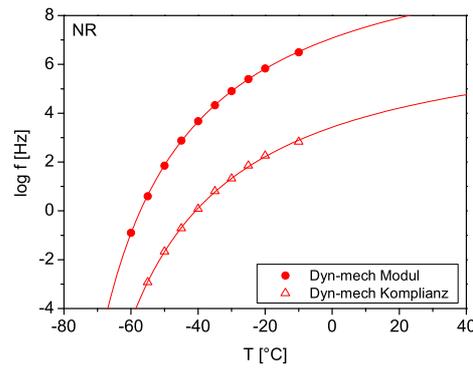


Abbildung 4.6: Verschiebungsfaktoren des Naturkautschuk durch Erstellung von dynamisch-mechanischen Masterkurven

Tabelle 4.3: WLF-Parameter der dynamisch-mechanisch bestimmten Verschiebungsfaktoren

	Modul			Komplianz		
	$C_1$	$C_2$	$T_{ref}$ [°C]	$C_1$	$C_2$	$T_{ref}$ [°C]
NR	11.84	38.56	-57.23	7.87	52.88	-40.74
SBR	12.92	42.92	-39.39	9.72	64.58	-20.33
NBR	10.88	31.27	-18.85	9.95	59.82	-2.67

In Tabelle 4.4 sind diese für die verschiedenen Polymere zusammengefasst.

Die Referenztemperaturen für die einzelnen Polymere entsprechen der Glasstemperatur bei 1 Hz. Diese stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit mit den Glasstemperaturen überein, welche aus den temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Messungen bei 1 Hz gewonnen wurden (vgl. Tabelle 4.2).

### 4.3 Vergleichende Untersuchungen

Da die elektrischen Dipole, deren Fluktuationen in dielektrischen Messungen beobachtbar und charakterisierbar sind, im Allgemeinen mit funktionellen Gruppen der Ketten in Zusammenhang stehen, liegt die Vermutung nahe, dass dynamisch-mechanische und dielektrische Vorgänge auf den gleichen Mechanismen beruhen und demzufolge eine identische Frequenz-Temperatur-Abhängigkeit zeigen. Für verschiedene Systeme konnten bereits gute Übereinstimmungen zwischen dielektrischen und

dynamisch-mechanischen Messungen gefunden werden, so z.B. für PVC und andere thermoplastische Systeme [51]. Die Untersuchungen der Glasübergangskurve bei 1 Hz für die drei untersuchten Polymere zeigten jedoch, wie ausgeführt, z.T. erhebliche Abweichungen.

In Abbildung 4.7 sind die Frequenz-Temperatur-Abhängigkeiten der verschiedenen Polymersysteme jeweils als Komplianz und Modul aus dielektrischen und dynamisch-mechanischen Messungen aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Methoden sollten dabei jeweils die Komplianzen und die Moduln miteinander verglichen werden. Anhand der Darstellung wird jedoch sehr deutlich, dass sich in beiden Methoden der Verlauf der Glasübergangskurve signifikant unterscheidet. Die in beiden Methoden bestimmten Relaxationszeiten unterscheiden sich z.T. um mehrere Größenordnungen. Allein der dielektrische Modul des NBR stimmt sehr gut mit dem dynamisch-mechanischen Modul des NBR überein. Eine weitere Abweichung ist der deutlich breitere  $\alpha$ -Prozess in dynamisch-mechanischen Messungen.

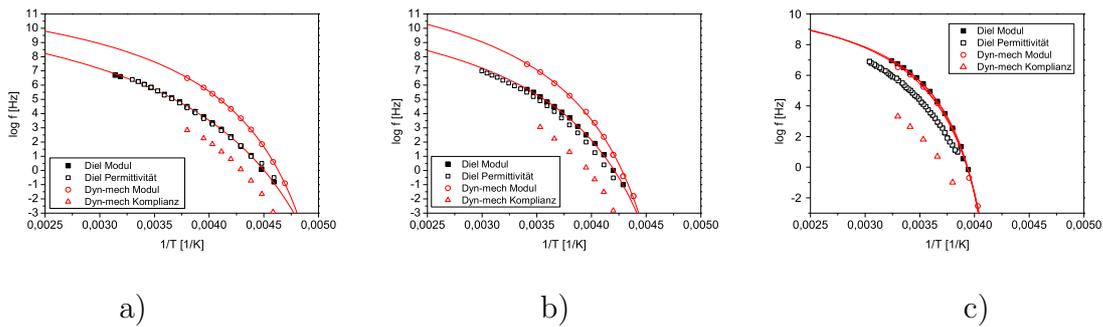


Abbildung 4.7: Vergleich der WLF-Kurven aus dynamisch-mechanischen und dielektrischen Messungen a) Naturkautschuk, b) Styrol-Butadien-Kautschuk, c) Nitril-Kautschuk

Die gefundenen Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Literatur. [115] - [120] Die Gründe für diese Effekte wurden in verschiedenen Arbeiten theoretisch hergeleitet. Die wahrscheinlich wichtigsten Arbeiten zu diesem Thema sind von Gemant [121] und DiMarzio [122] und führten zu dem Gemant- und dem Bishop-DiMarzio-Modell. Erweiterungen dieser Modelle stammen von Havriliak und Havriliak [123] sowie von Niss et al. [124]. Die Idee dielektrische Relaxationen zu den viskoleastischen Eigenschaften des Materials in Verbindung zu setzen geht zurück auf Debye, welcher das Verhalten kleiner sphärischer Partikel in einem viskosen Medium beschrieb. Diese Herleitung führte schließlich zu Gleichung 2.20. Hierbei wird der Relaxationszeit  $\tau$  folgender Zusammenhang zugeordnet.

$$\tau = \frac{3V\eta}{k_B T} \left( \frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \right) \quad (4.4)$$

Ein offensichtlicher Fehler von Debyes Modell ist dabei, dass die Viskosität  $\eta$  als frequenzunabhängig angenommen wird. Gemant entwickelte ein Modell, in welchem die konstante Viskosität durch eine frequenzabhängige Viskosität ersetzt wird, so dass aus der Debye-Gleichung die folgende Gleichung resultierte.

$$\varepsilon^* = \frac{\left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_s+2}\right) + i\omega\tau_t\left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_\infty+2}\right)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_s+2}\right) + i\omega\tau_t\left(\frac{1}{\varepsilon_\infty+2}\right)} \quad (4.5)$$

In dieser Herleitung ist  $\tau_t$  die Summe von zwei Relaxationszeiten. Eine aufgrund der thermischen Energie, und die zweite aufgrund der Änderung der Viskosität mit der Zeit. Dieses Modell sagt für den Schermodul eine höhere Relaxationsfrequenz voraus, als für den Verlustmodul der dielektrischen Messung und beschreibt damit die experimentellen Ergebnisse besser.

Es ist dennoch möglich, den Frequenz-Temperatur-Zusammenhang von dielektrischen und dynamischen Messungen in Zusammenhang zu bringen. Hierbei hilft die Aussage, dass die Vogel-Fulcher- und die WLF-Gleichung im Temperaturbereich  $T_g < T < T_g + 100^\circ\text{C}$  mathematisch äquivalent sind. Daher können den empirischen Parametern  $C_1$  und  $C_2$  auch reale Fitparameter der Vogel-Fulcher-Gleichung mit einer physikalischen Bedeutung zugeordnet werden. Aus vorherigen Ableitungen ist bekannt, dass sich  $C_1$  und  $C_2$  jeweils folgendermaßen in Größen der Vogel-Fulcher-Gleichung umwandeln lassen.

$$C_1 = \frac{E_A}{R}(T_{ref} - T_{VF}) \quad (4.6)$$

$$C_2 = T_{ref} - T_{VF} \quad (4.7)$$

In der Vogel-Fulcher-Gleichung wird jeweils einer Frequenz eine Temperatur zugeordnet. Dies ist zunächst ein Messwert und gibt die Relaxationszeit bei einer definierten Temperatur an. Gleichzeitig steht dies in Zusammenhang zum Zeit-Temperatur-Positionsprinzip. Eine Verschiebung der Frequenz resultiert auch in einer Verschiebung der Temperatur. Die Verschiebungsfaktoren berechnen sich dann zu

$$\log(a_T) = \log f_0 - \log f_{ref} - \frac{E_A}{R(T - T_{VF})} = \log\left(\frac{f_0}{f_{ref}}\right) - \frac{E_A}{R(T - T_{VF})} \quad (4.8)$$

Für die Referenztemperatur  $T_{ref}$  gilt:

$$\log(a_T) = 0 \quad (4.9)$$

Tabelle 4.4: WLF-Parameter für die dielektrischen Kurven für die drei untersuchten Polymersysteme

	Modul $C_1$	$C_2$	$T_{ref}$ [°C]	Komplianz $C_1$	$C_2$	$T_{ref}$ [°C]
NR	10.94	58.90	-51.04	12.62	79.29	-52.51
SBR	11.16	52.63	-35.49	11.24	55.67	-32.27
NBR	10.64	28.25	-19.08	11.43	47.56	-16.78
	$\log \frac{f_0}{f_{ref}}$	$E_A$ [kJ/mol]	$T_{VF}$ [K]	$\log \frac{f_0}{f_{ref}}$	$E_A$ [kJ/mol]	$T_{VF}$ [K]
NR	10.94	12.34	163.13	12.62	19.16	141.24
SBR	11.16	11.24	185.18	11.24	11.98	185.18
NBR	10.64	5.75	232.56	11.44	10.41	208.76

Dies bedeutet:

$$\log(a_T) = \log\left(\frac{f_0}{f_{ref}}\right) - \frac{E_A}{R(T_{ref} - T_{VF})} = 0 \quad (4.10)$$

Damit gilt gleichzeitig:

$$\log\left(\frac{f_0}{f_{ref}}\right) = \frac{E_A}{R(T_{ref} - T_{VF})} \quad (4.11)$$

Dieser direkte Zusammenhang zeigt, dass neben Gleichung (4.6) auch gilt

$$C_1 = \log\left(\frac{f_0}{f_{ref}}\right). \quad (4.12)$$

Der Vergleich der Parameter, bei welchen die dielektrisch gemessenen Kurven in den Abbildungen 4.2a-c erneut mit der WLF-Gleichung gefittet wurden, zeigt eindeutig, dass diese Herleitung, sowohl für den Modul als auch für die Komplianz, exakt stimmt.

Da in beiden Methoden unterschiedliche Glasübergangstemperaturen bestimmt werden, und diese als Referenztemperatur genutzt werden, ist es plausibel, dass sich auch die Kurvenverläufe für dynamisch-mechanische und dielektrische Messungen unterscheiden. Im Allgemeinen wird jedoch von einer klar definierten Referenztemperatur ausgegangen, z.B.  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$ . Für dynamisch-mechanische Messungen bedeutet dies, dass die bei  $20^\circ\text{C}$  gemessene Kurve nicht auf der Frequenzachse verschoben

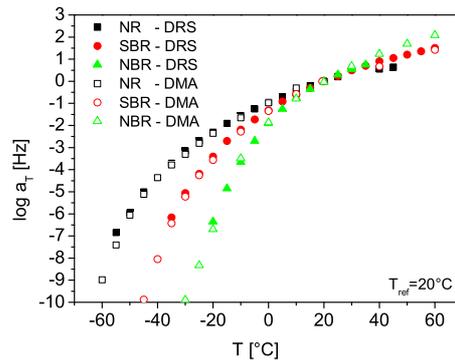


Abbildung 4.8: Darstellung der Verschiebungsfaktoren des dielektrischen und des dynamisch-mechanischen Moduls bei einer Referenztemperatur  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$

wird, sondern als Referenz stehen bleibt. Ihr wird demzufolge der Verschiebungsfaktor  $\log a_T = 0$  zugeordnet. In den dielektrischen Messungen wird dann der  $20^\circ\text{C}$ -Kurve ebenfalls der Verschiebungsfaktor  $\log a_T = 0$  zugeordnet. Wird dies für alle Systeme gleichgesetzt, fallen Modul und Komplianz zusammen auf eine Kurve und können mit einem gemeinsamen Satz an WLF-Parametern beschrieben werden. In Abbildung 4.8 werden nun die so gewonnenen Kurven des dielektrischen Moduls und des dynamisch-mechanischen Moduls für eine Referenztemperatur  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$  verglichen. Hierbei beschreiben beide Methoden den gleichen Prozess mit einer sehr ähnlichen Relaxationsdynamik. Speziell im Bereich um  $20^\circ\text{C}$  liegen die dielektrisch und dynamisch-mechanisch bestimmten Werte nahezu exakt aufeinander. Im Bereich sehr tiefer Temperaturen existieren jedoch deutliche Abweichungen, die sich mit weiter abnehmender Temperatur vergrößern, so dass dielektrisch gewonnene Verschiebungsfaktoren nur in einem definierten Temperaturbereich zur Erstellung dynamisch-mechanischer Masterkurven verwendet werden können.

## 4.4 Kern-Resonanz-Spektroskopie

Für Auswertungen der Polymerdynamik mittels NMR-Messungen wird im Allgemeinen die transversale Relaxationszeit ( $T_2$ ) herangezogen. Diese wird aus der Abnahme der Magnetisierung mit der Zeit  $t$  bestimmt. In Abbildung 4.9a ist die Abnahme der Magnetisierung für NBR für drei verschiedene Temperaturen gezeigt. Mit zunehmender Temperatur fällt die Magnetisierung durch Zunahme der Spin-Spin-Wechselwirkung immer langsamer ab.

Die  $T_2$ -Zeit wird durch Anpassung der Fitfunktion (4.13) an die Kurven erhalten. Mit

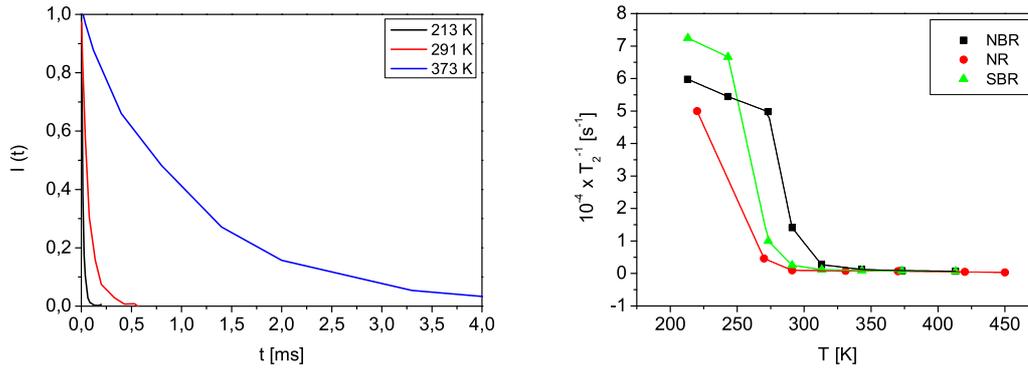


Abbildung 4.9: a) Darstellung der Abnahme der Magnetisierung in Abhängigkeit der Zeit für NBR bei drei verschiedenen Temperaturen, b) Auftragung der Relaxationsrate  $T_2^{-1}$  gegen die Temperatur für die drei Polymersysteme NR, SBR und NBR

erhöhter Temperatur nimmt die  $T_2$ -Zeit ab. In Abbildung 4.9b sind die berechneten  $T_2$ -Relaxationsraten für die drei Polymere in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/T_2) \quad (4.13)$$

Litvinov et al. [88] bestimmten die Glastemperatur verschiedener Systeme, indem sie  $T_g(NMR)$  der Temperatur zuordneten, für die gilt

$$T_2^{-1} = [(T_2^{lt})^{-1} - (T_2^{ht})^{-1}]/2 \quad (4.14)$$

mit  $(T_2^{lt})$  und  $(T_2^{ht})$  den Relaxationsraten im Niedrigtemperatur bzw. Hochtemperatur-Limit. Die durchschnittliche Frequenz der lokalen Kettenbewegung wird dann entsprechend Gleichung (4.15) berechnet.

$$v_c \approx (2\pi T_2^{lt})^{-1} \quad (4.15)$$

Da für Naturkautschuk der Wert für das Niedrigtemperaturmaximum nicht berechnet werden kann, da das Plateau noch nicht erreicht ist, wird diese Auswertung nur für die beiden anderen Polymere, SBR und NBR, durchgeführt. In Tabelle 4.5 sind die einzelnen Werte der Glastemperatur und der zugehörigen Frequenz zugeordnet. Diese Werte lassen sich nun mit den Frequenz-Temperatur-Abhängigkeiten der Glastemperatur der dielektrischen und dynamisch-mechanischen Messungen vergleichen. In Abbildung 4.10 sind die Glastemperaturen  $T_g(NMR)$  als blaue Symbole in die Dia-

Tabelle 4.5:  $(T_2^{lt})^{-1}$ ,  $(T_2^{ht})^{-1}$ ,  $(T_2)^{-1}(T_g)$ , Glastemperatur  $T_g$  (NMR) und berechnete zugehörige Frequenz  $\nu_c$  bestimmt nach Litvinov et al.[88]

	SBR	NBR
$(T_2^{lt})^{-1} \text{ s}^{-1}$	$7.24 \cdot 10^4$	$5.98 \cdot 10^4$
$(T_2^{ht})^{-1} \text{ s}^{-1}$	650	688
$(T_2)^{-1}(T_g) \text{ s}^{-1}$	$3.59 \cdot 10^4$	$2.96 \cdot 10^4$
$(T_g) \text{ K}$	259.7	283 K
$\nu_c \text{ s}^{-1}$	$1.153 \cdot 10^4$	$2.99 \cdot 10^4$

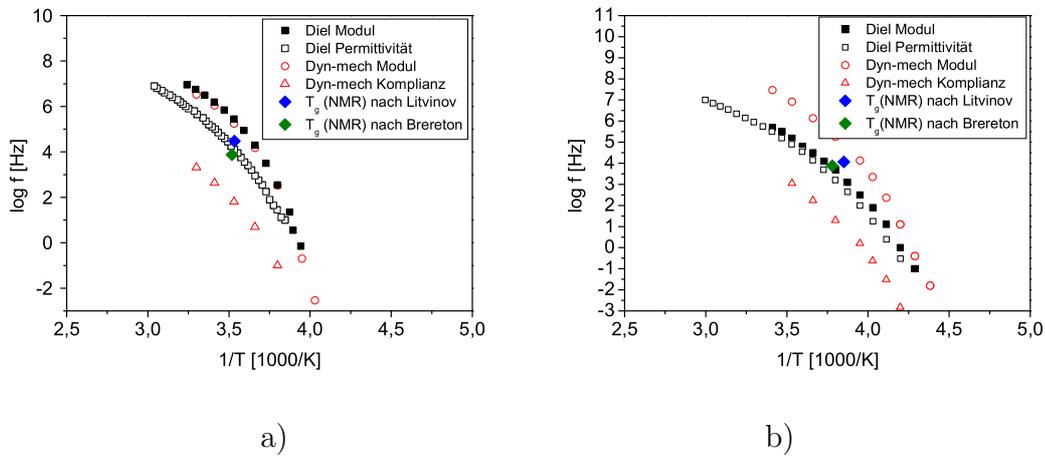


Abbildung 4.10: Vergleich des Frequenz-Temperatur-Zusammenhangs für a) NBR und b) SBR, blaue Symbole kennzeichnen die NMR-Werte entsprechend Tabelle 4.5, grüne Symbole die NMR-Werte entsprechend Tabelle 4.6

gramme aus Abbildung 4.7 eingetragen. Die Relaxationszeiten, welche durch NMR bestimmt werden, liegen eher im Bereich der dielektrischen Messwerte.

Eine zweite Methode, um die Glastemperatur mittels NMR zu bestimmen, wurde von Heinrich et al. [125] angewandt. Hier wurde die Glastemperatur bestimmt, indem die  $T_2$ -Kurve zu  $T_2=0$  hin verlängert und der Achsenabschnitt berechnet wurde (Abbildung 4.11). Hierbei wird davon ausgegangen, dass die transversale Relaxation in Bulk-Polymeren durch langreichweitige Bewegungen und nicht durch lokale Bewegungen dominiert wird.[126], [127] Das einfachste theoretische Modell um die transversale NMR-Relaxation in Polymer-Molekülen zu untersuchen, besteht aus 2 Spin-1/2-Kernen, einer Vektordistanz  $d_a$  fixiert an eine Einfachbindung in einer Kette aus individuellen Bindungen. [128]-[130] Brereton zeigte in einer Reihe von Artikeln eine exakte analytische Berechnung der transversalen NMR Relaxationsfunktion aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen. Er zeigte dabei, dass die charakteristische NMR-

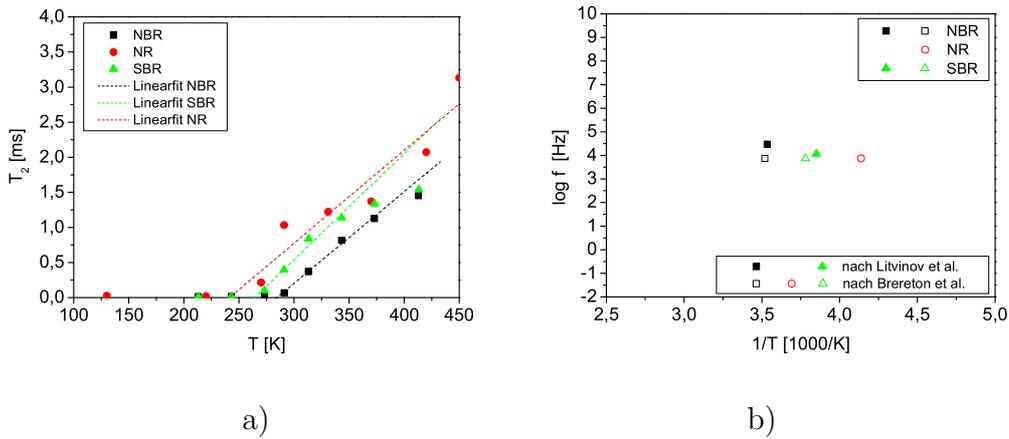


Abbildung 4.11: a) Bestimmung der Glasübergangstemperatur nach Brereton et al. [128], b) Vergleich der Glastemperaturen für die beiden Auswertungsmethoden

Tabelle 4.6: Glastemperatur  $T_g$  (NMR) und berechnete zugehörige Frequenz  $\omega_{tr}$  bestimmt nach Brereton et al. [128]

	SBR	NBR	NR
$\omega_{tr} \text{ s}^{-1}$	$7.5 \cdot 10^3$	$7.5 \cdot 10^3$	$7.5 \cdot 10^3$
$(T_g) \text{ K}$	264.42	284.11	241.73

Zeitskala  $\omega_{tr}$  für ein Protonenpaar in einem Abstand  $d_a$  gegeben ist durch

$$\omega_{tr} = \frac{3}{2} \frac{\gamma_g^2 \hbar}{N_a d_a^3}. \quad (4.16)$$

Hierbei ist  $\gamma_g$  das gyromagnetische Verhältnis und  $\hbar$  die reduzierte Planck-Konstante. Die genaue Berechnung von  $\omega_{tr}$  ist dabei polymerabhängig und hängt hauptsächlich mit der Anzahl an Atombindungen  $N_a$  in einer betrachteten Untereinheit zusammen. Heinrich et al. [125] schätzten für verschiedene Polymertypen (u.a. NR und SBR)  $N_a = 44$  und  $d_a = 1.5 \text{ \AA}$  ab. Daraus resultierte eine Frequenz von  $\omega_{tr} \approx 7.5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ . Die nach dieser Methode abgeschätzten Glastemperaturen sind für die einzelnen Polymertypen in Tabelle 4.6 zusammengefasst und zum Vergleich in Abbildung 4.10 eingefügt. Damit liegen diese NMR-Glastemperaturen bei niedrigeren Frequenzen, jedoch bei höheren Temperaturen als nach der Methode von Litvinov (vergl. Abbildung 4.10 und 4.11). Insgesamt entsprechen die über NMR bestimmten Glastemperaturen ähnlichen Werten, wie die der dynamisch-mechanischen und dielektrischen Messungen. Die zugrundeliegenden Prozesse sind daher vergleichbar.

# Kapitel 5

## Rußgefüllte Systeme

Ruß als verstärkender Füllstoff ist schon häufig Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Für rußgefüllte Systeme implizieren die großen dispersiven Wechselwirkungen der Polymerketten mit dem Füllstoff eine starke Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, welche zur einer reduzierten Kettenbeweglichkeit an der Füllstoffoberfläche und damit zu einem Gradienten der Kettenbeweglichkeit führt. Die Adsorption der Polymerketten erfolgt dabei über Physisorption, deren Intensität von der Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen Füllstoffoberfläche und Polymer abhängt. In diesem Zusammenhang ist bekannt, dass hoch aktive Ruße aufgrund ihrer größeren spezifischen Oberfläche und ihrer höheren Struktur ein deutlicheres Verstärkungspotential haben. Neben der Primärpartikelgröße und der Rußstruktur ist die Aktivität der Rußoberfläche ein weiterer Einflußparameter. Im Wesentlichen gibt es zwei Modellgruppen, welche die Oberfläche von Rußen beschreiben. In Rußpartikelmodellen [131] mit graphitähnlichen Kristalliten wird von einem Anteil an amorphem Kohlenstoff (20%) und hauptsächlich graphitähnlichen Kristalliten ausgegangen. Die Kristallite setzen sich aus mehreren Basalschichten zusammen und sind konzentrisch um den Partikelkern angeordnet. Der kristalline Anteil nimmt dabei vom Kern zur Oberfläche zu (Abbildung 5.1). Im Parakristallinen Rußpartikelmodell [132] wird von kontinuierlichen, stark verformten Graphitschichten ausgegangen, wobei strukturelle Defekte amorphem Kohlenstoff zugeordnet werden. Die spezifische Oberfläche ist eine charakteristische Kenngröße zur Charakterisierung des Verstärkungspotentials von Rußen. Andere Methoden wie die Röntgen-Weitwinkelstreuung erfassen weitere charakteristische Größen wie die mittlere Kristallithöhe der Basalschichten innerhalb eines Rußpartikels. Im Gegensatz dazu ist die Analyse der Struktur durch Bestimmung des Leervolumens mittels DBP-Adsorption vergleichsweise ungenau, da sich die Struktur der Agglomerate und Aggregate während des Mischvorgangs deutlich ändert und sich demzufolge im Polymer deutlich von der des eingesetzten Rußes unterscheidet.

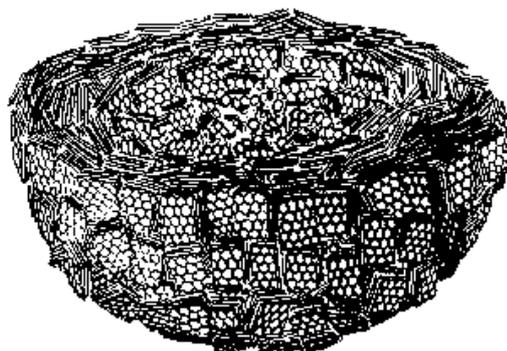


Abbildung 5.1: Darstellung der Rußoberfläche bestehend aus graphitartigen Basalschichten, welche um den Ruß-Partikelkern angeordnet sind [134]

Durch die Anwendung von Prinzipien der fraktalen Geometrie und der Berechnung einer fraktalen Dimension für Ruße wurde eine neue Charakterisierungsmöglichkeit entwickelt.[135] Die energetische Heterogenität und die Fraktalität der Partikeloberfläche verschiedener Rußtypen wurde intensiv mittels Absorbtionsmessungen in der Dissertation von A. Schröder [136] untersucht. Dabei wurden für verschiedene Rußtypen nur sehr geringe Unterschiede in der fraktalen Dimension und damit der Rauheit festgestellt. Durch Untersuchung der Energieverteilungsfunktion wurden jedoch vier Arten von Adsorptionsplätzen unterschieden, wobei die Zahl der hochenergetischen Adsorptionsplätze mit der Partikelgröße abnahm. Da Polymerketten bevorzugt an hochenergetischen Zentren adsorbieren, nahm damit auch die Intensität der Wechselwirkung mit zunehmender Partikelgröße ab. Die Unterschiede im Verstärkungsverhalten verschiedener Ruße konnten demzufolge zusätzlich auf die unterschiedliche Anzahl hochenergetischer Adsorptionplätze zurückgeführt werden. Die Kenntnis der fraktalen Struktur von Rußen wurde weiterhin von Klüppel und Heinrich genutzt um auf dieser Basis neue Erkenntnisse zum Verstärkungsmechanismus von Rußen zu gewinnen. So resultiert beispielsweise das Cluster-Cluster-Aggregationsmodell direkt aus diesen Ansätzen.

Neben der Untersuchung der Polymer-Ruß-Wechselwirkung mit den beschriebenen Methoden ist die Analyse des Ruß-Netzwerkes ein weiterer Forschungsschwerpunkt. Hierbei spielt vor allem die Dielektrische Relaxationsspektroskopie eine bedeutende Rolle, da sie durch die Analyse der Elektronenleitung auf dem fraktalen Füllstoff-Netzwerk mittels der Perkolationsstheorie auch die Analyse der Ruß-Netzwerk-Struktur erlaubt.

Im Rahmen dieses Kapitels wird die Verstärkungswirkung und das Füllstoff-Netzwerk bei Einsatz verschiedener Rußkonzentrationen und Rußtypen in Styrol-Butadien-Kautschuk untersucht. Die viskoelastischen Eigenschaften werden mittels dynamisch-

mechanischer Messungen umfassend charakterisiert. Die Untersuchungen werden durch die Analyse der Struktur des Füllstoff-Netzwerkes durch Dielektrische Relaxations-spektroskopie ergänzt. Da aufgrund der Leitfähigkeit von rußgefüllten Systemen eine dielektrische Untersuchung der Dynamik des Glasprozesses nicht möglich ist, wird hierfür auf NMR-Untersuchungen zurückgegriffen.

## 5.1 Variation der Rußkonzentration

### 5.1.1 Dynamisch-Mechanische Analyse

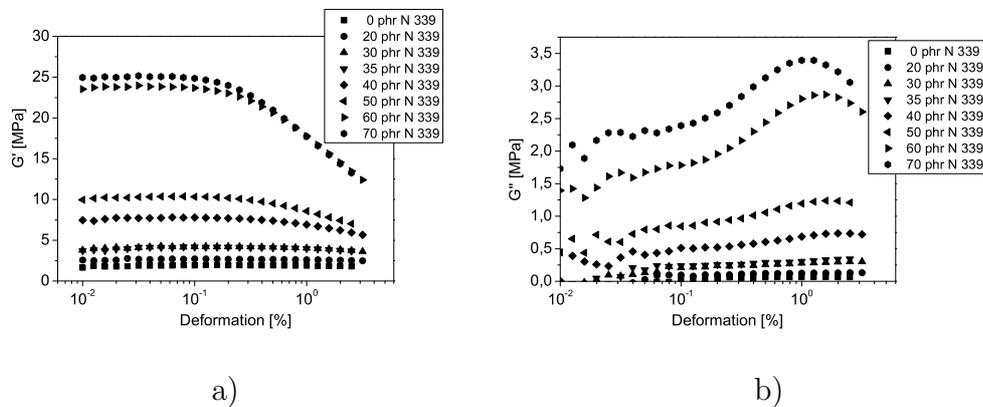


Abbildung 5.2: Dehnungsabhängige Messungen von S-SBR mit 0, 20, 30, 35, 40, 50, 60 und 70 phr Ruß, a)  $G'$ , b)  $G''$  ( $25^{\circ}\text{C}$ , 1 Hz)

In Abbildung 5.2 sind dehnungsabhängige Messungen von S-SBR-Proben gefüllt mit 0, 20, 30, 35, 40, 50, 60 und 70 phr N 339 dargestellt. Für die ungefüllte Probe ist  $G'$  nahezu unabhängig von der Dehnungsamplitude. Mit steigender Füllstoff-Konzentration steigt  $G'$  signifikant an. Für alle gefüllten Proben ist  $G'$  nur bei niedrigen Dehnungsamplituden (bis zu 0,1%) dehnungsunabhängig. Oberhalb einer bestimmten kritischen

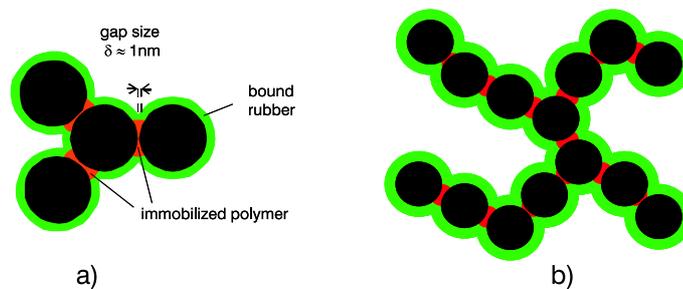


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung von a) glasartigen Brücken zwischen benachbarten Füllstoff-Aggregaten und b) einem resultierenden Füllstoff-Netzwerk

Dehnung nimmt  $G'$  deutlich mit zunehmender Dehnung ab und zeigt das typische Verhalten des „Payne-Effektes“. Die Abnahme von  $G'$  wurde von Payne der „Struktur von Ruß, veranschaulicht als Füllstoff-Füllstoff-Verbindungen physikalischer Natur“, zugeordnet, welche mit zunehmender Dehnung zerstört werden. Aufgrund der starken Polymer-Füllstoff-Anziehung kann das Polymer zwischen den Füllstoff-Partikeln nicht komplett verdrängt werden, so dass charakteristische Lücken verbleiben.[100], [101] Das eingeschlossene Polymer in diesen Lücken ist stark immobilisiert und formt glasartige Brücken zwischen den benachbarten Füllstoff-Partikeln, welche die auftretenden Kräfte durch das Füllstoff-Netzwerk transportieren (Abbildung 5.3). [100],[101],[137]-[139]. Für kleine Deformationen, typischerweise unterhalb von 0.1%, dominiert das Füllstoff-Netzwerk die Größe des Moduls. Oberhalb dieser kritischen Deformation werden die Verbindungen zwischen den benachbarten Füllstoff-Clustern aufgebrochen. Dadurch kommt es zu einer Zerstörung des Füllstoff-Netzwerks und einem deutlichen Absinken des Moduls mit steigender Deformation. In Kombination mit der Zerstörung des Netzwerkes kommt es auch zur teilweisen Freisetzung des zwischen den Aggregaten eingeschlossenen Kautschuks. Die Stärke des Payne-Effekts ist demzufolge ein Maß für die Stärke und den Anteil an Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und für die Menge an eingeschlossenem Kautschuk.

Die Dehnungsabhängigkeit des Verlustmoduls ist in Abbildung 5.2b dargestellt. Über den gesamten Bereich der Dehnungsamplitude nimmt  $G''$  mit zunehmender Füllstoff-Konzentration zu. Der Anstieg von  $G''$  ist teilweise assoziiert mit der Hydrodynamischen Verstärkung, da das Einbringen von Füllstoffen eine höhere Viskosität zur Folge hat. Im Gegensatz zu  $G'$ , welches mit zunehmender Dehnung sukzessive abnimmt, zeigt  $G''$  ein Maximum bei einer mittleren Dehnungsamplitude. Oberhalb dieser Amplitude nimmt  $G''$  sehr schnell mit weiterer Amplitudenerhöhung ab. Nach Payne wird der Verlustmodul des gefüllten Kautschuks während dehnungsabhängiger Messungen hauptsächlich durch den Bruch und die Neubildung des Füllstoff-Netzwerks kontrolliert. Dabei wird der Bruch mit zunehmender Dehnung dominanter. Bei einer kritischen Dehnungsamplitude ist die Neubildung des Netzwerkes in dem betrachteten Zeitbereich nicht mehr möglich und  $G''$  nimmt sehr stark ab. Bei sehr hohen Amplituden ist das Netzwerk vollständig zerstört und  $G''$  nimmt wieder kleine Werte an.

Das dehnungsabhängige Verhalten beider Moduln ist deutlich temperaturabhängig. Dies ist für die S-SBR Probe mit 60 phr N 339 in Abbildung 5.4 gezeigt. Mit steigender Temperatur nehmen sowohl  $G'$  als auch  $G''$  deutlich ab. Da beide Größen dem Füllstoff-Netzwerk zugeordnet werden, kann diese Temperaturabhängigkeit der Moduln nur auf Veränderungen des Füllstoff-Netzwerkes mit zunehmender Temperatur zurückgeführt werden. In Abbildung 5.5 ist  $\log(G')$  für die beiden Proben mit 40 phr

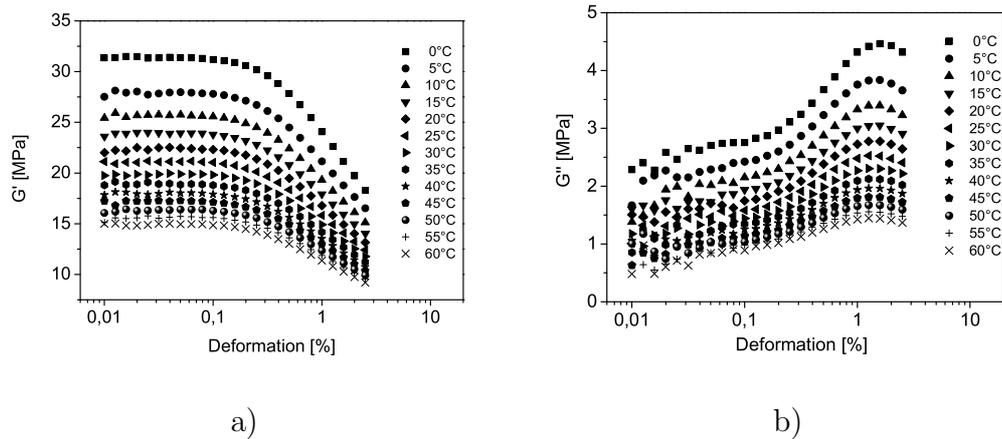


Abbildung 5.4: Dehnungsabhängige Messungen von S-SBR mit 60 phr Ruß bei verschiedenen Temperaturen, a)  $G'$ , b)  $G''$  (25°C, 1 Hz)

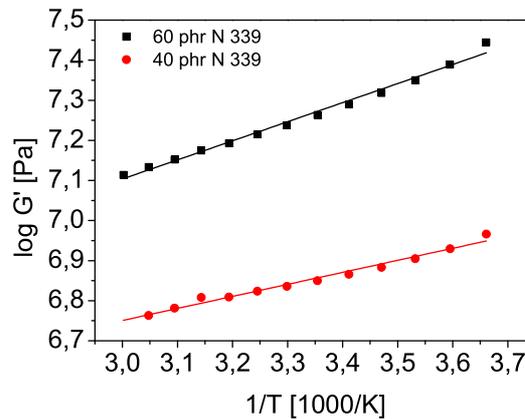


Abbildung 5.5: Aktivierungsenergie des Füllstoff-Netzwerks bestimmt aus dehnungsabhängigen Messungen für die S-SBR-Komposite mit 40 phr und 60 phr N 339

und 60 phr N 339 gegen die inverse Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Hierbei zeigt sich, dass ein linearer Zusammenhang besteht und eine scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$  nach einem Arrhenius-Ansatz (Gleichung 5.1) berechnet werden kann. Es ist dabei festzustellen, dass die Aktivierungsenergien systematisch mit zunehmendem Füllstoff-Volumenbruch ansteigen (Tabelle 5.1).

$$f = f_0 \exp \frac{-E_A}{RT} \quad (5.1)$$

Dynamisch-mechanische Messungen in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5.6 für vier verschiedene Füllstoffkonzentrationen dargestellt. In der Literatur konnte für ähnliche Systeme in einigen Fällen eine Verschiebung des Glasprozesses zu

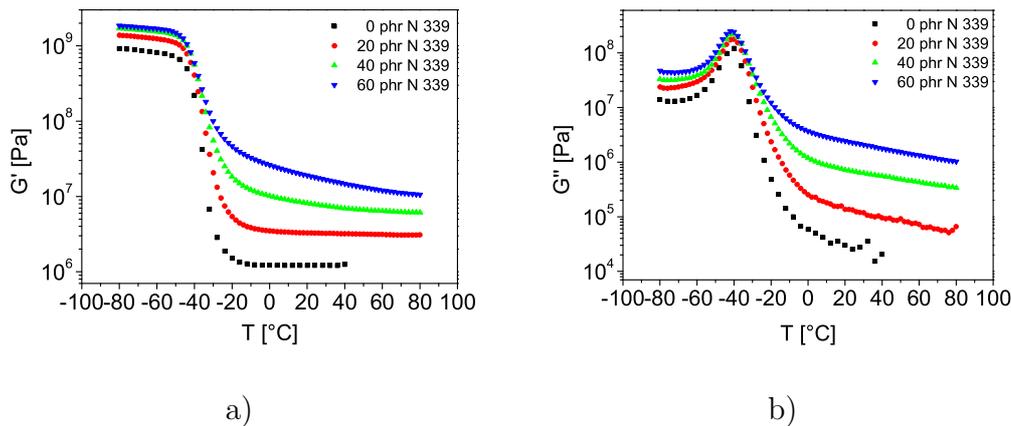


Abbildung 5.6: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen von von SBR mit verschiedenen Ruß-Konzentrationen, a)  $G'$ , b)  $G''$  (1 Hz, 0.5%)

höheren Temperaturen beobachtet werden. [140] Für die hier untersuchten Systeme ist jedoch keine signifikante Verschiebung des Glasübergangs festzustellen. Es wird jedoch ein Anstieg des Verlustmaximums  $G''$  mit der Füllstoff-Konzentration gefunden, welches nach Ziegler [141] ein Maß für die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist. Weiterhin zeigt der Glasprozess eine zunehmende Verbreiterung mit ansteigender Füllstoff-Konzentration sowohl für  $G'$  als auch für  $G''$ . Eine Verbreiterung des Relaxationsprozesses weist dabei immer auf eine breitere Verteilung von Relaxationszeiten hin, welche speziell im Hochtemperatur-Bereich des Glasübergangs häufig als „Glasprozess der Interphase“ beschrieben wird [93],[142].

Kürzlich entwickelten Long und Lequeux ein thermodynamisches Modell, welches eine physikalische Interpretation dieses Phänomens erlaubt. [143] Hierbei wird die Viskosität in der Nähe des Glasübergangs durch Domänen mit langsamer Dynamik bestimmt, welche aus thermisch induzierten Dichtefluktuationen resultieren. Der Glasprozess hat seine Ursache in der Perkolationschwelle von der Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat abhängt und für stark interagierende Polymerfilme aufgrund der zusätzlichen steifen Pfade niedriger ist. Demzufolge ist die Dynamik in der Nähe der Oberfläche modifiziert, was in einer Abhängigkeit der Glas temperatur von dem Abstand zur Oberfläche resultiert. Dies impliziert eine glasartige Polymerschicht mit einer temperatur- und frequenzabhängigen Schichtdicke, welche die Füllstoff-Partikel umgibt. Dies ist in Abbildung 5.7a veranschaulicht. Mit zunehmendem Abstand von der Füllstoff-Oberfläche nimmt die Beweglichkeit der Polymerketten zu, ausgedrückt durch einen Farbübergang von rot zu grün. Mit zunehmender Temperatur oder abnehmender Frequenz nimmt die Schichtdicke des immobilisierten Kautschuks

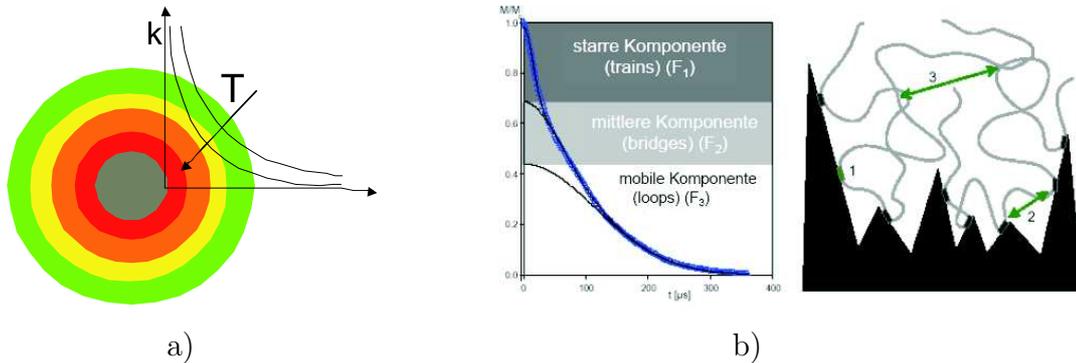


Abbildung 5.7: a) Schematische Darstellung des Mobilitätgradienten auf der Füllstoff-Oberfläche, b) Zuordnung der unterschiedlichen Relaxationskomponenten des Solid-Echos (links) zu den verschiedenen Längenskalen des "Bound Rubber" in der extrahierten Probe rechts) [150], [90] (1 = starre Komponente (trains); 2 = mittlere Komponente (bridges); 3 = bewegliche Komponente (loops).

ab. In verschiedenen, hauptsächlich dynamisch-mechanischen Untersuchungen konnten Berriot et al. [144],[145] und Montes et al. [146] zeigen, dass dieses Konzept die quantitative Beschreibung dieses typischen Verstärkungseffektes erlaubt.

Zu ähnlichen Erkenntnissen führten auch NMR-Untersuchungen. Bereits 1953 untersuchten Gutowski und Meyer das Verhalten von Naturkautschuk über einen weiten Temperaturbereich [147]. Durch Analyse des Abfalls der freien Magnetisierung konnten sie den Glasübergang sowie die Beweglichkeit der Methylgruppen feststellen. Durch Einbringen von Füllstoff in die ungestörte Matrix verfestigte sich diese und die Beweglichkeit der mit den Füllstoffen wechselwirkenden Moleküle nahm ab. In den siebziger Jahren wurden so Spin-Gitter ( $T_1$ ) und Spin-Spin-Relaxationszeiten ( $T_2$ ) von vernetzten und gefüllten Systemen bestimmt. Mit Hilfe von  $T_2$ -Bestimmungen und der „Pliskin-Tokita-Auftragung“ gelang es O'Brien et al. [148] an mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Butadienen ein Schichtenmodell für "Bound Rubber" aufzustellen (Abbildung 5.7b). Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit lassen sich den Protonen der fest gebundenen Schicht sehr kurze Spin-Relaxationszeiten im Bereich von  $10^{-6} - 10^{-4}$  s zuordnen, während die locker gebundene Schicht  $T_2$ -Zeiten im Bereich von Millisekunden, vergleichbar mit der Matrix, aufweist. Weitere Untersuchungen mit ähnlichen Ergebnissen finden sich für S-SBR mit Ruß [89] und rußgefüllte Polybutadien-Systeme [149],[150].

Die temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messung zeigt neben der asymmetrischen Verbreiterung des Glasprozesses jedoch eine weitere Veränderung. Bei hohen Temperaturen ist eine Abnahme des Schermoduls  $G'$  mit zunehmender Temperatur beobachtbar. Diese Abnahme korreliert mit der Temperaturabhängigkeit des

Tabelle 5.1: Vergleich der Aktivierungsenergien aus dehnungs- und temperaturabhängigen Messungen für verschiedene Ruß-Konzentrationen von N 339

Füllstoffmenge phr	Dehnungsabhängige Messungen $E_A$ (kJ/mol)	Temperaturabhängige Messungen $E_A$ (kJ/mol)
0	-	0.03
20	-	1.16
40	5.85	5.29
60	9.11	9.41

Füllstoff-Netzwerks, welche auch in den dehnungsabhängigen Messungen gefunden wurde. In einer Auftragung des logarithmischen Schermoduls gegen die inverse Temperatur, analog zu den dehnungsabhängig gemessenen Daten, können ebenfalls Aktivierungsenergien (Tabelle 5.1) bestimmt werden. Es ergeben sich, wie erwartet, die gleichen Aktivierungsenergien aus den Auswertungen der dehnungsabhängigen und der temperaturabhängigen Messungen. Dies zeigt, dass die Eigenschaften bei hohen Temperaturen auf das Füllstoff-Netzwerk zurückzuführen sind.

Die Temperaturabhängigkeit des Füllstoff-Netzwerkes wurde bereits in verschiedenen Ansätzen diskutiert. Eine Interpretation beruht auf der Theorie von Fitzgerald und Ferry [151], [152], nach welcher der Modul  $G$  direkt proportional zur Anzahl  $N_{FF}$  an Füllstoff-Füllstoff-Bindungen ist.

$$G \propto N_{FF} \quad (5.2)$$

Nach Payne [17], [153] nimmt die Anzahl der Füllstoff-Füllstoff-Kontakte mit zunehmender Temperatur nach einem Arrhenius-Zusammenhang ab.

$$\frac{N_{FF}}{N_{FF,0}} = \exp\left(\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (5.3)$$

Gleichung 5.4 beschreibt dann die Temperaturabhängigkeit des Moduls nach Arrhenius.

$$\frac{G}{G_0} = \exp\left(\frac{E_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (5.4)$$

In dieser Interpretation wird die Temperaturabhängigkeit des Füllstoff-Netzwerkes allein auf eine Änderung der Anzahl an Füllstoff-Füllstoff-Kontakten zurückgeführt. Die sogenannten Füllstoff-Füllstoff-Kontakte sind jedoch keine direkten Kontakte, da die

Füllstoff-Aggregate wie bereits beschrieben über Interaggregat-Brücken miteinander verbunden sind. Diese liegen bei Raumtemperatur glasartig vor, es ist jedoch zu vermuten, dass diese glasartigen Brücken nicht vollständig temperaturunabhängig sind, sondern vermutlich mit zunehmender Temperatur weicher werden. Dies trifft auch für den Polymeranteil zu, welcher in Füllstoffagglomeraten eingeschlossen ist. Demzufolge beschreibt der Ansatz von Fitzgerald und Ferry die Temperaturabhängigkeit des Moduls nicht vollständig. Es gibt jedoch einen zweiten Interpretationsansatz, in welchem die Temperaturabhängigkeit des Füllstoff-Netzwerks hauptsächlich der Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zugeordnet wird [139], [154]. Dieser Ansatz soll Grundlage für die weitere Analyse und Diskussion sein.

Sowohl in temperatur- als auch in dehnungabhängigen Messungen überlagern sich Effekte welche von der temperaturabhängigen Verglasung an der Füllstoff-Oberfläche und der Temperaturabhängigkeit des Füllstoff-Netzwerks herrühren. Eine weitere Messmethode, um zusätzliche Informationen zu erhalten, sind frequenzabhängige Messungen bei verschiedenen Temperaturen zur Erstellung von Masterkurven. In Kapitel 4 wurden bereits Masterkurven für die ungefüllten Systeme erstellt und somit die horizontalen Verschiebungsfaktoren bestimmt. Unter der Annahme, dass keine Veränderung der Matrixdynamik vorliegt, können diese prinzipiell auch für die gefüllten Systeme angewendet werden. Dies konnte für Polymerkomposite mit nichtleitenden Füllstoffen bereits mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie bestätigt werden. Ein weiterer Hinweis ist die Tatsache, dass sich die Glasstemperatur in den temperaturabhängigen Messungen nicht mit der Füllstoff- Konzentration ändert. Zur Kontrolle wurden zusätzlich NMR-Messungen durchgeführt.

Die kernresonanzspektroskopischen Messungen wurden an den Proben mit 0 phr, 20 phr, 40 phr und 60 phr N 339 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Während gefüllte Proben häufig extrahiert werden, um die Polymerdynamik des "Bound Rubber" zu analysieren, wurden in diesem Zusammenhang die Proben nicht verändert, da die Dynamik der Matrix betrachtet werden sollte. Die Magnetisierungskurven wurden mittels einfach exponentieller Funktionen angefitet und daraus die  $T_1$ - und die  $T_2$ -Zeit bestimmt. In Abbildung 5.8 sind die inverse Spin-Gitter- und die inverse Spin-Spin-Relaxationszeit für die verschiedenen Rußkonzentrationen dargestellt. Hieraus wird deutlich, dass sowohl  $T_1$  als auch  $T_2$  sich mit steigendem Füllstoffgehalt kaum verändern und der Glasprozess der Matrix demzufolge nicht beeinflusst wird. Da die Untersuchungen an ungefüllten Systemen eine gute Übereinstimmung zwischen dynamisch-mechanischen und NMR-Messungen bezüglich des Glasprozesses ergeben haben (Kapitel 4), ist es legitim aus einer unbeeinflussten Dynamik in NMR-Messungen auch auf eine unbeeinflusste Dynamik in dynamisch-mechanischen Messungen zu schließen. Für die Erstellung von Masterkurven für die rußgefüllten

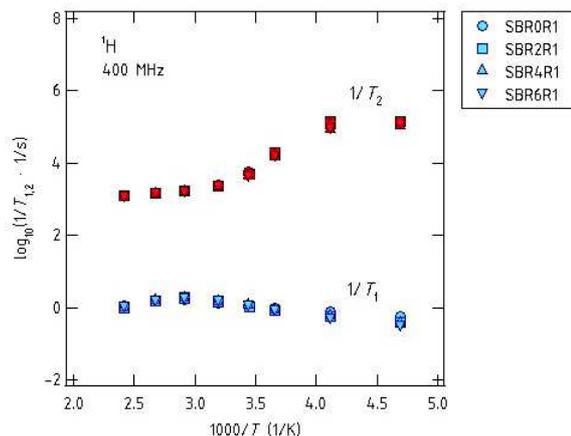


Abbildung 5.8: Darstellung der inversen Spin-Gitter-Relaxationszeit ( $T_1$ ) und der inversen Spin-Spin-Relaxationszeit ( $T_2$ ) gegen die inverse Temperatur für S-SBR 2525 gefüllt mit verschiedenen Rußkonzentrationen

Systeme wurden daher ebenfalls die horizontalen Verschiebungsfaktoren der ungefüllten S-SBR-Probe verwendet.

Die Masterkurven nach Horizontalverschiebung sind für die ungefüllte Probe und die Probe mit 60 phr N 339 in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Auswertung zeigt, dass für die ungefüllte Probe eine gut passende Masterkurve erstellt werden kann. Für das gefüllte System wird jedoch eine Aufspaltung der Kurven, sowohl des Speicher- als auch des Verlustanteils, bei niedrigen Frequenzen beobachtet. Offenbar ist für das gefüllten System das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip nicht erfüllt. Ähnliche Effekte wurden auch für unverträgliche Polymer-Blends mit verschiedenen Glas-temperaturen gefunden. In beiden Fällen resultiert die mechanische Antwort des Systems aus zwei additiven Netzwerkbeiträgen, welche unterschiedliche Dynamik haben und demzufolge unterschiedlich skalieren. Diese Art der Superposition interpenetrierender Netzwerke zeigt, dass jeweils eine Netzwerk-Komponente das mechanische Verhalten des gesamten Systems in einem definierten Frequenz- oder Temperaturbereich bestimmt. Im Fall eines füllstoffverstärkten Elastomer-Komposits wird der Hochfrequenz- oder Niedrigtemperaturbereich hauptsächlich durch die glasartige Polymermatrix bestimmt. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen ist die Matrix hingegen sehr weich und die Stabilität des Füllstoff-Netzwerks kommt zum Tragen und dominiert das mechanische Verhalten. Die Abweichungen der Kurven bei niedrigen Frequenzen bzw. hohen Temperaturen sind demzufolge erneut auf die Temperaturabhängigkeit des Füllstoff-Netzwerks zurückzuführen. Im Detail führt die thermisch aktivierte Erweichung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zu dem deutlichen Absinken des Speichermoduls mit zunehmender Temperatur. Diese Abweichung kann nicht durch weiteres horizontales Verschieben kompensiert werden, weil sie nicht auf

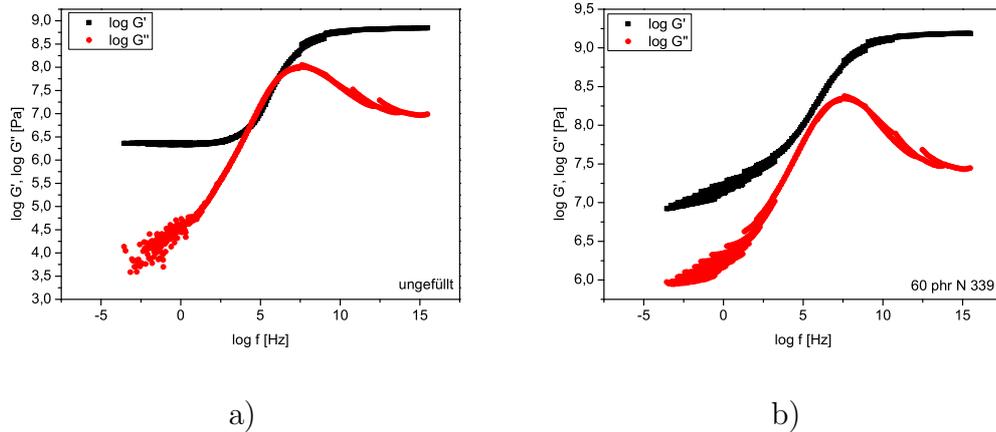


Abbildung 5.9: Masterkurve für die ungefüllte Probe und mit 60 phr N 339, a)  $G'$ , b)  $G''$  (0.5%)

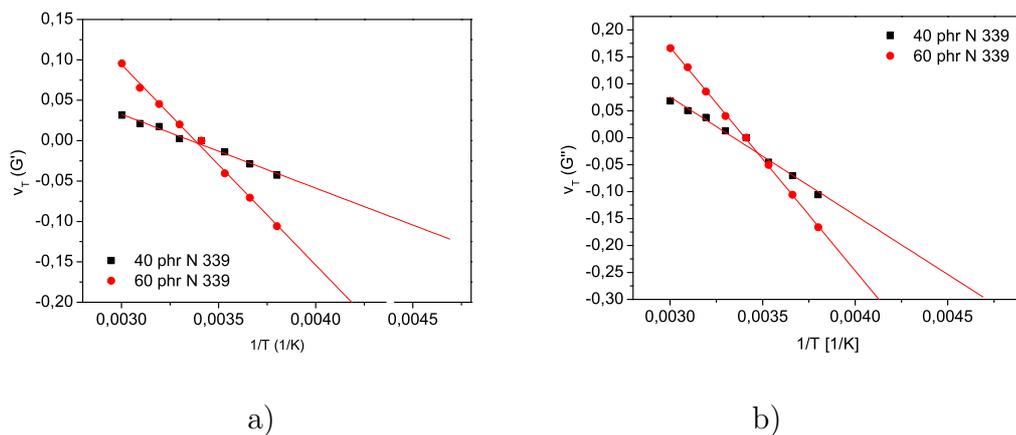


Abbildung 5.10: Vertikalverschiebungsfaktoren als Funktion der reziproken Temperatur a) für  $G'$ , b) für  $G''$

der Dynamik der Matrix beruht.

Es ist jedoch möglich diese durch vertikale Verschiebung der einzelnen Kurven zu kompensieren. [139], [154] Hierfür wurde die Kurve der Referenztemperatur konstant gehalten und die übrigen Kurven vertikal so verschoben, dass eine passenden Masterkurve erhalten wurde. Die vertikalen Verschiebungsfaktoren wurden anschließend gegen  $1/T$  aufgetragen und sind für die beiden hochgefüllten Proben mit 40 und 60 phr N 339 in Abbildung 5.10 dargestellt. Hierbei wird ebenfalls ein deutlich linearer Zusammenhang für die Temperaturen oberhalb des Glasprozesses gefunden. Die Steigung kann wieder als scheinbare Aktivierungsenergie des Füllstoff-Netzwerkes verstanden werden, welche hauptsächlich die zunehmende Erweichung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen beinhaltet.

Tabelle 5.2: Aktivierungsenergien aus Vertikalverschiebungen für verschiedene Ruß-Konzentrationen

Füllstoffmenge phr	$E_A$ (kJ/mol) $v_T$ (G')	$E_A$ (kJ/mol) $v_T$ (G'')
40	1.75	4.20
60	4.75	7.94

Im Vergleich der Aktivierungsenergien, welche aus den vertikalen Verschiebungsfaktoren (Tabelle 5.2) oder durch temperatur- bzw. dehnungsabhängige Messungen (Tabelle 5.1) erhalten wurden, wird deutlich, dass die Aktivierungsenergien, welche durch Vertikalverschiebung erhalten wurden, deutlich kleiner sind. Weiterhin ist auffällig, dass der Speicher- und der Verlustmodul unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten zeigen. Die Aktivierungsenergie ist für den Verlustmodul immer größer als für den Speichermodul.

Die resultierenden Masterkurven, nach Anwendung horizontaler und vertikaler Verschiebungsfaktoren, sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Hierbei ist erneut eine deutliche Verbreiterung des Glasprozesses mit zunehmender Ruß-Konzentration sowohl für den Real- als auch für den Imaginäranteil des Schermoduls beobachtbar. Für den Realteil zeigt sich bei niedrigen Frequenzen zusätzlich eine deutliche Änderung der Frequenzabhängigkeit mit zunehmender Rußkonzentration. Diese ist nicht mehr mit der Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen erklärbar. Stattdessen steht der Effekt mit der Veränderung der Dynamik auf der Rußoberfläche in Zusammenhang. Mit abnehmender Frequenz nimmt die Schichtdicke an immobilisiertem Polymer an der Füllstoff-Oberfläche ab. Demzufolge reduziert sich auch der Polymeranteil mit glasartigen Eigenschaften mit abnehmender Frequenz, wodurch der Speichermodul kleinere Werte annimmt. Mit zunehmender Füllstoff-Konzentration nimmt der Anteil des glasartigen Polymers auf der Füllstoff-Oberfläche jedoch zu, was zu der beobachteten Veränderung von  $G'$  bei kleinen Frequenzen führt. Dieses Ergebnis erklärt auch die gefundenen kleinen Werte für die Aktivierungsenergie durch Vertikalverschiebung. Offenbar wird durch Vertikalverschiebung tatsächlich hauptsächlich die Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen kompensiert, während in temperatur- und dehnungsabhängigen Messungen sich die Effekte von Füllstoff-Netzwerk und Dynamik an der Füllstoff-Oberfläche überlagern.

Die verlangsamte Dynamik von Polymerketten in der Nähe von Füllstoff-Partikeln kann weiterhin auf verschiedenen Zeitskalen durch das Erstellen von Relaxationszeitspektren analysiert werden. Diese wurden aus den Masterkurven nach Horizontal- und Vertikalverschiebung nach der iterativen Näherung von Ferry und Williams erstellt

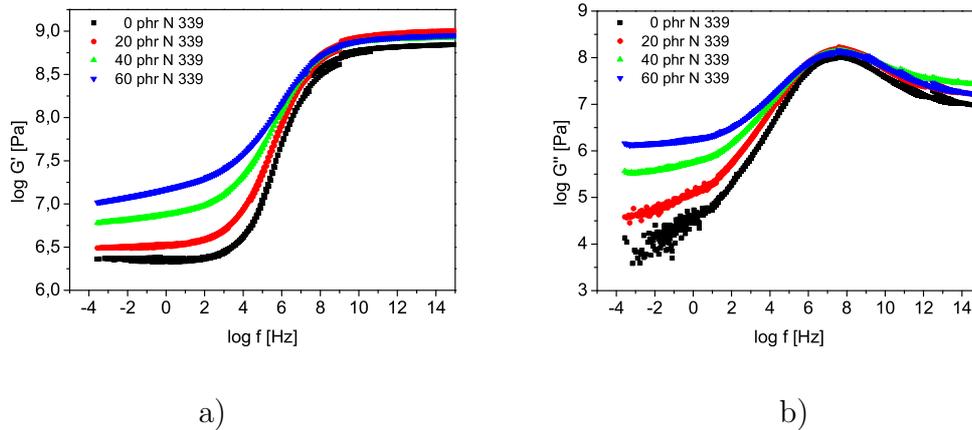


Abbildung 5.11: Masterkurven von S-SBR 2525 gefüllt mit 0, 20, 40 und 60 phr N 339 a)  $G'$ , b)  $G''$  (0.5 %)

(Gleichung 5.5) [54], [55].

$$H(\tau) = A G' d \log G' / d \log \omega |_{1/\omega=\tau} \text{ für } k < 1 \quad (5.5)$$

$$\text{mit } A = (2 - k) / 2 \Gamma(2 - \frac{k}{2}) \Gamma(1 + \frac{k}{2})$$

Hierbei stellt  $k$  die lokale Steigung von  $H(\tau)$  dar, welche kleiner ist als eins und  $\Gamma$  die Gamma-Funktion. Die resultierenden Relaxationszeitspektren für die rußgefüllten Proben sind in Abbildung 5.12 dargestellt. Mit zunehmender Rußkonzentration zeigt sich dabei eine Änderung der Steigung von  $H(\tau)$  speziell bei hohen Zeiten. Dieser Bereich kann mit  $H(\tau) = \tau^m$  angenähert werden. Für die ungefüllte Probe wird  $m = -0.65$  gefunden. Der Wert für  $m$  nimmt mit zunehmender Rußkonzentration auf  $m = -0.36$  für die Probe mit 60 phr N 339 ab. Die veränderten Steigungen sind ebenfalls ein Maß für die veränderte Dynamik an der Füllstoff-Oberfläche. Durch die intensive Wechselwirkung entsteht eine Schicht immobilisierten Polymers auf der Füllstoffoberfläche, welche eine höhere Glas temperatur hat als die umgebende Matrix. Die Relaxationszeiten in diesem Bereich sind demzufolge zu höheren Zeiten verschoben, was zu einem langsameren Abfall von  $H(\tau)$  mit zunehmenden Zeiten führt. Mit erhöhter Füllstoff-Konzentration wird die Menge an immobilisiertem Polymer größer. Weiterhin kommt es zusätzlich zu Überlappungen von glasartigen Schichten benachbarter Primäraggregate. Daher nimmt  $H(\tau)$  mit zunehmender Füllstoff-Konzentration immer langsamer ab.

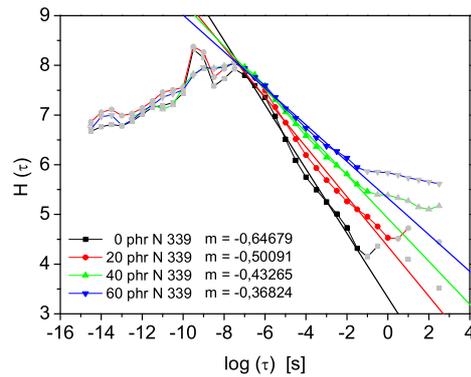


Abbildung 5.12: Relaxationszeitspektren  $H(\tau)$  von S-SBR 2525 mit verschiedenen Konzentrationen N 339; die Fitkurven entsprechen  $H(\tau) = \tau^m$  mit den angegebenen Werten für  $m$

### 5.1.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die dynamisch-mechanischen Messungen zeigen einen Anstieg der Aktivierungsenergie der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen mit zunehmendem Füllstoffgehalt. Da dieser Effekt mit dem Aufweichen von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen erklärt werden kann, müssen für unterschiedliche Ruß-Konzentrationen auch unterschiedliche Bindungen vorliegen. Da die Dielektrische Relaxationsspektroskopie an rußgefüllten Kompositen in der Untersuchung des Ladungstransportes auf dem Ruß-Netzwerk resultiert, wird damit auch die detaillierte Charakterisierung der Ruß-Netzwerk-Struktur und der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen erlaubt. In diesem Kontext sind hauptsächlich die Realteile der Leitfähigkeit  $\sigma'$  und der Permittivität  $\epsilon'$  von Bedeutung. In Abbildung 5.13 sind diese Größen in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration des Rußtypes N 339 in Styrol-Butadien-Kautschuk dargestellt. Die Leitfähigkeitsspektren werden charakterisiert durch einen Plateaubereich bei niedrigen Frequenzen und einen Dispersionsbereich im Hochfrequenz-Bereich, in welchem die Leitfähigkeit mit der Frequenz ansteigt. Dieser Anstieg kann durch eine Potenzfunktion  $\sigma' = \omega^x$  mit einem Exponenten von  $x = 1$  beschrieben werden. Dieses Verhalten ist auf die normale Diffusion von Ladungsträgern in einem dielektrischen Material (Jonscher-Verhalten) zurückzuführen. Bei niedrigen Rußkonzentrationen werden im Plateaubereich sehr niedrige Leitfähigkeiten erreicht, welche in der Größenordnung der Polymer-Leitfähigkeit liegen. Die Werte der Permittivität sind im Fall niedriger Rußkonzentrationen sehr niedrig im Bereich von  $\epsilon' = 1 - 8$ , allerdings etwas höher als für die ungefüllte Probe. Für die niedrig gefüllten Systeme zeigt  $\epsilon'$  kaum eine Frequenzabhängigkeit. Mit steigender Rußkonzentration steigen sowohl die Werte der Leitfähigkeit als auch die der Permittivität an.

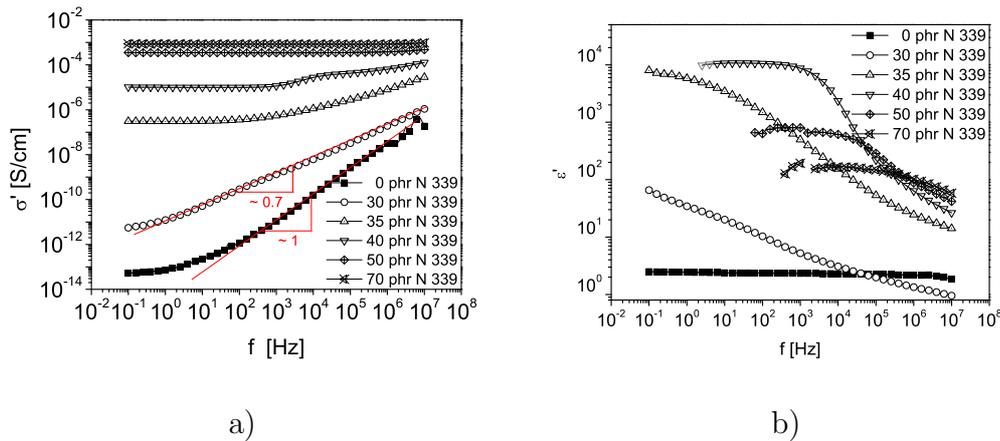


Abbildung 5.13: Darstellung a) der Leitfähigkeit  $\sigma'$  und b) der Permittivität  $\varepsilon'$  mit variierter Rußkonzentration

Bei Rußkonzentrationen zwischen 20 und 40 phr charakterisiert ein plötzlicher Anstieg der Leitfähigkeit um 5-6 Größenordnungen und der Permittivität um 2-3 Größenordnungen die elektrische Perkolationschwelle. Der Exponent der Potenzfunktion im Dispersionsbereich der Leitfähigkeit reduziert sich von  $x = 1$  auf  $x = 0.7$ . Dies zeigt an, dass der Leitungsmechanismus nun durch eine anomale Diffusion von Ladungsträgern dominiert wird. Mit weiter steigender Rußkonzentration steigt auch die Leitfähigkeit geringfügig weiter bis auf einen Maximalwert von  $10^{-3}$  S/cm. Der Übergang zwischen Plateau- und Dispersionsbereich verschiebt sich mit steigender Rußkonzentration zu höheren Frequenzen. Die Permittivität zeigt neben dem starken Anstieg der  $\varepsilon'$ -Werte die Ausbildung eines deutlichen Relaxationsprozesses, gekennzeichnet durch eine Stufe zu niedrigeren Frequenzen. Mit der Erhöhung der Rußkonzentration verschiebt sich dieser Prozess zu höheren Frequenzen. Im Bereich der Perkolationschwelle erreichen die  $\varepsilon'$ -Werte ihr Maximum und nehmen dann wieder leicht ab.

### Anpassung mit Cole-Cole-Funktionen

Für eine quantitative Auswertung der dielektrischen Spektren wurden Cole-Cole-Funktionen (5.6) simultan an die Größen  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  angepasst, wie in Abbildung 5.14 gezeigt.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_j)^{\alpha_j}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_0} \quad (5.6)$$

Fitparameter waren dabei die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$ , die Relaxationszeit  $\tau = \frac{1}{2\pi f}$ , die Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}$ , sowie der Breitenparameter  $\alpha$ . Für die

Tabelle 5.3: Fitparameter nach Anpassung von Cole-Cole-Funktionen (Gleichung 5.6) an die in Abbildung 5.13 dargestellten Kurven

	30 phr	35phr	40phr	50phr	60phr	70phr
$\sigma_{dc}$ [ $S/cm$ ]	$4.71 \cdot 10^{-12}$	$3.1 \cdot 10^{-7}$	$9.95 \cdot 10^{-6}$	$3.45 \cdot 10^{-4}$	$8.35 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$
$\tau$ [s]	0.9	0.0229	$4.23 \cdot 10^{-5}$	$2.08 \cdot 10^{-6}$	$1.09 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$
$\Delta\varepsilon$	106	8000	10506	624	595	163
$\alpha$	0.37	0.49	0.83	0.72	0.88	0.44

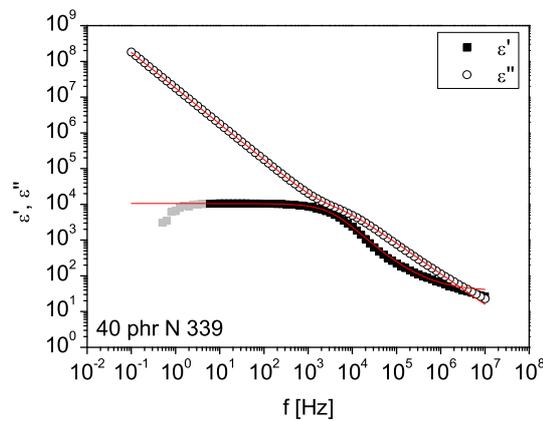


Abbildung 5.14: Cole-Cole-Fit der S-SBR Probe mit 40 phr N 339, die durchgezogene Linie stellt die Fitfunktion dar

Anpassung an die experimentellen Daten reichte eine Fitfunktion unter Berücksichtigung des Terms für die Leitfähigkeit aus. Die resultierenden Fitparameter sind in Tabelle 5.3 angegeben. Dabei zeigt sich deutlich, dass die Relaxationszeit mit erhöhter Rußkonzentration sinkt, erkennbar an der Verschiebung des Relaxationsprozesses zu höheren Frequenzen. Die Relaxationsstärke steigt auf ein Maximum im Bereich der Perkolationschwelle, und nimmt daraufhin wieder ab. Die Werte für den Breitenparameter  $\alpha$ , welcher die Steigung des Relaxationsprozesses über und unter  $\tau$  angibt, sind relativ hoch. Die experimentellen Werte entsprechen den Vorhersagen der Perkolationsstheorie, welche bereits in Kapitel 2 ausführlich erläutert wurde.

### Analyse der Perkolationsverhaltens

Die Ladungsträgerdichte  $n$  skaliert im dreidimensionalen Raum mit dem Volumenbruch  $\Phi$  an Ruß in einem durchgehenden leitenden Netzwerk und ist nach Gleichung (2.64) mit der Korrelationslänge  $\xi$  verbunden.

Diese Relationen bestimmen die Hochfrequenzantwort der AC-Leitfähigkeit oberhalb einer kritischen Frequenz  $\omega > \omega_c$ , wenn die mittlere quadratische Entfernung  $\langle r^2(t) \rangle$  eines Random Walkers kleiner wird als die quadratische Korrelationslänge  $\xi^2$ . Mit Gleichung 2.69 folgt dann unter Beachtung der Einstein-Gleichung (2.62)

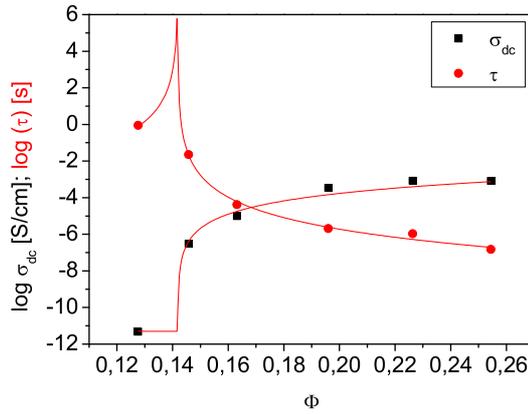
$$\sigma(\omega) \propto \xi^{d_f - d_w - 1} \propto \omega^{\frac{d_w - d_f + 1}{d_w}} \quad (5.7)$$

für  $\omega > \omega_c$

Dieser Zusammenhang beschreibt das Scaling-Verhalten der AC-Leitfähigkeit unter Annahme von anomaler Diffusion von Ladungsträgern auf einem fraktalen Cluster. Die Scaling Exponenten hängen dabei, wie erwähnt, nur von der fraktalen Dimension des Netzwerkes  $d_f$  und dem anomalen Diffusionsexponenten  $d_w$  ab. In einem Perkolationsnetzwerk im dreidimensionalen Raum gelten  $d_f = 2.5$  und  $d_w = 3.8$ . Der Scaling-Exponent für die AC-Leitfähigkeit  $\sigma(\omega) = \omega^x$  wird mit  $x \approx 0.6$  vorhergesagt, während bei Längenskalen größer als  $\xi$  der Scaling-Exponent  $x = 0$  erhalten wird und demzufolge  $\sigma(\omega) = \text{const.}$  gilt. Der Übergang von der normalen Diffusion bei langen Zeiten zu der anomalen Diffusion bei kürzeren Zeiten ( $\tau_\xi = 1/\omega_\xi$ ) markiert dann die Korrelationslänge  $\xi$ .

Nach  $\sigma \propto \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega$  korreliert der Leitfähigkeitsexponent mit dem Breitenparameter des Relaxationsprozesses nach  $x = (1 - \alpha)$ . Dies verbindet die AC-Leitfähigkeit mit der Dispersion der Permittivität aufgrund von anomaler Diffusion von Elektronen auf einem fraktalen Füllstoffnetzwerk auf Längenskalen kleiner als die Korrelationslänge. Der Plateauwert von  $\sigma'$  wird als  $\sigma_{dc}$  bezeichnet und steht in Zusammenhang mit der normalen Diffusion von Elektronen auf Längenskalen größer als die Korrelationslänge. Sowohl die Übergangsfrequenz  $\omega_\xi$  als auch die Relaxationsfrequenz des Relaxationsüberganges  $\omega_R$  sind mit der Korrelationslänge  $\xi$  verbunden und markieren damit den Übergang von dem homogenen zu dem heterogenen selbstähnlichen Bereich. Die Relaxationsfrequenz  $\omega_R$  liegt in den erhaltenen Kurven oberhalb der Übergangsfrequenz  $\omega_\xi$ . Da die Polarisation einer Leiter-Nichtleiter Verbindung jedoch durch die gleichen Leitungspfade erfolgt wie der Ladungstransport durch das Netzwerk, sollten beide Frequenzen in der gleichen Art und Weise skalieren und sich demzufolge nur durch einen Skalen-Faktor unterscheiden. [100], [155]

Für eine weitere quantitative Analyse wurden die Relaxationszeit  $\tau_R$  und die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  simultan mit den beiden Perkolationsgleichungen (5.8, 5.9) beschrieben. Daraus resultierten die Werte für den kritischen Füllstoff-Volumenbruch  $\Phi_c$  und die kritischen Exponenten  $\mu_P$  und  $q_P$ . Zusätzlich werden die Grenzwerte für die Leitfähigkeit  $\sigma_\infty$  und die Relaxationszeit  $\tau_\infty$  bei vollständig belegtem Perkolationsnetzwerk ( $\Phi = 1$ ) erhalten.



$\phi_c$	0.14185
$\tau_\infty$	$1.73 \cdot 10^{-10}$ s
$q_p$	3.46
$\sigma_\infty$	0.0071 S/cm
$\mu_p$	2.24

Abbildung 5.15: Perkolationsverhalten der S-SBR-Proben mit verschiedenen Rußkonzentrationen (durchgezogene Linien stellen die Fitkurven dar)

$$\sigma_{dc} = \sigma_\infty \left( \frac{\Phi - \Phi_c}{1 - \Phi_c} \right)^{\mu_p} \text{ für } \Phi > \Phi_c \quad (5.8)$$

$$\tau_R = \begin{cases} \tau_0 \left( \frac{\Phi_c - \Phi}{\Phi_c} \right)^{-q_p} & \text{für } \Phi < \Phi_c \\ \tau_\infty \left( \frac{\Phi_c - \Phi}{1 - \Phi_c} \right)^{-q_p} & \text{für } \Phi > \Phi_c \end{cases} \quad (5.9)$$

Der Exponent  $\mu_p$  ist der Leitfähigkeits-Exponent beschrieben nach  $\mu_p = \nu_p(d_w - d_f + 1)$ . Der Exponent  $q_p$  hängt mit dem Diffusionsexponenten,  $d_w$ , und dem Korrelationslängenexponent  $\nu_p$  zusammen durch  $q_p = \nu_p d_w$ .

Die Anpassung der Fitfunktionen (5.8, 5.9) an die experimentellen Daten und die erhaltenen Fitparameter finden sich in Abbildung 5.15.

Die Perkolationsstheorie sagt für alle dreidimensionalen Netzwerke universelle kritische Exponenten von  $\mu_p = 2$  und  $q_p = 3.3$  voraus. Von den Fitparametern in Abbildung 5.15 ist ersichtlich, dass die erhaltenen Exponenten  $\mu_p = 2.24$  und  $q_p = 3.46$  sehr gut mit diesen Vorhersagen übereinstimmen. Häufig werden deutlich größere Werte erhalten. Ein Grund dafür kann die geringe Anzahl an Messpunkten im Bereich der Perkolationschwelle sein.

Die maximale Gleichstromleitfähigkeit bei  $\sigma_\infty$  liegt deutlich unter dem theoretisch erwartbaren Wert von  $\sigma_\infty = \sigma_{Ru\beta} = 10^1$  S/cm. Auch der Wert für  $\tau_\infty$  liegt deutlich unterhalb der Relaxationszeit welche für die Bewegung über einen Rußcluster notwendig ist. Demzufolge lässt sich der Ladungstransport über ein Rußnetzwerk nicht allein mit Hilfe des Perkolationsmodells beschreiben. Ein Grund dafür ist, dass sich die Rußaggregate nicht direkt berühren, sondern ständig von einer dünnen Polymerschicht

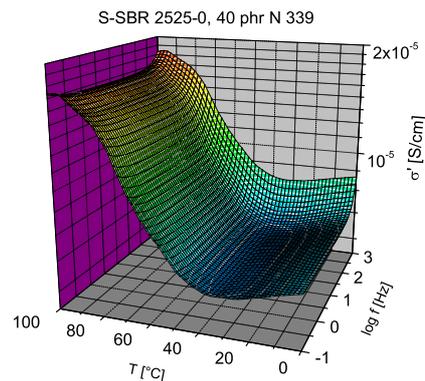


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der S-SBR-Probe mit 40 phr N 339

von 1 – 10 nm Dicke umgeben sind. Um von einem Rußaggregat zu einem anderen zu gelangen, müssen die Elektronen demzufolge zunächst die Lücke zwischen benachbarten Rußaggregaten überwinden. In ungeordneten Systemen kann dieser Ladungstransport, wie bereits in Kapitel 2 erläutert, durch Hopping- oder Tunneling-Prozesse stattfinden.

### Untersuchung von Lücken- und Tunnelprozessen

Im Fall von Hopping wird die Bewegung von Ladungen in diesen Systemen durch eine elektrische Relaxation begleitet. Diese Bewegung der Ladungsträger benötigt eine charakteristische Relaxationszeit  $\tau$ . Nur wenn die Frequenz des äußeren Feldes kleiner ist als  $\omega = 1/\tau$ , kann das Feld die Ladungsverteilung unterstützen. Für Hopping-Transportprozesse ist eine Aktivierungsenergie notwendig, welche es erlaubt, die Lücken zwischen den Rußclustern zu überwinden. Aus diesem Grund zeigen Hopping-Transport-Prozesse eine Temperaturabhängigkeit, wobei die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur nach einem Arrhenius-Gesetz ansteigt.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Temperaturabhängige dielektrische Messungen (Abbildung 5.16) zeigen jedoch, dass der temperaturabhängige Bereich der Leitfähigkeit erst bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur beginnt. Aus diesem Grund wird nun das Modell des Elektronentunnels genauer betrachtet.

Dem Modell von Kawamoto [68] folgend, lässt sich der Hochfrequenz-Relaxations-

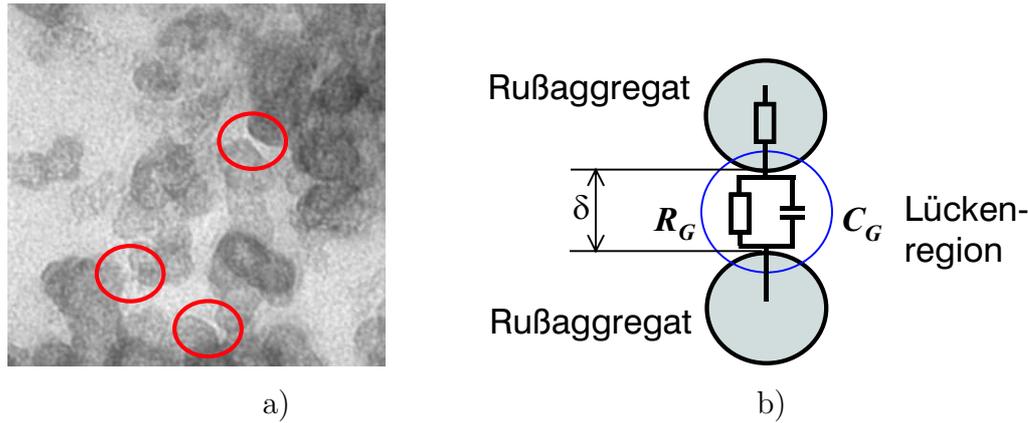


Abbildung 5.17: a) TEM-Messung einer rußgefüllten Probe (S-SBR 2525, 40 phr N 339), b) Modellierung des Lücken-Prozesses

prozess der rußgefüllten Elastomere dem Lückenprozess zuordnen, wobei die Lücken zwischen den Aggregaten als parallele Anordnung eines Mikro-Kondensators und eines Mikro-Widerstandes behandelt werden können. In Abbildung 5.17a ist ein Beispielbild der Probe mit 40 phr N 339 dargestellt, die Lücken zwischen den Primäraggregaten sind hervorgehoben. Werden zwei solche durch “Bound Rubber“ verbundene Rußaggregate betrachtet (Abbildung 5.17b), so bildet diese Einheit einen Mikro-kondensator mit der Kapazität  $C_G$  und der “Bound Rubber“ einen Widerstand  $R_G$ . Der Widerstand wird als ein quantenmechanischer Tunnelstrom über eine Potentialbarriere berechnet und ergibt sich somit als eine exponentielle Funktion des Abstandes.

Die charakteristische Frequenz solch eines Schaltkreises ist  $\omega = 1/R_G C_G$ . Die Kapazität lässt sich nach Gleichung (5.11) berechnen, wobei  $A$  die Querschnittsfläche der Lücken und  $\bar{\delta}$  die Lückenbreite darstellt. Der Widerstand wird dann nach Gleichung (5.12) als ein quantenmechanischer Tunnelstrom über eine Potentialbarriere modelliert.

$$C_G = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{\bar{\delta}} \quad (5.11)$$

$$R_G = \frac{16\pi^2 \hbar}{3e^2} \frac{\bar{\delta}}{k_0 A} \exp(k_0 \bar{\delta}) \quad (5.12)$$

$$\text{mit } k_0 = \frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\bar{V}}$$

$k_0$  beschreibt die Potentialbarriere mit der Potentialhöhe  $\bar{V}$ ,  $\hbar$  die reduzierte Planck-Konstante und  $m_e$  die Masse eines Elektrons.

Die charakteristische Frequenz eines Tunnelvorgangs über eine Ruß-Ruß-Verbindung kann dann beschrieben werden, indem  $C_G$  und  $R_G$  mit den Gleichungen (5.11) und

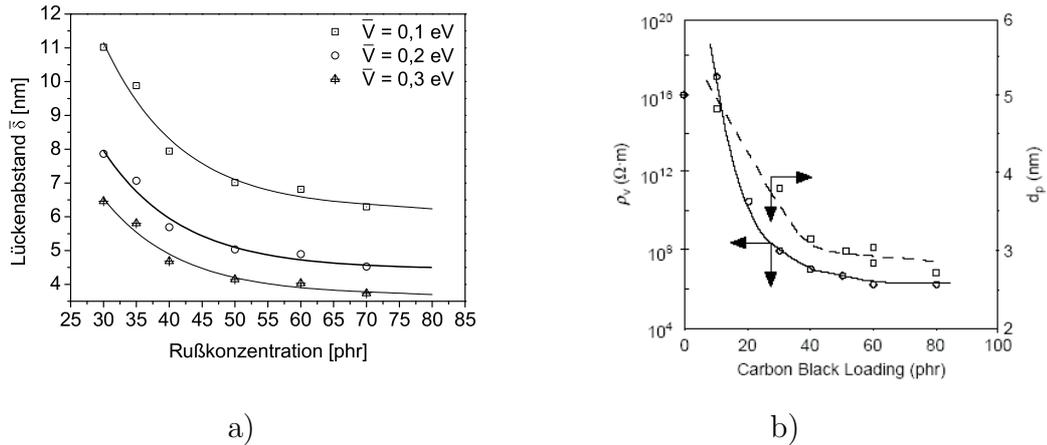


Abbildung 5.18: a) Berechneter Lückenabstand bei Variation der Potentialhöhe  $\bar{V}$ , b) Literaturergebnis von Kohyija et al. für NR mit N 330 [156]

(5.12) ersetzt werden, dies resultiert in Gleichung (5.13).

$$\omega_G = \frac{1}{R_G C_G} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \hbar \epsilon_0} \frac{k_0}{\epsilon} \exp(-k_0 \bar{\delta}) \quad (5.13)$$

Unter Anwendung dieses Modells mit der Annahme einer typischen Potentialbarriere von 0.1 - 0.3 eV [67] und einer dielektrischen Konstante in der Lücke von  $\epsilon = 3$ , wird eine Lückenbreite zwischen  $\bar{\delta} = 4 - 10$  nm berechnet, welche eine sinnvolle Größenordnung für das quantenmechanische Tunneln von Elektronen darstellt (Abbildung 5.18). Die Lücke korrespondiert demzufolge zu der minimalen Distanz zwischen benachbarten Primäraggregaten. Ein wichtiges Ergebnis ist dabei, dass die Lückenbreite  $\bar{\delta}$  mit zunehmender Rußkonzentration sinkt und schließlich einen Plateauwert erreicht, welcher von der eingesetzten Potentialhöhe  $\bar{V}$  abhängt. Diese Abnahme ist relativ gut mit einer allgemeinen exponentiellen Funktion

$$y = A_1 * \exp(-x/A_2) + A_3 \quad (5.14)$$

beschreibbar. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kohyija et al. [156], in welchen die Lückengröße zwischen Rußclustern in Naturkautschuk über 3D-Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wurde. Für den Rußtyp N 330 wurden in dieser Arbeit Lückengrößen zwischen  $\bar{\delta} = 3 - 6$  nm gefunden. Auch hier konnte ein exponentieller Abfall mit steigendem Füllstoff-Volumenbruch und eine Korrelation zu Leitfähigkeitsmessungen (siehe Abbildung 5.18b) nachgewiesen werden.

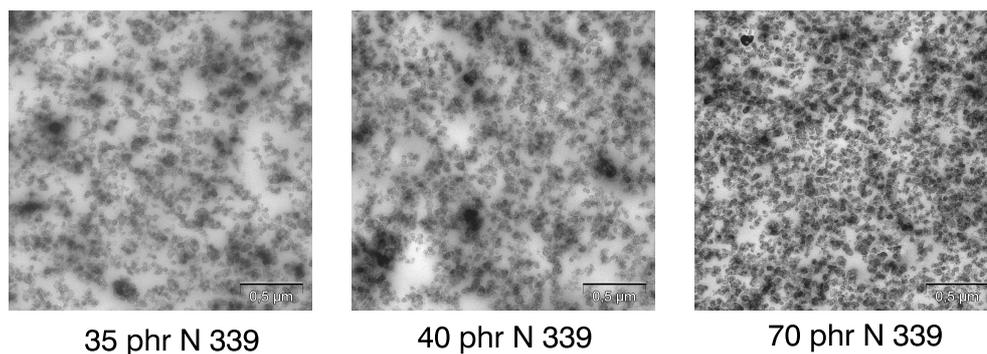


Abbildung 5.19: TEM-Aufnahmen von S-SBR-Ruß-Kompositen mit 35, 40 und 70 phr N 339

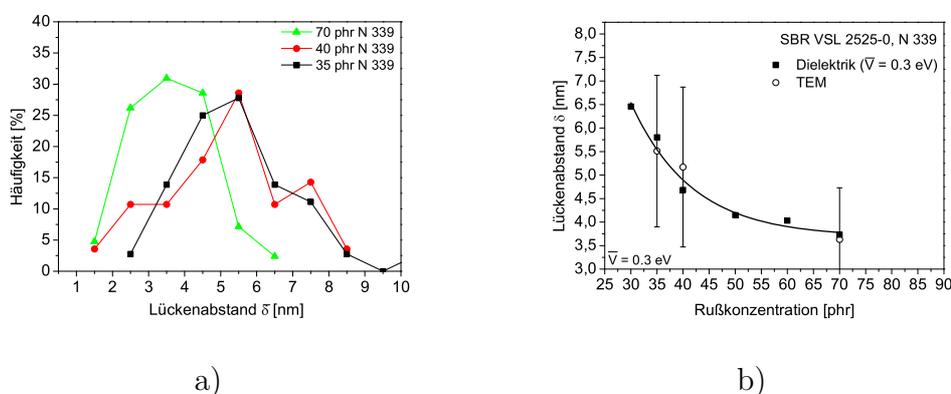


Abbildung 5.20: a) Auswertung der Lückenbreite durch 2D-TEM-Messungen und b) Vergleich der ausgewerteten Lückenbreite aus TEM- und dielektrischen Messungen

### Verifizierung der dielektrischen Messungen durch 2D-TEM-Messungen

Zur Überprüfung der gefundenen Ergebnisse und Bestimmung der richtigen Potentialhöhe wurden an den Proben mit 35 phr N 339, 40 phr N 339 und 70 phr N 339 transmissionselektronenmikroskopische Bilder (Abbildung 5.19) aufgenommen und ausgewertet.

Die Lückenbreite wurde dabei mit Hilfe des Messprogramms iTEM bestimmt. Um eine ausreichende Statistik zu bekommen, wurden von jeder Probe jeweils drei Schnitte und zehn Bilder ausgewertet. In Abbildung 5.20a ist die Häufigkeitsverteilung der gefundenen Aggregatabstände aufgetragen, aus welcher anschließend die mittlere Lückenbreite bestimmt wurde. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um Lücken zwischen den Primäraggregaten handelt und nicht um Lücken zwischen Primärpartikeln. Diese Auswertungen sind in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass es sich bei den Primäraggregaten um die kleinste im Kautschuk dispergierbare Einheit von Ruß handelt.

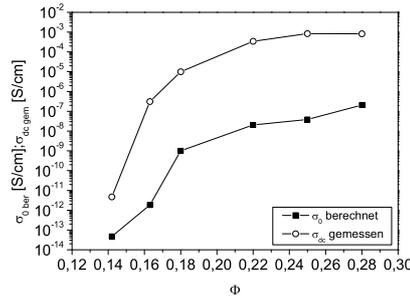


Abbildung 5.21: Berechnung der Tunnel-Leitfähigkeit  $\sigma_0$  nach Gleichung 5.15 und Vergleich mit der gemessenen Leitfähigkeit  $\sigma_{dc}$

Die erhaltenen mittleren Lückenbreiten wurden mit den Werten verglichen, die sich durch die Auswertung der dielektrischen Spektren ergaben. Es zeigt sich dabei eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Methoden, unter der Voraussetzung, dass bei der Auswertung der dielektrischen Messungen die Potentialhöhe  $\bar{V} = 0.3$  eV gewählt wurde. In Abbildung 5.20b ist der Vergleich der beiden Methoden dargestellt. Als minimale Lückenbreite werden Werte zwischen  $\bar{\delta} = 3 - 4$  nm erhalten. Hierbei ist natürlich zu beachten, dass Auswertungen von 2D-TEM-Messungen zu einer hohen Streuung der Ergebnisse führen, da der maximale oder minimale Abstand nicht immer exakt in der Schnittebene liegt. Dies führt zu den großen Fehlerbalken in Abbildung 5.20b.

Die Berechnung der Lückenbreite erlaubt auch die Berechnung der Tunnel-Leitfähigkeit nach Gleichung (5.15).

$$\sigma_0 = \frac{3e^2 k_0}{16\pi^2 \hbar} \exp(-k_0 \bar{\delta}) \quad (5.15)$$

Diese liegt, wie in Abbildung 5.21 aufgetragen, deutlich unterhalb der gemessenen Leitfähigkeit. Ähnliche Ergebnisse wurden schon von Sheng et al. [66] gefunden. Das Ergebnis lässt sich über die stark unterschiedlichen Längenskalen zwischen gut leitenden Bereichen und schlecht leitenden Lücken erklären, da die Feldstärke über die Lücken entsprechend stark vergrößert ist.

## 5.2 Variation des Rußtyps

Im Folgenden soll der Einfluss des Rußtyps auf die untersuchten Eigenschaften untersucht werden. Es wurde dabei zum einen die Primärpartikelgröße und zum anderen

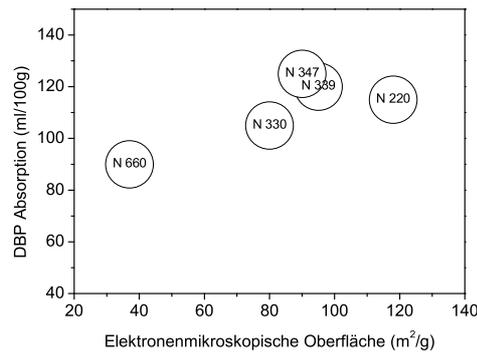


Abbildung 5.22: Einordnung der verwendeten Rußtypen nach Oberfläche und DBP-Zahl

die Rußstruktur bei gleicher Partikelgröße variiert. In Abbildung 5.22 sind die verwendeten Rußtypen nach ihrer Oberfläche und ihrer DBP-Zahl eingeordnet. Für eine Variation der Primärpartikelgröße wurde zwischen den Rußen N 220, N 330 und N 660 unterschieden. Der Einfluss der Rußstruktur wurde anhand der Rußtypen N 330, N 339 und N 347 untersucht.

### 5.2.1 Dielektrische Relaxationspektroskopie

In Abbildung 5.23 sind die Realteile der Leitfähigkeit und der Permittivität für die untersuchten Systeme dargestellt. Es zeigt sich dabei, dass die eingesetzte Rußstruktur einen sehr geringen Einfluss auf die Leitfähigkeitswerte hat. Die Leitfähigkeit steigt mit steigender Rußstruktur, die Unterschiede liegen jedoch innerhalb einer Größenordnung. Im Gegensatz dazu hat die Primärpartikelgröße einen deutlichen Einfluss. Während das Komposit mit N 660 nahezu keine Leitfähigkeit aufweist, sind die beiden Proben mit N 330 und N 220 schon deutlich leitfähig. Ähnliche Effekte sind auch in der Permittivität zu erkennen. Die Rußstruktur hat auf die Position des Relaxationsprozesses nur einen geringen Einfluss, die Relaxationsstärke nimmt mit zunehmender Rußstruktur leicht ab. Die zunehmende Rußpartikelgröße zeigt sich in einer Abnahme der Permittivität. Hierbei konnte die Probe mit N 220 nicht ausgewertet werden, da die hohe Leitfähigkeit dieses Systems zu einem sehr niedrigen Phasenwinkel führt. Dies entspricht der Grenze des Messgeräts, daher kann die Permittivität in solchen Fällen nicht mehr aufgelöst werden. Sowohl mit zunehmender Rußstruktur als auch mit abnehmender Rußpartikelgröße verschiebt sich der beobachtete Relaxationsprozess zu höheren Frequenzen. Die Verschiebung ist dabei mit variiertem Rußpartikelgröße deutlich ausgeprägter.

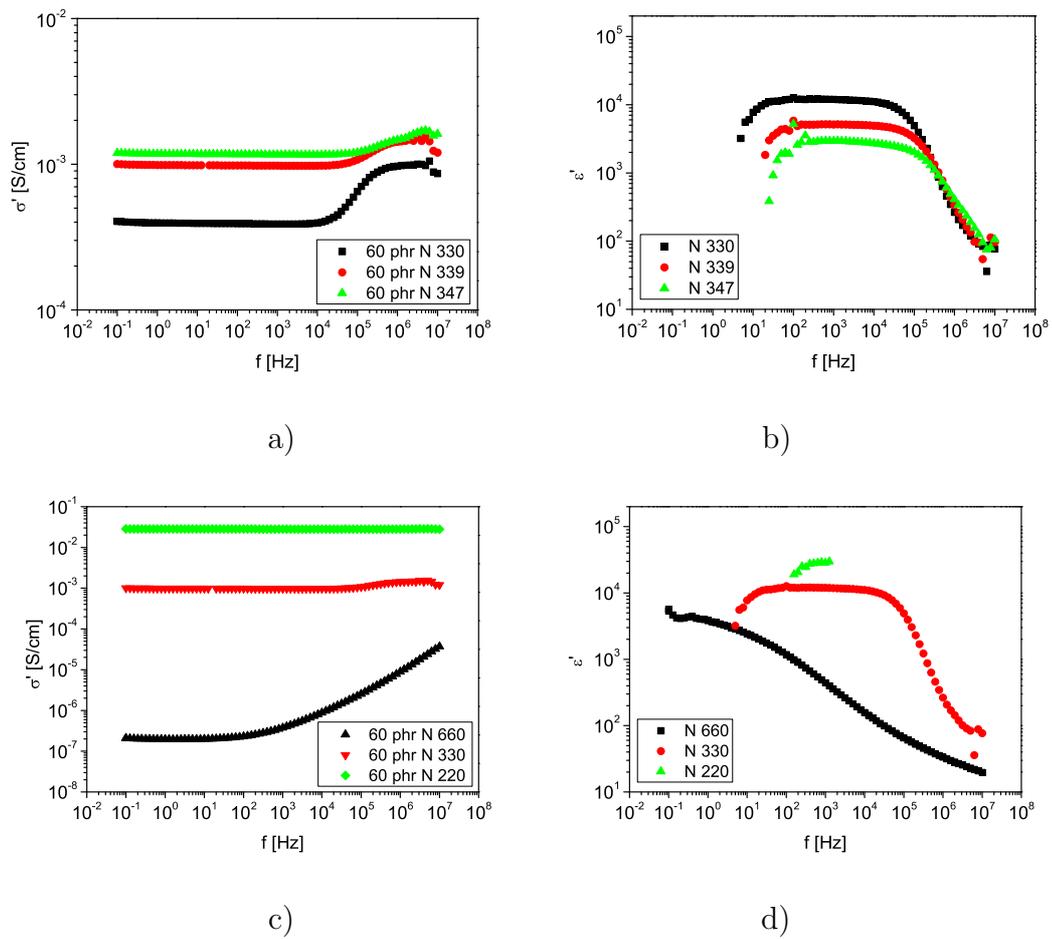


Abbildung 5.23: Vergleich der Realteile der Leitfähigkeit (a,c) und der Permittivität (b,d) bei Variation der Rußstruktur (a,b) und der Primärpartikelgröße (c,d)

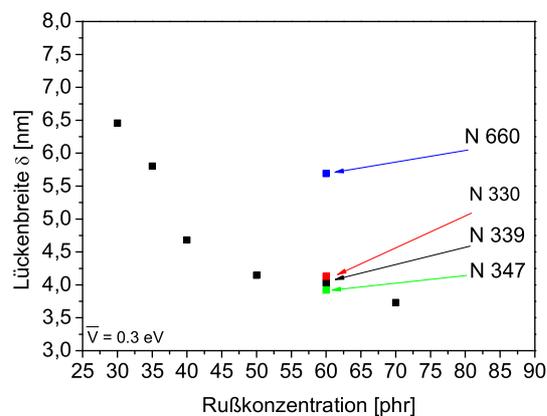


Abbildung 5.24: Vergleich der ausgewerteten Lückenbreite durch dielektrische Messungen nach Variation des Rußtyps

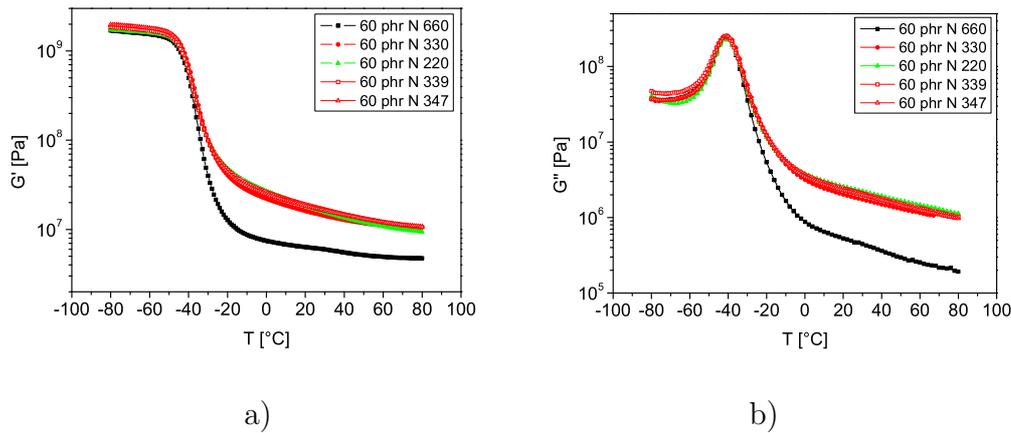


Abbildung 5.25: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen an S-SBR mit 60 phr verschiedener Rußtypen wie angegeben, a)  $G'$ , b)  $G''$  (1 Hz, 0,5 %)

In Abbildung 5.24 sind die berechneten Lückenabstände für die verschiedenen Rußtypen angegeben. Mit abnehmender Rußpartikelgröße nimmt der Lückenabstand deutlich ab, von 5,5 nm für N 660 auf 4 nm für N 330. Der Abstand für N 220 konnte aufgrund der ungenauen Permittivitätswerte nicht berechnet werden. Auch bei einer Änderung der Rußstruktur gibt es Unterschiede im Lückenabstand, dieser sinkt hierbei mit zunehmender Rußstruktur. Die Unterschiede bewegen sich jedoch im Zehntelbereich. Die unterschiedliche Primärpartikelgröße hat demzufolge einen großen Einfluss, der Einfluss der Rußstruktur ist ebenfalls zu sehen, aber geringer.

## 5.2.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

Im Vergleich der verschiedenen Rußtypen mit unterschiedlicher Struktur, jedoch ähnlicher Primärpartikelgröße, zeigt sich auch in den dynamisch-mechanischen Messungen kein signifikanter Unterschied. Eine Variation der Primärpartikelgröße führt, analog zu den dielektrischen Messungen, auch in den dynamisch-mechanischen Messungen zu deutlicheren Effekten. In Abbildung 5.25 sind der Speicher- und der Verlustanteil des Schermoduls für alle untersuchten Systeme aufgetragen. Für die Systeme wird mit abnehmender Primärpartikelgröße eine zunehmende Verbreiterung des Glasübergangs sowohl für  $G'$  als auch für  $G''$  gefunden. Die Rußstruktur scheint nahezu keinen Einfluss zu haben. Es ist weiterhin keine systematische Variation der Höhe des  $G''$ -Maximums zu detektieren. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Robertson et al. [157], welche daraus schlossen, dass der Ruß-Typ keinen Einfluss auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung hat. Eine präzisere Aussage ist jedoch, dass die Veränderung des  $G''$ -Maximums allein keine sichere Möglichkeit zur Beurteilung der

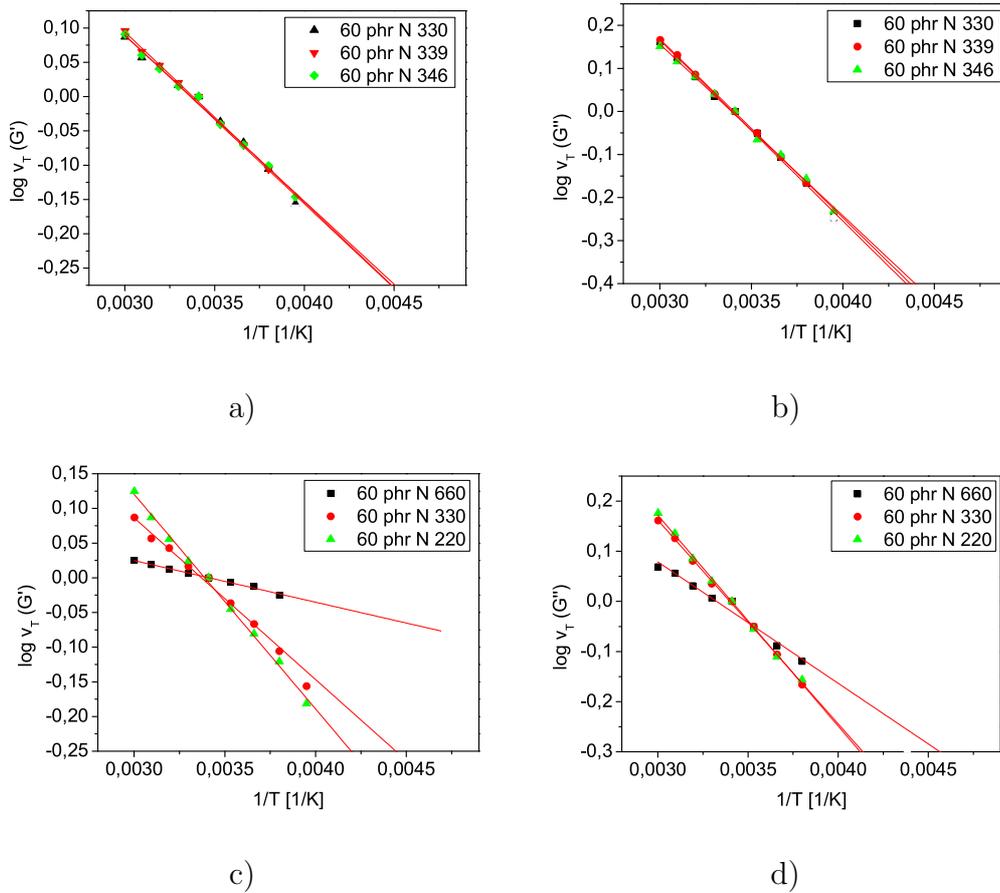


Abbildung 5.26: Vertikalverschiebungsfaktoren als Funktion der reziproken Temperatur für  $G'$  (a,c) und für  $G''$  (b,d) bei Variation der Rußstruktur (a,b) und der Primärpartikelgröße (c,d)

Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist.

Für alle Systeme konnten Masterkurven nur unter Zuhilfenahme von vertikaler Verschiebung erstellt werden. Die vertikalen Verschiebungsfaktoren sind in Abbildung 5.26 als Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Hierbei sind die Verschiebungsfaktoren bei Variation der Rußstruktur nahezu identisch für alle Rußtypen. Die Aktivierungsenergien, welche ein Maß für die Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen sind, weichen nur geringfügig voneinander ab. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die Füllstoff-Füllstoff-Bindungen nahezu identische Eigenschaften haben. Die dielektrischen Messungen, mit welchen nahezu identische Lückenabstände für die drei Systeme bestimmt wurden, bestätigen dies. Bei Variation der Füllstoff-Partikelgröße weichen die vertikalen Verschiebungsfaktoren für den Speicher- und den Verlustmodul deutlich ab. Speziell die Probe mit N 660 zeigt signifikant geringere Verschiebungsfaktoren verglichen mit den Kompositen mit N 220 und N 330. Dies spiegelt sich auch in den

Tabelle 5.4: Aktivierungsenergien, berechnet aus den vertikalen Verschiebungsfaktoren in Abbildung 5.26 vergleichend für verschiedene Rußtypen

Ruß-Typ	$v_T$ ( $G'$ )	$v_T$ ( $G''$ )
	$E_A$ [kJ/mol]	$E_A$ [kJ/mol]
N 330	$4.71 \pm 0.16$	$8.05 \pm 0.16$
N 339	$4.75 \pm 0.11$	$7.94 \pm 0.07$
N 347	$4.63 \pm 0.11$	$7.63 \pm 0.15$
N 220	$5.92 \pm 0.12$	$8.05 \pm 0.15$
N 330	$4.46 \pm 0.14$	$7.78 \pm 0.10$
N 660	$1.15 \pm 0.03$	$4.64 \pm 0.26$

resultierenden Aktivierungsenergien der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen wider, welche mit abnehmender Partikelgröße deutlich zunehmen (Tabelle 5.4). Dies ist in Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen, bei welchen für N 660 ein deutlich größerer Lückenabstand bestimmt wurde, als für N 330. Der Lückenabstand steht demzufolge in direktem Zusammenhang zu dem temperaturabhängigen Verhalten der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen. Ein kleinerer Abstand führt zu einer größeren Aktivierungsenergie.

Die resultierenden Masterkurven nach Horizontal- und Vertikalverschiebung sind in Abbildung 5.27 für die verschiedenen Rußtypen dargestellt. Dabei werden bei Variation der Rußstruktur vergleichbare Masterkurven erhalten. Dies bedeutet, dass auch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung für diese drei Systeme vergleichbar ist. Bei unterschiedlicher Primärpartikelgröße weichen auch die resultierenden Masterkurven nach Horizontal- und Vertikalverschiebung deutlich voneinander ab. Die Verbreiterung des Glasprozesses, sowohl in  $G'$  als auch in  $G''$ , wird mit abnehmender Partikelgröße intensiver.

Dies kann erneut besser durch die Erstellung von Relaxationszeitspektren quantifiziert werden. Die Steigung von  $H(\tau)$  bei Relaxationszeiten oberhalb des Glasprozesses ist dann ein Maß für die Intensität der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung und für die Reichweite des Mobilitätsgradienten auf der Füllstoff-Oberfläche. Die Berechnung von Relaxationszeitspektren mit dem Näherungsverfahren nach Ferry und Williams (Gleichung 5.5) führt zu den in Abbildung 5.28 gezeigten Relaxationszeitspektren. Die für die Variation der Rußstruktur (Abbildung 5.28a) erhaltenen Steigungen von  $H(\tau)$  bei hohen Zeiten sind mit  $m = -0.37$  nahezu identisch. Die Unterschiede sind so gering, so dass eine Interpretation nicht sinnvoll erscheint, außerdem fehlt ein Ruß mit sehr geringer Struktur zum Vergleich. In den Relaxationszeitspektren für die

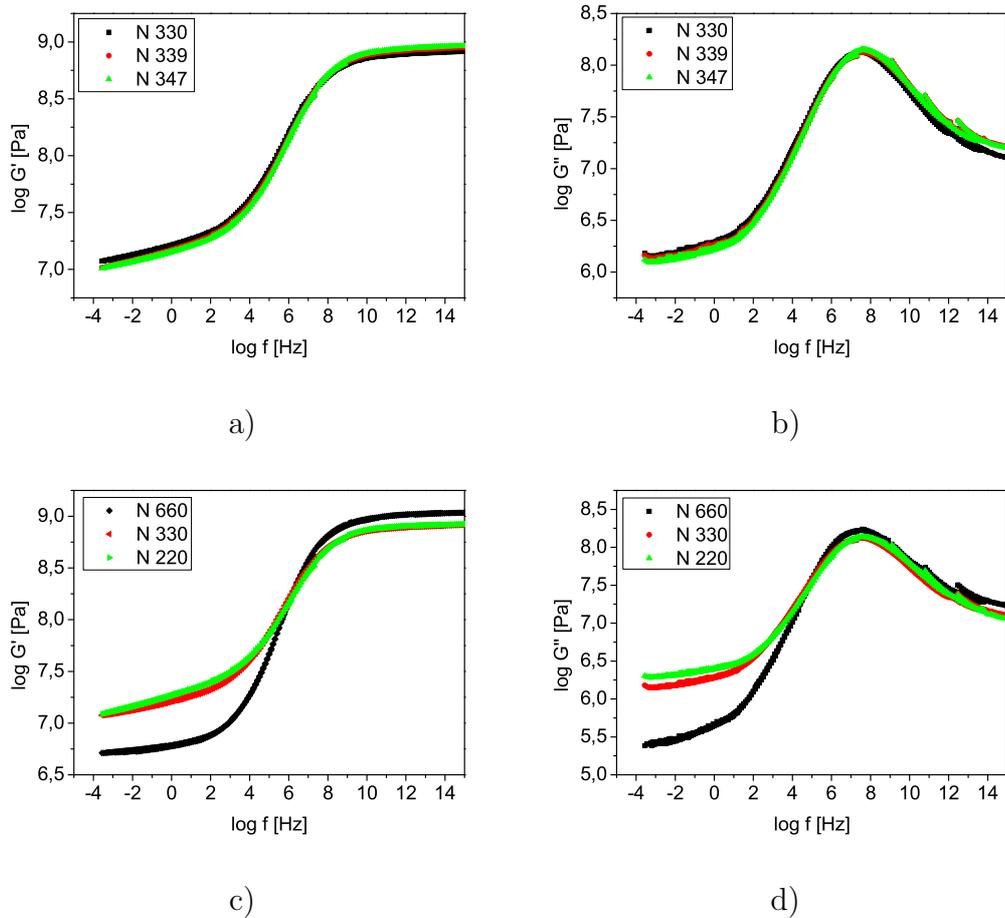


Abbildung 5.27: Masterkurven von S-SBR 2525 für  $G'$  (a,c) und für  $G''$  (b,d) bei Variation der Rußstruktur (a,b) und der Primärpartikelgröße (c,d)

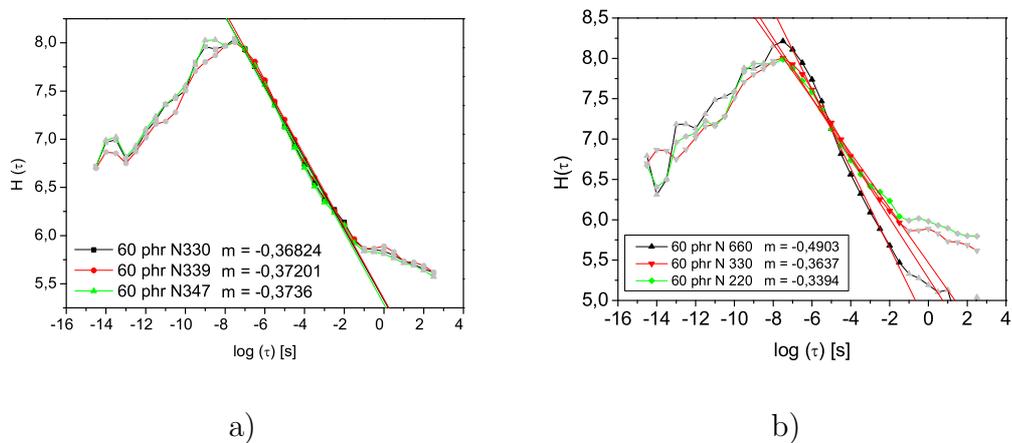


Abbildung 5.28: Relaxationszeitspektren von S-SBR mit a) 60 phr N 330, N 339 und N 347 und b) 60 phr N 660, N 330 und N 220: die Fitkurven entsprechen  $H(\tau) = \tau^m$  mit den angegebenen Werten für  $m$

Systeme mit variiertem Rußpartikelgröße (Abbildung 5.28b) nimmt die Steigung, wie auch in den Masterkurven bereits erkennbar, mit zunehmender Partikelgröße zu. Dies bedeutet, mit zunehmender Partikelgröße wird die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung weniger intensiv. Zusätzlich ist der Anteil der immobilisierten Polymerketten durch die geringere Oberfläche geringer. Beide Effekte zusammen führen zu der beobachteten höheren Steigung für N 660. Für N 220 und N 330 sind die Unterschiede nicht mehr ganz so deutlich, jedoch wird auch hier eine etwas geringere Steigung für N 220 gefunden.

### 5.3 Zusammenfassung

In rußgefüllten Systemen konnte nachgewiesen werden, dass die Glasübergangstemperatur sich nicht mit der Inkorporation verstärkender Füllstoffe verändert. Die unbeeinflusste Dynamik wurde zusätzlich mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Die dielektrischen Untersuchungen erlaubten den Nachweis des Ladungstransport in rußgefüllten Systemen durch quantenmechanisches Tunneln über nanoskopische Lücken. Diese Annahme führte zu der Möglichkeit, den Lückenabstand zwischen Rußpartikeln durch dielektrische Messungen zu bestimmen. Die Berechnung konnte durch Vergleich mit TEM-Messungen bestätigt werden. Die Kombination beider Methoden erlaubte die Bestimmung der Potentialhöhe  $\bar{V}$  in rußgefüllten Systemen als  $\bar{V} \approx 0.3$  eV. Damit wurden Lückenabstände zwischen 3.5 und 7 nm bestimmt, die in der Literatur bestätigt werden. [138], [156]. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Lückenabstand mit zunehmender Konzentration sinkt und schließlich einen Plateauwert im Bereich von ca. 3 nm erreicht. Die erreichte Leitfähigkeit hängt dabei stark mit dem Lückenabstand zusammen. Auch Rußstruktur und Rußpartikelgröße beeinflussen den Lückenabstand und die Leitfähigkeit, dabei hat die Rußpartikelgröße einen deutlicheren Einfluss.

Durch dynamisch-mechanische Messungen konnten weitere Einblicke in den Verstärkungsmechanismus rußgefüllter Polymerkomposite erhalten werden. Bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs konnte die Abnahme von  $G'$  mit der Temperatur der Aktivierung von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zugeordnet werden. Diese werden mit zunehmender Temperatur weicher. Da sich die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur nicht ändert, kann davon ausgegangen werden, dass das von Ferry und Fitzgerald vorgeschlagene Modell des Füllstoff-Füllstoff-Bindungsbruchs als Erklärung für die Temperaturabhängigkeit von  $G'$  nicht ausreicht. Mit der Erstellung von Masterkurven konnten die Effekte von Füllstoff-Bindungen und lokaler Verglasung separiert werden. Hierbei ist für gefüllte Systeme zusätzlich zu der Horizontalverschiebung eine Vertikalverschiebung notwendig. Diese ist Arrhenius-aktiviert, die Aktivierungsenergie

gie steigt mit zunehmender Füllstoff-Konzentration. Zwischen dem Lückenabstand und der Aktivierungsenergie der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen konnte ein Zusammenhang durch Auswertung der vertikalen Verschiebungsfaktoren nachgewiesen werden. Ein kleinerer Lückenabstand führt dabei zu einer größeren Aktivierungsenergie. Der Lückenabstand ist abhängig von der Rußkonzentration und vom Rußtyp. Durch Auswertung der Relaxationszeitspektren lässt sich anhand der Steigung  $m$  der Mobilitätsgradient auf der Füllstoffoberfläche quantifizieren. Die Ausprägung des Mobilitätsgradienten nimmt dabei mit zunehmender Rußkonzentration und abnehmender Primärpartikelgröße zu. Die Rußstruktur hat offenbar keinen signifikanten Einfluss.



# Kapitel 6

## Kieselsäuregefüllte Systeme

Obwohl sich viele Studien in den letzten Jahren intensiv mit Polymer-Kieselsäure-Wechselwirkungen beschäftigt haben, sind auch die Verstärkungsmechanismen von kieselsäuregefüllten Kautschuken noch nicht zufriedenstellend geklärt. Die direkte Wechselwirkung zwischen der Kieselsäure-Oberfläche und den Polymerketten führt mit hoher Wahrscheinlichkeit auch zu einer reduzierten Beweglichkeit der Polymerketten an der Kieselsäure-Oberfläche und damit zu der Bildung des bereits erwähnten "Bound Rubber". Neben dem Herstellungsprozess, welcher durch das Einbringen einer höheren Mischenergie, z.B. durch Erhöhung der Mischdauer oder der Umdrehungszahl ein besseres Aufbrechen der Cluster und damit eine höhere wechselwirkende Oberfläche erreicht [173]-[175], konnte ein Einfluss der Molekulargewichtsverteilung [150], [176] und des Verzweigungsgrades [177] des eingesetzten Polymertyps nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu Rußen verursacht die hydrophile und polare Kieselsäure-Oberfläche jedoch eine eher geringe Wechselwirkung mit der unpolaren Polymermatrix. Die Entfernung aller Hydroxyl-Gruppen durch Behandlung der Kieselsäure-Oberfläche z.B. mit Dimethyldichlorosilan oder Hexamethyldisilan führt zu einer hydrophoben Oberfläche. Allerdings wurde mit solchen Systemen erstaunlicherweise eine schlechtere Dispersion erreicht. Studien [150],[159] zeigten sogar, dass ohne Einsatz von Hydrophobisierungen sogar ein höherer Anteil an "Bound Rubber" gefunden werden konnte. Auch zeigten die so modifizierten Kieselsäuren keine ausreichenden Verstärkungseigenschaften, sondern verhielten sich eher wie inaktive Füllstoffe. Offenbar ist das Vorhandensein von Silanol-Gruppen für die Formation eines verstärkenden Füllstoff-Netzwerks notwendig. Die Anbindung des Polymers an die Füllstoff-Oberfläche erfolgt daher chemisch mittels Kopplungsagenzien über kovalente Bindungen zwischen Füllstoff und Matrix.[158] Die Anzahl an Silanol-Gruppen an der Kieselsäure-Oberfläche beeinflusst mit der Polarität auch die Menge an Wasser, welches auf der Kieselsäure-Oberfläche und in den Poren der Kieselsäure-Aggregate ad-

Tabelle 6.1: Charakteristika der untersuchten Kieselsäuren [178] [179]

Kieselsäure	Hersteller	BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	Glühverlust (2h 105°C)
Aerosil® GR 150	Evonik Degussa	150	1.5 %
Aerosil® GR 200	Evonik Degussa	200	1.5%
Z 1165 MP	Rhodia	155	7.0%
Z 1200 HDRS	Rhodia	189	6.5%
Z 1165 HDRS	Rhodia	145	6.5%
Ultrasil® 7000 GR	Evonik Degussa	175	5.2%
Ultrasil® VN3 GR	Evonik Degussa	175	5.5%
Ultrasil® VN2 GR	Evonik Degussa	145	5.5%

sorbiert ist. Verschiedene Autoren konnten bereits Wasser auf Kieselsäure-Oberflächen mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie [142], [160]-[168], NMR [150], [169] - [172] sowie Röntgendiffraktometrie und Neutronenstreuung detektieren. Ebenso konnte das Vorhandensein von Wasser auch in den Kieselsäure-Elastomer-Kompositen nachgewiesen werden.[142, 160]. Ob das Wasser mit den Polymerketten um die Adsorptionstellen auf der Kieselsäure-Oberfläche konkurriert und möglicherweise auch den Silanisierungsvorgang beeinflusst ist bis heute nur teilweise bekannt. Speziell in praxisnahen Systemen sind hier noch viele Fragen offen.

In diesem Kapitel sollen die Veränderungen der Relaxationsdynamik kieselsäuregefüllter Systeme untersucht werden. Dabei wird auch auf die Molekulardynamik von adsorbiertem Wasser an der Oberfläche der Kieselsäure eingegangen. Verschiedene Kieselsäuren mit variierender Morphologie werden dabei mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Die dielektrischen Eigenschaften der reinen Kieselsäuren werden dann mit silanmodifizierten Kieselsäuren sowie mit Elastomer-Kieselsäure-Kompositen verglichen. Anschließend werden die dynamisch-mechanischen Eigenschaften und damit die Verstärkungswirkung der Elastomer-Komposite untersucht.

## 6.1 Charakteristik der eingesetzten Kieselsäuren

Im Rahmen der Untersuchung wurden Kieselsäuren verschiedener Hersteller untersucht. Neben typischen gefällten Kieselsäuren (Z 1165 MP, Z 1200 HDRS, Z 1165 HDRS, Ultrasil® 7000 GR, Ultrasil® VN3 GR und Ultrasil® VN2 GR) wurden dabei zum Vergleich auch zwei pyrogene Kieselsäuren (Aerosil® GR 150, Aerosil® GR 200) einbezogen. Die Ultrasil®-Kieselsäuren lagen im Gegensatz zu den Rhodia-Kieselsäur-

Tabelle 6.2: Charakteristika der untersuchten hydrophoben Kieselsäuren

Produkt	Kieselsäure	Organosilan
Coupsil® 8109	Ultrasil® VN2 GR	Si 69
Coupsil® 9113	Ultrasil® 7000 GR	Si 69

en in granulierter Form vor. Die Charakteristika der eingesetzten Kieselsäuren sind in Tabelle 6.1 kurz zusammengefasst. Alle Kieselsäuren wurden, in der kommerziell erhältlichen Form vermessen. Es fand keine Einstellung auf einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt statt. Als bereits silanisierte Kieselsäuren wurden die Evonik-Degussa-Produkte Coupsil® 9113 und Coupsil® 6109 (Tabelle 6.2) eingesetzt.

## 6.2 Dielektrische Analyse der Kieselsäuren

Die im Rahmen der Arbeit untersuchten Kieselsäuren wurden mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie frequenz- und temperaturabhängig vermessen. In Abbildung 6.1 ist das dielektrische Spektrum einer Kieselsäure beispielhaft an der Kieselsäure Ultrasil® 7000 GR von Evonik Degussa gezeigt. Der dielektrische Verlust, dargestellt in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz, ist relativ hoch und erreicht, aufgrund von Leitfähigkeitseffekten von noch vorhandenen Ionen, Wassermolekülen und resultierenden Polarisierungseffekten, Werte bis zu  $\varepsilon'' = 10^4$ . Bemerkenswert ist, dass bei Temperaturen oberhalb von ca. 40°C wieder eine Abnahme des dielektrischen Verlustes stattfindet, verbunden mit einer Abnahme der Leitfähigkeit. Bei sehr tiefen Temperaturen zwischen -160°C und -50°C lässt sich ein Relaxationsprozess detektieren, welcher sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt. Dieser Prozess konnte in allen untersuchten Kieselsäuren nachgewiesen werden und hängt demzufolge eng mit der chemischen Struktur der Kieselsäure zusammen. Der Literatur [161],[162] ist zu entnehmen, dass in dem betrachteten Temperatur- und Frequenzbereich keine Relaxationsprozesse aufgrund von wasserfreier Kieselsäure oder von freiem Wasser (Bulk-Wasser) auftreten sollten. Aus diesem Grund können die Relaxationsprozesse nur der Rotationsdynamik von, auf der Kieselsäuroberfläche gebundenem, in der Beweglichkeit eingeschränktem, Wasser zugeordnet werden.

Bevor jedoch eine konkrete Auswertung erfolgen kann, muss verifiziert werden, dass der identifizierte Prozess tatsächlich der Fluktuation von Wasser zugeordnet werden kann. Dafür wurden die Proben bei 150°C für bis zu 5 Stunden ausgeheizt. In Abständen von jeweils einer Stunde wurde die Leitfähigkeit aufgenommen. Aufgrund

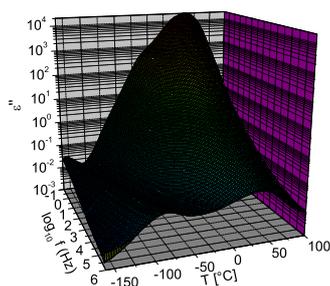
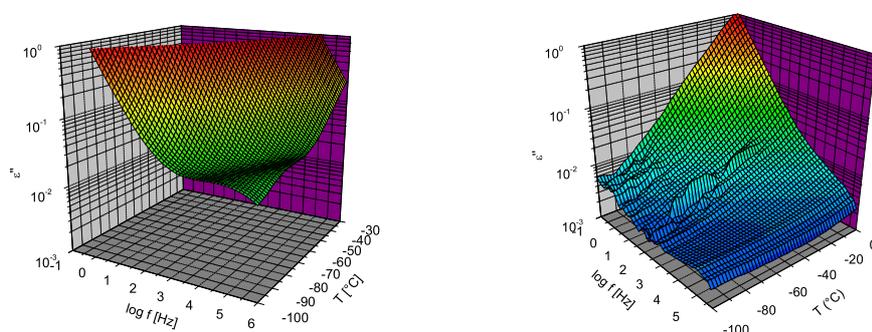
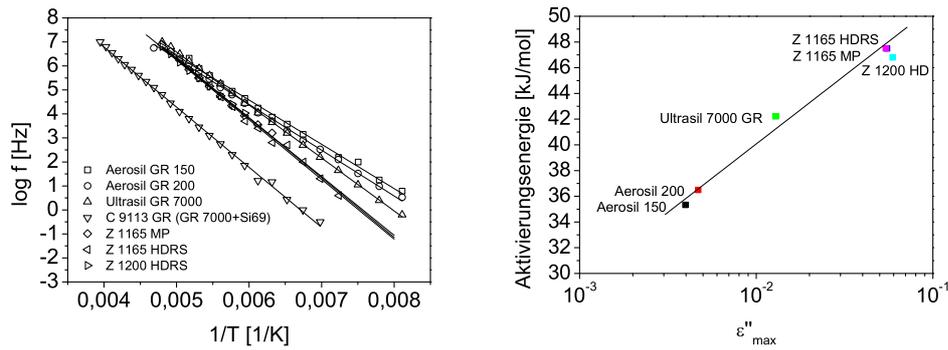
Abbildung 6.1: Dielektrisches Spektrum der Kieselsäure Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR

Abbildung 6.2: Vergleich der dielektrischen Spektren von Z 1165 HDRS vor und nach dem Ausheizen bei 150°C

der Verdampfung von Wasser bei diesen Temperaturen wurde eine signifikante Abnahme der Leitfähigkeit von  $10^{-12}$  auf  $10^{-14}$  S/cm gemessen. Bei den angewendeten Temperaturen kann davon ausgegangen werden, dass Silanol-Gruppen oder andere funktionelle Gruppen nicht beeinflusst werden. Nach dem Ausheizen wurden die Proben direkt erneut vermessen. Der Vergleich zwischen nicht-ausgeheizter und ausgeheizter Probe ist anhand der Probe Z 1165 HDRS beispielhaft in Abbildung 6.2 dargestellt. Nach dem Ausheizen ist der dielektrische Verlust aufgrund des verdampften Wassers deutlich reduziert. Außerdem ist klar zu sehen, dass der Relaxationsprozess bei niedrigen Temperaturen nicht mehr detektierbar ist. Dieser Effekt ist für alle Proben qualitativ gleich. Der Tieftemperaturprozess ist demzufolge tatsächlich auf Fluktuationen von Wassermolekülen zurückzuführen.

Für eine quantitative Analyse der dielektrischen Spektren von allen untersuchten Proben wurde die Cole-Cole-Funktion 2.21 an die Daten gefittet, um die Aktivierungsdiagramme für die untersuchten Proben zu erstellen.  $\epsilon'$  und  $\epsilon''$  wurden dabei simultan gefittet. Die resultierenden Fitparameter sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Die



a)

b)

Abbildung 6.3: a) Aktivierungsdiagramm des wasserbasierten Relaxationsprozesses für verschiedene Kieselsäuren und b) Korrelation zwischen Aktivierungsenergie und Peakhöhe

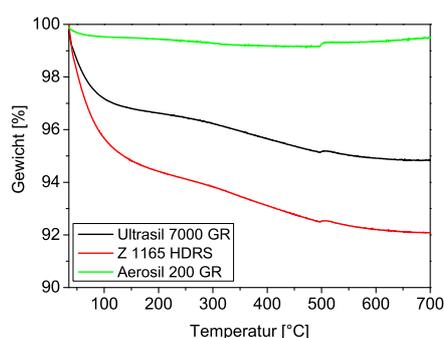
Abbildung 6.3a zeigt die Auswertung der Aktivierungsenergie für alle untersuchten Kieselsäuren.

Die erhaltenen Aktivierungsenergien sind zunächst relativ ähnlich für alle Kieselsäure-Typen, unabhängig von der Oberfläche. Die Werte liegen um 0.4 eV (ca. 40 kJ/mol) und damit in dem Bereich der Literaturwerte. Bei genauer Betrachtung gibt es jedoch signifikante Unterschiede. Die beiden pyrogenen Kieselsäure Aerosil<sup>®</sup> 150 und Aerosil<sup>®</sup> 200 zeigen die geringste Aktivierungsenergie von 35-36 kJ/mol. Die Proben von Evonik (Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR, VN2 GR and VN3 GR) haben ebenfalls sehr ähnliche Aktivierungsenergien (40-42 kJ/mol), auch die Relaxationsrate ist nahezu identisch. Die Kieselsäuren von Rhodia zeigen deutlich niedrigere Relaxationsraten und höhere Aktivierungsenergien. Auch hier liegen die Aktivierungsenergien für die einzelnen Proben sehr eng zusammen. (46-47 kJ/mol). Abbildung 6.3 zeigt den Zusammenhang zwischen der Peakhöhe und der Aktivierungsenergie. Hierbei nimmt mit zunehmender Relaxationsstärke auch die Aktivierungsenergie zu. Da eine hohe Relaxationsstärke einer hohen Dichte an Wassermolekülen entspricht, zeigt dies eindeutig, dass hohe Feuchtigkeit auch zu einer hohen Aktivierungsenergie führt.

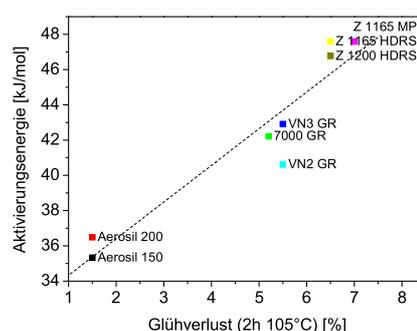
Bei einem Vergleich der Herstellerangaben zu den Restfeuchtigkeitswerten der einzelnen Proben wird diese Korrelation bestätigt. Die beiden Proben mit der geringsten Feuchtigkeit (Aerosil<sup>®</sup> 150 und 200) haben auch die geringsten Aktivierungsenergien. Ähnliches gilt für die gefällten Kieselsäuren von Evonik und Rhodia. Zur Überprüfung der Herstellerangaben wurden von einzelnen Kieselsäure-Proben thermogravimetrische Messungen (TGA) zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes durchgeführt. Die TGA-Messungen sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Werte entsprechen dabei, auf-

Tabelle 6.3: Fitparameter nach Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 5.1) an die linearen Kurven im Aktivierungsdiagramm (Abbildung 6.3a)

Kieselsäure	Aktivierungsenergie [kJ/mol]	Relaxationsrate $\log(f)$ [Hz]
Aerosil <sup>®</sup> 150	35.33	15.65
Aerosil 200	36.49	15.83
Ultrasil <sup>®</sup> 7000 GR	42.21	17.59
Ultrasil <sup>®</sup> VN3 GR	42.91	17.76
Ultrasil <sup>®</sup> VN2 GR	40.61	17.15
Z 1165 MP	47.59	18.74
Z 1165 HDRS	47.59	18.67
Z 1200 HDRS	46.77	18.49



a)



b)

Abbildung 6.4: Thermogravimetrische Messungen an reinen Kieselsäuren und Zusammenhang zwischen Feuchtigkeit und Aktivierungsenergie

grund des etwas veränderten Messverfahrens, nicht exakt den Herstellerangaben; die Reihung der Kieselsäuren bezüglich ihrer Feuchtigkeit ist aber analog. Bei einer Auftragung der gefundenen Aktivierungsenergien gegen die Feuchtigkeit zeigt sich dieser Zusammenhang noch klarer. Der Feuchtigkeitsgehalt korreliert relativ exakt mit den gefundenen Aktivierungsenergien. Dabei gilt, je höher die Feuchtigkeit, um so höher ist auch die Aktivierungsenergie. Ähnliche Ergebnisse wurde auch von Spanoudaki et al. [163] und Cervený et al. [164] gefunden. Hierbei wurde gezielt die Feuchtigkeit von Aerosilen variiert und ein Anstieg der Aktivierungsenergie mit zunehmender Feuchtigkeit gefunden.

Daraus lässt sich schließen, dass mehr Wasser auf der Oberfläche die Relaxationsrate einzelner Wassermoleküle reduziert. Im Maximum kann jedes Wassermolekül

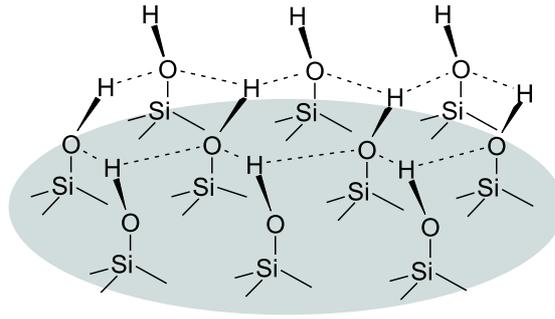


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Kieselsäureoberfläche bei Ausbildung einer Monolage

drei Wasserstoff-Brückenbindungen zu Nachbarn aufbauen. Dies würde einer Aktivierungsenergie von ca. 0.6 eV entsprechen, da alle drei Bindungen für die Bewegung eines Wassermoleküls aufgebrochen werden müssen. Bei einem höheren Feuchtigkeitsgehalt der Probe und dementsprechend mehr Wassermolekülen auf der Kieselsäureoberfläche ist die Chance deutlich größer, dass alle drei Wasserstoff-Brückenbindungen ausgebildet werden. Normalerweise bindet ein Wassermolekül direkt an eine Silanol-Gruppe an. Die Chance eine weitere Wasserstoff-Brückenbindung zu einem anderen Wassermolekül auszubilden ist bei niedrigem Feuchtigkeitsgehalt dementsprechend gering. Ein möglicher Parameter zur Beurteilung des Wasseranteils einer Kieselsäure-Oberfläche ist der Bedeckungsgrad  $\Theta$ . Dieser gibt an wieviel Wasser, bezogen auf die Kieselsäure-Oberfläche, vorhanden ist.

$$\Theta = \frac{h_w}{h_{w,mono}} \text{ mit } h_{w,mono} = S_{specific} \frac{2}{\sqrt{3} d_p^2 \frac{M_{H_2O}}{N_A}} \quad (6.1)$$

Hierbei ist  $h_w$  die gemessene Feuchtigkeit und  $h_{w,mono}$  die Feuchtigkeit, welche für die Ausbildung einer Monolage an Wassermolekülen notwendig wäre. Diese Feuchtigkeit  $h_{w,mono}$  berechnet sich über die spezifische Oberfläche  $S_{specific}$ , die Molmasse von Wasser  $M_{H_2O}$  und die Avogadrokonstante  $N_A$ . Zusätzlich geht der durchschnittliche Partikeldurchmesser  $d_p$  mit ein. Für  $h_w = h_{w,mono}$  wird genau eine Monolage Wassermoleküle auf der Oberfläche aufgebaut. Ist  $h_w > h_{w,mono}$  ist eine größere Wassermenge vorhanden, für  $h_w < h_{w,mono}$  ist der Feuchtigkeitsgehalt geringer. In Abbildung 6.6 ist der Zusammenhang zwischen dem Bedeckungsgrad und der Aktivierungsenergie gegeben. Hierbei ist zu erkennen, dass bei den Kieselsäuren mit einem hohen Bedeckungsgrad auch eine hohe Aktivierungsenergie zu beobachten ist.

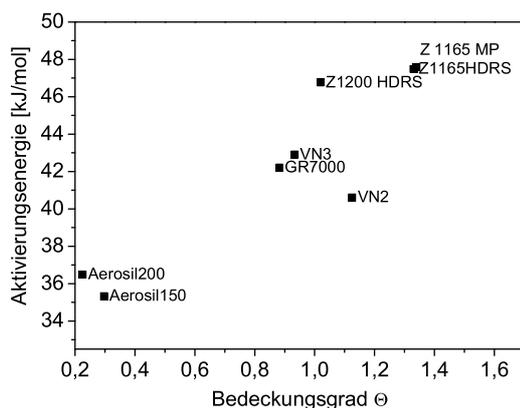


Abbildung 6.6: Vergleich der Aktivierungsenergien mit dem Bedeckungsgrad  $\Theta$  für die untersuchten Kieselsäuren

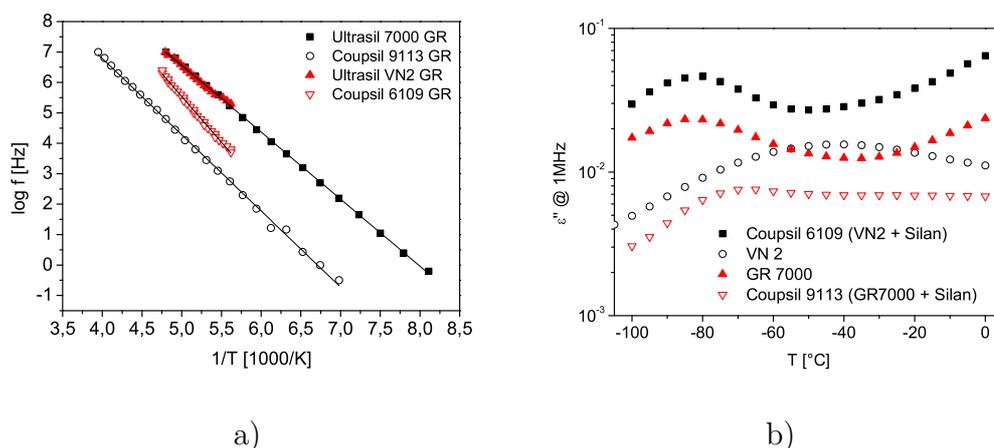


Abbildung 6.7: Vergleich a) der Aktivierungsenergien und b) des dielektrischen Verlustes bei 1 MHz b) für silanisierte und nichtsilanisierte Kieselsäuren

### Silanisierte Kieselsäuren

Die modifizierten Kieselsäuren Coupsil<sup>®</sup> 6109 und Coupsil<sup>®</sup> 9113 zeigen im Vergleich zu den reinen Kieselsäuren ein deutlich verändertes Verhalten. Die Relaxationsrate ist deutlich reduziert und die Aktivierungsenergie erhöht. (Abbildung 6.7a) Dies zeigt, dass die Mobilität der Wassermoleküle auf der Kieselsäureoberfläche stark von Koppelungsagenzien beeinflusst wird. Die Gegenwart von Organosilanmolekülen behindert dabei die Beweglichkeit des Wassers. Die Reduzierung der Beweglichkeit kann dabei zwei Ursachen haben. Zum einen kann durch die Silanisierungsreaktion ein Teil der Wassermoleküle von der Kieselsäureoberfläche verdrängt werden. Diese können sich dann auf unmodifizierten Oberflächenbereichen zu inselähnlichen Ansammlungen

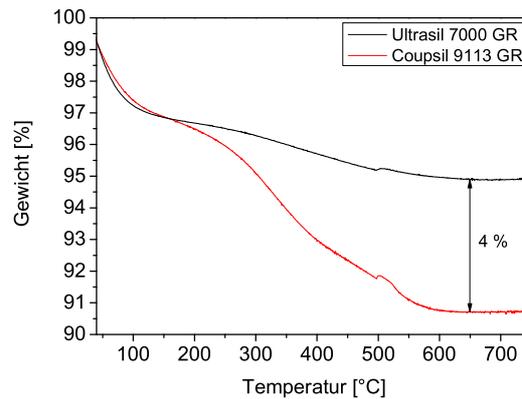


Abbildung 6.8: Thermogravimetrische Messungen an Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR und der organomodifizierten Kieselsäure Coupsil<sup>®</sup> 9113 GR

konzentrieren, woraus für diese Bereiche eine deutlich erhöhte Interaktion der Wassermoleküle untereinander resultiert. Zum anderen können Wassermoleküle auch direkt mit gebildeten Siloxangruppen oder Ethoxy-Gruppen des Organosilans in Wechselwirkung treten. Hierdurch würde ebenfalls die Beweglichkeit der Wassermoleküle reduziert. Die leicht reduzierte Relaxationsstärke, dargestellt in Abbildung 6.7 b lässt jedoch eher auf eine reduzierte Konzentration an Wassermolekülen schließen. Die Ergebnisse thermogravimetrischer Untersuchungen in Abbildung 6.8 zeigen ebenfalls eine geringfügige Reduktion des Feuchtigkeitsgehaltes, dargestellt als Masseverlust bis zu 150°C.

## 6.3 Variation der Kieselsäure-Konzentration

### 6.3.1 Dielektrische Analyse kieselsäuregefüllter Komposite

Die kieselsäuregefüllten Elastomerkomposite wurden ebenfalls mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie untersucht. Für Elastomerkomposite mit nichtleitenden Füllstoffen resultiert diese Messung, analog zu der von ungefüllten Systemen, in der Analyse der Polymerdynamik. In Abbildung 6.9 sind vergleichend das dielektrische Spektrum für die ungefüllte und die mit 80 phr Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR gefüllte Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz dargestellt. In beiden Proben ist der bereits in Kapitel 4 diskutierte Glasprozess der Matrix sichtbar. Der starke Anstieg bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen lässt sich auf Ionen-transportprozesse und Elektrodenpolarisationseffekte zurückführen. Weiterhin zeigen beide Spektren einen Relaxationsprozess bei Temperaturen unterhalb des Glaspro-

zesses. In der ungefüllten Probe ist dieser Prozess deutlich weniger ausgeprägt, als in der kieselsäuregefüllten Probe. Der dielektrische Verlust  $\varepsilon''$  ist in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer konstanten Frequenz von 0.1 MHz in Abbildung 6.10 für alle kieselsäuregefüllten S-SBR-Proben dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der Relaxationsprozess im Niedrigtemperatur-Bereich mit ansteigender Kieselsäurekonzentration intensiviert wird. Der Zusammenhang mit der Kieselsäurekonzentration lässt darauf schließen, dass der in reinen Kieselsäuren beobachtete Prozess, basierend auf den Fluktuationen von Wassermolekülen, auch in den kieselsäuregefüllten Proben sichtbar ist.

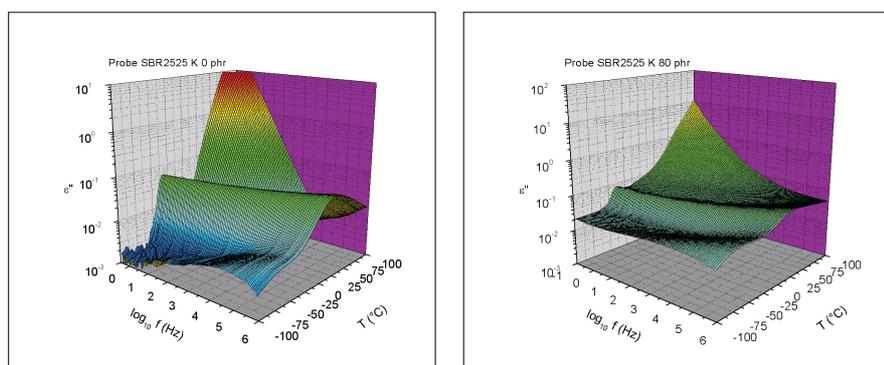


Abbildung 6.9: Vergleich der dielektrischen Spektren von ungefülltem und gefülltem S-SBR 2525-0

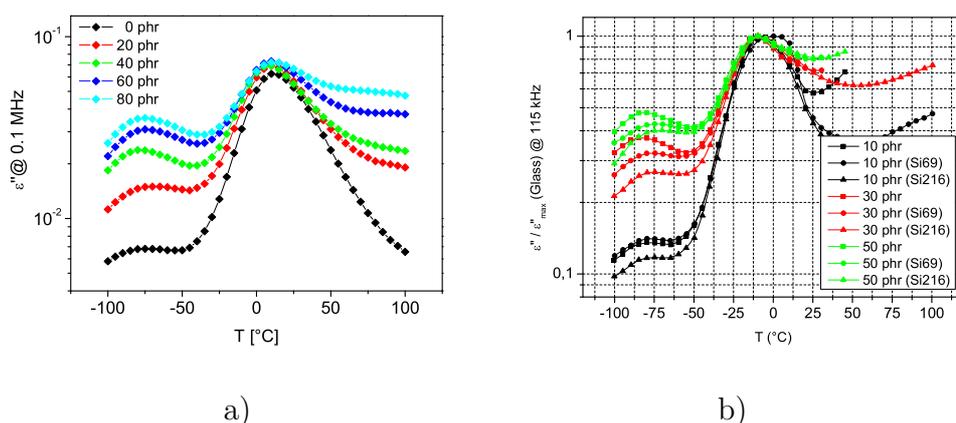


Abbildung 6.10: Dielektrischer Verlust als Funktion der Temperatur in a) S-SBR, b) NR bei 115 kHz [180] bei Variation der Kieselsäurekonzentration

In Abbildung 6.10b ist der gleiche Effekte für Naturkautschuk-Systeme gezeigt.[180] Hierbei wurde zusätzlich zu der Kieselsäure-Konzentration auch der Silan-Typ variiert. Es wird dabei bestätigt, dass die Höhe des Relaxationsprozesses definitiv von der Füllstoff-Konzentration abhängt. Weiterhin ist die Höhe des Prozesses abhängig von

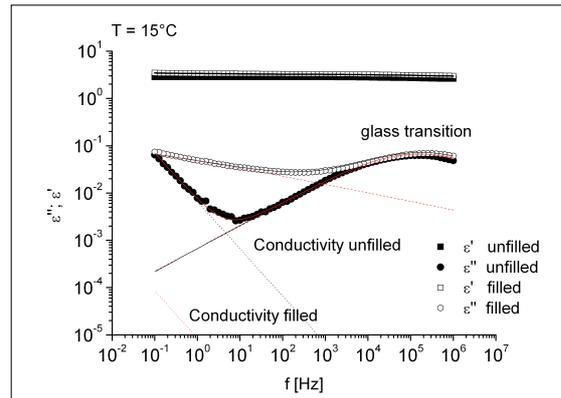
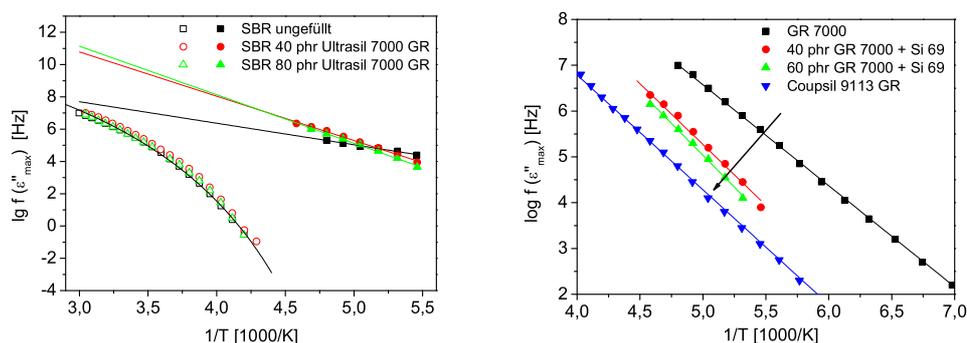


Abbildung 6.11: Anpassung mit Cole-Cole-Funktionen (Gleichung 5.6) für die ungefüllte S-SBR-Probe und die Probe mit 40 phr Kieselsäure für eine Temperatur von  $T = 15^{\circ}\text{C}$

der Modifizierung der Kieselsäure. Dabei ist die Intensität des Prozesses bei Einsatz von organisch modifizierter Kieselsäure deutlich geringer und nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge des eingesetzten Organosilans ab. Dies zeigt, dass zunehmende Silanisierung den Kieselsäurepeak unterdrückt. Bei den Spektren aller S-SBR-Proben wurde die Cole-Cole-Funktion 2.21 an die Daten angepasst um Aktivierungsdiagramme für die identifizierten Relaxationsprozesse zu erstellen. Der Anpassungsprozess ist für die ungefüllte Probe und die Probe mit 40 phr Kieselsäure für eine Temperatur von  $T = 15^{\circ}\text{C}$  in Abbildung 6.11 dargestellt.

Die Leitfähigkeit in den gefüllten Proben ist dabei signifikant niedriger als für die ungefüllte Probe. Dies ist zunächst überraschend, da mit zunehmender Menge an Kieselsäure auch die Menge an Wasser ansteigen sollte. Offenbar findet jedoch während der in-situ-Silanisierung bei relativ hohen Temperaturen eine Abgabe von Wasser statt. Da die modifizierte Kieselsäure anschließend deutlich hydrophober ist, ist die Wasseraufnahme der gesamten Mischung anschließend auch bei niedrigeren Temperaturen reduziert. Es kann ausgeschlossen werden, dass sich das entfernte Wasser in der Kautschukmatrix befindet. Der Anstieg des dielektrischen Verlustes im Hochtemperaturbereich kann nicht mit einer ansteigenden Leitfähigkeit beschrieben werden; es muss ein zusätzlicher Hochtemperaturprozess einbezogen werden. Dieser kann durch zusätzliche Polarisierungseffekte verursacht sein oder einem zweiten Glasprozess von immobilisiertem Polymer in engem Kontakt mit Füllstoffen zugeschrieben werden. Da dieser Prozess aber nicht genau definiert ist und sich das Maximum außerhalb des Messbereiches befindet, ist eine genaue Auswertung schwierig.

In Abbildung 6.12a ist das Aktivierungsdiagramm für die S-SBR-Proben mit 0 phr, 40 phr und 80 phr GR 7000 dargestellt. Der Glasprozess wurde mittels der Vogel-Fulcher-



Abbildungung 6.12: a) Aktivierungsdiagramm von ungefülltem S-SBR und Kompositen mit den Kieselsäure-Konzentrationen 40 phr und 80 phr, b) Vergleich der Aktivierungsenergien für Ultrasil® 7000 GR, Coupsil® 9113 und silanisierte Ultrasil® 7000 GR in SBR

Tabelle 6.4: Darstellung der Fitparameter für S-SBR mit verschiedenen Konzentrationen an Ultrasil® 7000 GR nach Anpassung mit der Vogel-Fulcher-Gleichung (Gleichung 4.2)

Kieselsäure	0 phr	20 phr	40 phr	60 phr	80 phr
$\alpha$ -Prozess					
$E_A$ [kJ/mol]	11.24	10.95	11.56	11.79	11.28
$\log f_0$ [Hz]	11.98	10.66	12.72	13.79	12.24
$T_{VF}$ [K]	185.18	189.75	180.83	177.62	183.48
$\beta$ -Prozess					
$E_A$ [kJ/mol]	11.69	16.48	19.02	18.63	20.17
$\log f_0$ [Hz]	25.51	45.26	52.54	52.17	57.55

Tamman-Gleichung (Gleichung 4.2) beschrieben. Als Fitparameter werden die scheinbare Aktivierungsenergie  $E_A$ , die Relaxationsrate  $\log f_0$  und die Vogel-Temperatur  $T_{VF}$  erhalten. Diese sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Die Position des Glasprozesses wird durch den Zusatz von Kieselsäure nicht verändert, auch die scheinbare Aktivierungsenergie bleibt konstant. Dies bestätigt die NMR- und DMA-Ergebnisse der rußgefüllten Systeme. Die Dynamik der Polymermatrix verändert sich mit Zugabe von Füllstoff nicht. Auch eine Verbreiterung des Glasprozesses ist nicht festzustellen.

Der Niedrigtemperatur-Prozess kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Hierbei ist die Aktivierungsenergie für die gefüllten Proben deutlich anders als für die ungefüllte Probe. Mit Kieselsäure steigt  $E_A$  von 40 kJ/mol auf ca. 60 kJ/mol an. Bei weiterer Zugabe von Kieselsäure tritt keine nennenswerte Änderung mehr auf.

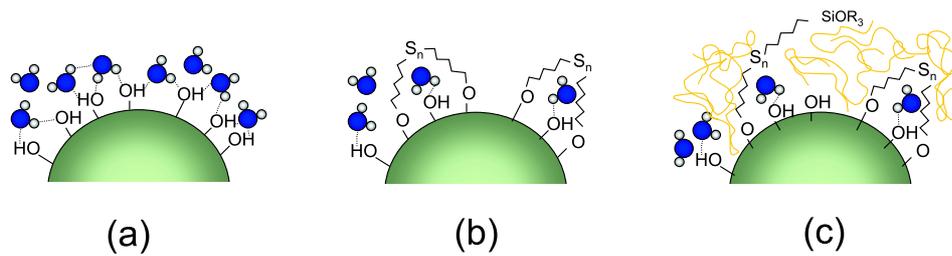


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Beweglichkeit von Wasser auf a) freier Oberfläche, b) silanisierter und c) silanisierter im Polymer

Dies zeigt deutlich, dass der Prozess der ungefüllten Proben einen anderen Ursprung hat, als der der kieselsäuregefüllten Proben. In der ungefüllten Probe wird der  $\beta$ -Prozess detektiert, während in den kieselsäuregefüllten Proben die Beweglichkeit des Wassers auf der Kieselsäure-Oberfläche beobachtet wird.

Bei einem Vergleich des Kieselsäure-basierten Prozesses der gefüllten Proben mit dem Prozess, welcher mit Coupsil beobachtet wird und mit dem der reinen Kieselsäure (6.12b) erkennt man bei Coupsil den größten Effekt auf Relaxationsrate und Aktivierungsenergie im Vergleich zur reinen Kieselsäure. Die gefüllten Proben haben im Vergleich zu Coupsil leicht erhöhte Aktivierungsenergien, aber ebenfalls eine leicht erhöhte Relaxationsrate. Daraus kann geschlossen werden, dass die Wirkung von Polymerketten und von Silanmodifizierung auf die Mobilität von Wasser auf der Kieselsäureoberfläche ähnlich ist. Diese Vorstellung ist in Abbildung 6.13 schematisch dargestellt. Durch Silanisierung speziell mit bifunktionellen Silanen wird die Beweglichkeit von Wassermolekülen eingeschränkt. Sind diese bereits in ihrer Beweglichkeit stark behindert, haben zusätzliche Wechselwirkungen mit den Ketten keinen weiteren Einfluss. Findet die Silanisierungsreaktion jedoch nicht vollständig statt, wie Untersuchungen ergaben [181], können auch Polymerketten die Beweglichkeit von Wassermolekülen entscheidend beeinflussen. Der Einfluss durch die Art des Silanisierungsagens und der erfolgreichen Silanisierung resultiert in einer deutlichen Änderung der Aktivierungsenergie [182].

### 6.3.2 Dynamisch-Mechanische Analyse kieselsäuregefüllter Elastomerkomposite

In Abbildung 6.14a sind der Speichermodul  $G'$  und der  $\tan \delta$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die S-SBR-Materialien mit 0 phr bis 80 phr Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR aufgetragen. In Übereinstimmung mit den dielektrischen Messungen wird keine Verschie-

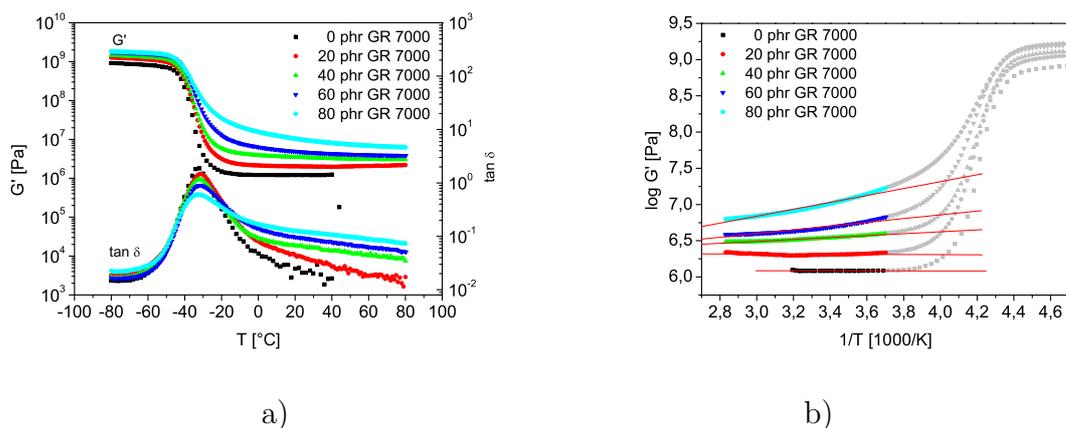


Abbildung 6.14: a) Dynamisch-mechanische temperaturabhängige Messungen, b) Darstellung von  $\log G'$  gegen die inverse Temperatur für kieselsäuregefüllte S-SBR-Systeme

bung des Glasprozesses mit zunehmender Kieselsäure-Konzentration gefunden. Stattdessen wird jedoch, analog zu den rußgefüllten Systemen, mit zunehmendem Füllgrad eine deutliche Verbreiterung des Glasübergangs auf der Hochtemperaturseite des Speichermoduls  $G'$  beobachtet. Weiterhin ist bei Temperaturen oberhalb des Glasprozesses eine Abnahme von  $G'$  mit steigender Temperatur sichtbar. Wie bereits bei den rußgefüllten S-SBR-Systemen analysiert, beruht die Abnahme von  $G'$  mit zunehmender Temperatur auf einem kombinierten Effekt der starken Temperaturabhängigkeit der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen. Dies bedeutet, dass auch in kieselsäuregefüllten Systemen trotz Wasser und Kopplungsanzug ein Mobilitätsgradient auf der Kieselsäure-Oberfläche existieren muss. Weiterhin existieren auch in einem Kieselsäure-Netzwerk offenbar thermisch aktivierte Füllstoff-Füllstoff-Bindungen. Die Intensität der Wechselwirkung und die Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen hängen mit hoher Wahrscheinlichkeit jedoch sehr direkt von der eingesetzten Kieselsäure und dem eingesetzten Organosilan ab. In einer logarithmischen Auftragung des elastischen Schermoduls gegen die inverse Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm, zeigt sich die Veränderung von  $G'$  in einem Anstieg des Speichermoduls mit steigender inverser Temperatur. Bei hohen Temperaturen ist dieser Anstieg näherungsweise linear und folgt demzufolge einem Arrhenius-Verhalten, wie durch die eingefügten Regressiongeraden veranschaulicht ist. (Abbildung 6.14b). Bei geringeren Temperaturen, speziell in der Nähe des Glasübergangs, beschreibt ein linearer Zusammenhang jedoch das Verhalten nicht vollständig. Stattdessen ist die Einführung einer darunterliegenden Potenz-Funktion, beschrieben in [144], [145], notwendig. Die resultierenden Werte für die berechneten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Hierbei steigt die Aktivierungsenergie ebenso wie bei

Tabelle 6.5: Aktivierungsenergien bestimmt aus temperaturabhängigen Messungen

Konzentration	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
0 phr	$0.22 \pm 0.09$
20 phr	$0.93 \pm 0.10$
40 phr	$3.26 \pm 0.06$
60 phr	$6.66 \pm 0.18$
80 phr	$11.22 \pm 0.20$

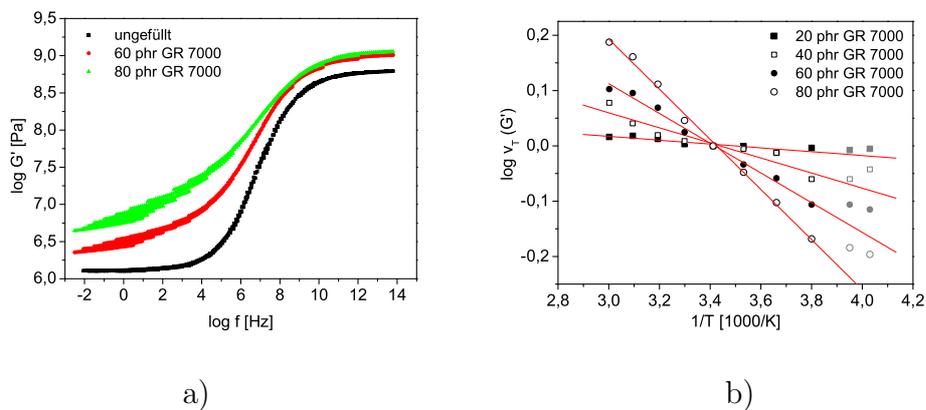


Abbildung 6.15: a) Masterkurven der ungefüllten Probe, sowie der Proben mit 40 phr und 60 phr Kieselsäure, b) Darstellung der vertikalen Verschiebungsfaktoren gegen die inverse Temperatur für die kieselsäuregefüllten S-SBR-Proben

den Rußsystemen mit zunehmender Füllstoff-Konzentration an.

Der Einfluss des temperaturabhängigen Füllstoff-Netzwerks und des Mobilitätsgradienten des Polymers an der Füllstoff-Oberfläche kann auch bei der Erstellung von Masterkurven beobachtet werden. Da die dielektrischen Messungen ergeben haben, dass kein Einfluss der Kieselsäure auf die Dynamik der Matrix besteht, können die horizontalen Verschiebungsfaktoren der ungefüllten Probe auch für die kieselsäuregefüllten Systeme verwendet werden. Abbildung 6.15a zeigt die konstruierten Masterkurven für die ungefüllte Probe und zwei kieselsäuregefüllte Proben mit 60 phr und 80 phr Ultrasil® 7000 GR. Es wird explizit gezeigt, dass für die ungefüllte Probe eine gut passende glatte Masterkurve erhalten wird. Für die beiden gefüllten Proben werden jedoch wieder deutliche Abweichungen bei niedrigen Frequenzen festgestellt. Diese wurden, in Analogie zu den rußgefüllten Proben, durch Vertikalverschiebung korrigiert, um gleichmäßige Masterkurven zu erhalten. Die vertikalen Verschiebungsfaktoren für die gefüllten Proben sind in Abbildung 6.15b in einem Arrheniusdiagramm dargestellt. Die aus den vertikalen Verschiebungsfaktoren erhaltenen Aktivierungsenergien

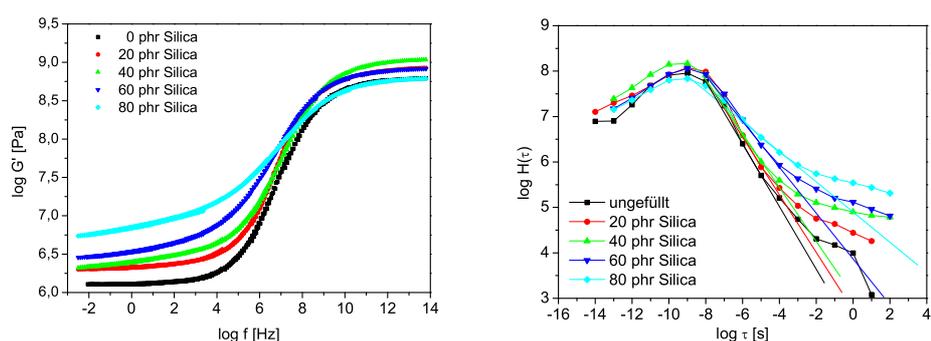


Abbildung 6.16: a) Dynamisch-mechanische Masterkurven nach der Anwendung horizontaler und vertikaler Verschiebungsfaktoren für kieselsäuregefüllte Systeme b) Relaxationszeitspektren für kieselsäuregefüllte S-SBR-Systeme unter Variation der Füllstoff-Konzentration

Tabelle 6.6: Aktivierungsenergien bestimmt aus Vertikalverschiebungen

Konzentration	Aktivierungsenergie [kJ/mol]
0 phr	0
20 phr	$0.66 \pm 0.12$
40 phr	$2.62 \pm 0.36$
60 phr	$5.15 \pm 0.2$
80 phr	$8.67 \pm 0.2$

sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst. Hierbei wird ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Füllstoff-Menge und der Aktivierungsenergie beobachtet.

Mit zunehmender Menge an Füllstoff tritt demzufolge eine Änderung in der Dynamik des Füllstoff-Netzwerkes und der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen auf. Die dynamisch-mechanischen Masterkurven nach der Anwendung vertikaler Verschiebungsfaktoren sind in Abbildung 6.16a dargestellt. Nach der Kompensation der temperaturabhängigen Füllstoff-Netzwerk-Effekte sind jetzt auch für die gefüllten Proben gleichmäßige Masterkurven erhaltbar. Wie vermutet, sind diese bei niedrigen Frequenzen jedoch nicht frequenzunabhängig wie für die ungefüllte Probe. Stattdessen ist eine ansteigende Frequenzabhängigkeit der Masterkurven mit zunehmender Füllstoff-Menge, analog zu den rußgefüllten Systemen, beobachtbar. Relaxationszeitspektren wurden auch für die kieselsäuregefüllten Systeme entsprechend der Gleichung von Ferry (Gl. 5.5) erstellt. Die resultierenden Spektren sind in Abbildung 6.16b dargestellt. Ebenso wie bei rußgefüllten Systemen wird eine deutliche Zunahme der negativen Steigung auf der rechten Seite des Glasprozesses im Bereich langer Zeiten gefunden. Der Scaling-

Exponent steigt von  $m = -0.6$  auf  $m = -0.4$  mit zunehmender Menge an Kieselsäure. Dies steht in Zusammenhang mit der beobachteten Verbreiterung des Glasprozesses und resultiert hauptsächlich aus der verlangsamten Dynamik des Polymers in Füllstoff-Nähe.

## 6.4 Variation des Kieselsäure-Typs

### 6.4.1 Dielektrische Messungen

Die bisherigen Untersuchungen am kieselsäuregefüllten Kompositen bezogen sich auf eine Variation des Füllstoff-Gehaltes. Daher lassen sich bei allen Ergebnissen zwar Rückschlüsse auf die Füllstoff-Konzentration jedoch nicht auf die Qualität der Wechselwirkung ziehen. Aus diesem Grund wird im Folgenden der Kieselsäuretyp variiert. Die eingesetzten Kieselsäuren sind in diesem Zusammenhang Z 1165 MP, Z 1165 HDRS und Z 1200 HDRS. Die Silanmenge des bifunktionellen Organosilans Si 69 wurde jeweils an die verschiedenen Oberflächen der Kieselsäuren (Tabelle 6.1) angepasst.

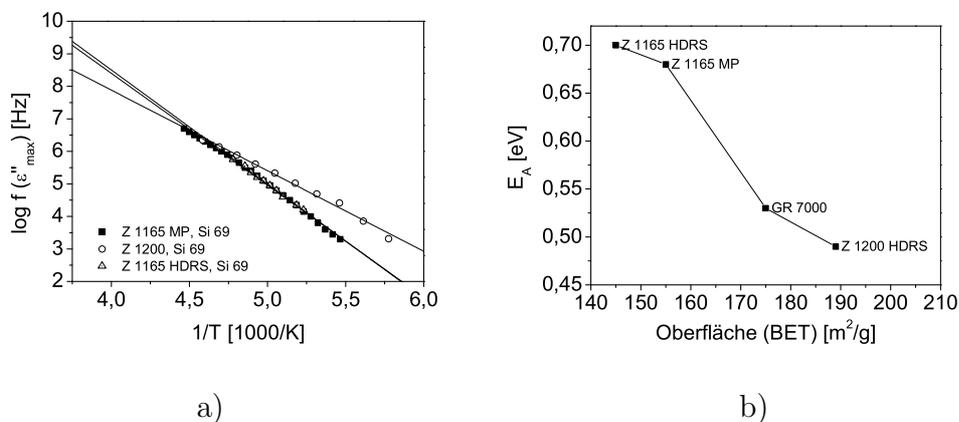


Abbildung 6.17: a) Darstellung des Aktivierungsdiagramms von Z 1165MP, Z 1165 HDRS und Z 1200 HDRS, b) Änderung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Füllstoff-Oberfläche

Dielektrische Messungen an Elastomerkompositen wurden temperatur- und frequenzabhängig durchgeführt. Auch in allen Rhodia-Kieselsäure-Kompositen (Z1165 MP, Z 1165 HDRS, Z 1200 HDRS) wurde der bereits bekannte Tieftemperaturrelaxationsprozess, welcher mit der Mobilität von Wasser in Verbindung steht, gefunden. Die Aktivierungsenergie des "Wasserpeak" wurde für alle Systeme erneut mittels Anpassung von Cole-Cole-Funktionen bestimmt. In Abbildung 6.17a ist das resultierende

Tabelle 6.7: Fitparameter nach Anpassung der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 5.1) an die gemessenen Daten für reine Kieselsäure und S-SBR-Kieselsäure-Komposite

Kieselsäure	Z 1165 MP	Z 1200 HDRS	Z 1165 HDRS
<b>Kieselsäure</b>			
$E_A[kJ/mol]$	47.59	46.77	47.59
$\log f_0[Hz]$	18.74	18.49	18.67
<b>Compound</b>			
$E_A[kJ/mol]$	65.87	47.45	67.16
$\log f_0[Hz]$	22.16	17.79	22.53

Aktivierungsdiagramm für die drei untersuchten Kieselsäuren dargestellt. In Tabelle 6.7 sind die Fitparameter jeweils im Vergleich zu denen der reinen Kieselsäure dargestellt.

Der Wert für die Kieselsäure Z 1165 MP mit Si 69 (TESPT) liegt mit 0.686 eV ziemlich genau in dem Bereich, wie auch bei anderen Messungen des gleichen Systems gefunden wurden [182]. Sowohl die Aktivierungsenergie als auch die Relaxationsrate variieren nur im Rahmen der Messungenauigkeit. Alle Systeme zeigen deutlich höhere Aktivierungsenergien im Elastomerkomposit verglichen mit den Werten der reinen Kieselsäuren. Dies bestätigt die Ergebnisse von Ultrasil<sup>®</sup> GR 7000 und die Ergebnisse der Coupsil-Proben und sagt aus, dass Silanisierung und Wechselwirkungen mit der Polymermatrix die Beweglichkeit der Wassermoleküle deutlich reduzieren. Im Vergleich zwischen den Kieselsäuren nimmt jedoch die Aktivierungsenergie mit zunehmender Oberfläche deutlich ab. Dies ist ein Effekt, der in den reinen Kieselsäuren so nicht beobachtet wurde. Um Unterschiede zwischen den reinen Kieselsäuren zu kompensieren, kann auch die Änderung der Aktivierungsenergie zwischen reiner Kieselsäure und Komposit verglichen werden. Auch hierbei nimmt die Änderung der Aktivierungsenergie mit zunehmender Oberfläche ab. Dies bedeutet, dass die Beweglichkeit des Oberflächen-Wassers mit höherer Oberfläche weniger eingeschränkt ist. Ein Effekt durch zu geringe Silan-Konzentrationen kann ausgeschlossen werden, da die Silanmenge an die Größe der Oberfläche angepasst wurde. Möglicherweise wird eine große Oberfläche jedoch nicht vollständig bedeckt, da sich die Silanmoleküle gegenseitig sterisch behindern. Dies trifft vor allem dann zu, wenn die Oberfläche auch durch eine hohe Struktur der Kieselsäure erreicht wird. In dem Fall können nicht alle Bereiche durch Organosilan abgedeckt werden.

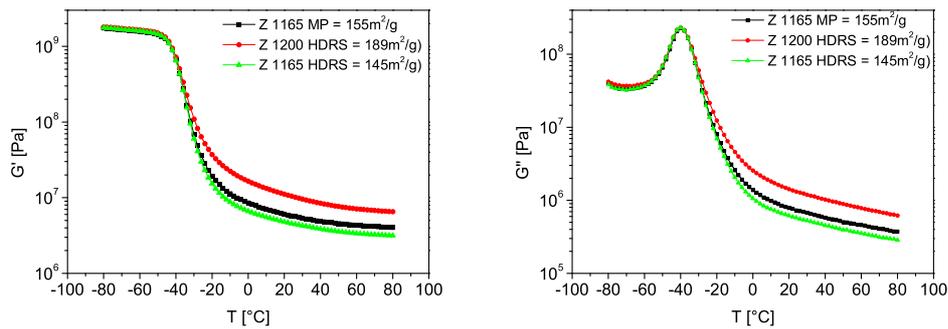


Abbildung 6.18: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen bei Variation des Kieselsäuretyps in S-SBR a) Speichermodul  $G'$ , b) Verlustmodul  $G''$  (0,5%, 1 Hz)

### 6.4.2 Dynamisch-mechanische Messungen

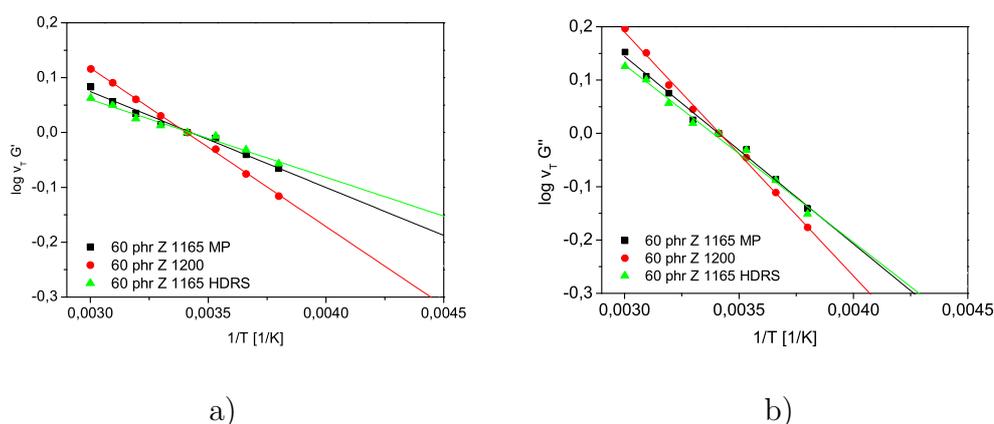
Auch bei dynamisch-mechanischen Untersuchungen ist der Einfluss des Kieselsäuretyps von großer Bedeutung. Die temperaturabhängigen Messungen des Speicher- und des Verlustmoduls sind in Abbildung 6.18 dargestellt. Die Probe mit Z 1200 HDRS liegt im  $G'$  bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche deutlich oberhalb der anderen Proben. Z 1165 HDRS liegt aufgrund der kleinen spezifischen Oberfläche am niedrigsten. Bei allen Systemen ist sowohl die Verbreiterung des Glasprozesses als auch die lineare Abnahme von  $G'$  bei hohen Temperaturen sichtbar. Auch bei den kieselsäuregefüllten Systemen ist keine systematische Variation der Höhe des  $G''$ -Maximums mit der Größe der Oberfläche festzustellen. Das  $G''$ -Maximum ist daher zur Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung nicht zu empfehlen.

Die logarithmische Auftragung des Speichermoduls gegen die inverse Temperatur resultiert in der bereits eingeführten Aktivierungsenergie welche mit Füllstoff-Füllstoff- und Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen verbunden ist. In Tabelle 6.8 sind die bestimmten Aktivierungsenergien angegeben. Hierbei zeigt Z 1200 HDRS die höchste Aktivierungsenergie, durch die hohe Oberfläche werden offenbar auch intensive Füllstoff-Füllstoff-Bindungen aufgebaut. Die Aktivierungsenergien nehmen jedoch nicht kontinuierlich mit der Füllstoff-Oberfläche zu. Z 1165 HDRS hat eine höhere Aktivierungsenergie als Z 1165 MP, obwohl es eine kleinere Oberfläche besitzt. Hierbei spielen möglicherweise auch Dispersionsunterschiede eine Rolle.

Aus der Auswertung der Masterkurven lassen sich genauere Einblicke erhalten. Für die Erstellung der Masterkurven wurden dabei erneut die horizontalen Verschiebungsfaktoren der ungefüllten S-SBR-Probe verwendet. Da die resultierenden Kurven ebenfalls

Tabelle 6.8: Vergleich der Aktivierungsenergien aus temperaturabhängigen Messungen und aus Vertikalverschiebung

Kieselsäure	$E_A$ [kJ/mol] $Temp (G')$	$E_A$ [kJ/mol] $v_T(G')$	$E_A$ [kJ/mol] $v_T(G'')$
Z 1165 MP	8.25	3.35	6.73
Z 1200 HDRS	10.07	5.53	8.75
Z 1165 HDRS	8.34	2.71	6.37

Abbildung 6.19: Darstellung der vertikalen Verschiebungsfaktoren für die verschiedenen Kieselsäuretypen in S-SBR 2525 a)  $G'$ , b)  $G''$ 

eine Aufspaltung der einzelnen Kurven bei niedrigen Frequenzen zeigten, musste dies durch Vertikalverschiebung kompensiert werden. Die vertikalen Verschiebungsfaktoren, welcher zur Kompensation notwendig waren, sind in Abbildung 6.19 gegen die inverse Temperatur aufgetragen.

Erneut ist ein deutlich linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der vertikalen Verschiebungsfaktoren und der inversen Temperatur sichtbar, welcher die Berechnung von Aktivierungsenergien der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen erlaubt. Z 1200 HDRS hat hier den höchsten Wert. Offenbar bildet die Probe mit der höchsten Oberfläche das stabilste Füllstoff-Netzwerk mit der intensivsten Temperaturabhängigkeit aus. Die Aktivierungsenergie nimmt mit zunehmender Oberfläche zu. Dieser Effekt kann beispielsweise, wie bei Ruß, durch geringere Füllstoff-Füllstoff-Abstände erreicht werden. Bei einer erhöhten Oberfläche ist möglicherweise auch die Anzahl an Silanolgruppen höher und damit die Wechselwirkung zwischen benachbarten Primäraggregaten intensiver. Die beiden Proben Z 1165 HDRS und Z 1165 MP mit den niedrigeren Oberflächen zeigen auch das weniger stabile Füllstoff-Netzwerk.

Die Masterkurven aller Proben sind nach Horizontal- und Vertikalverschiebung in

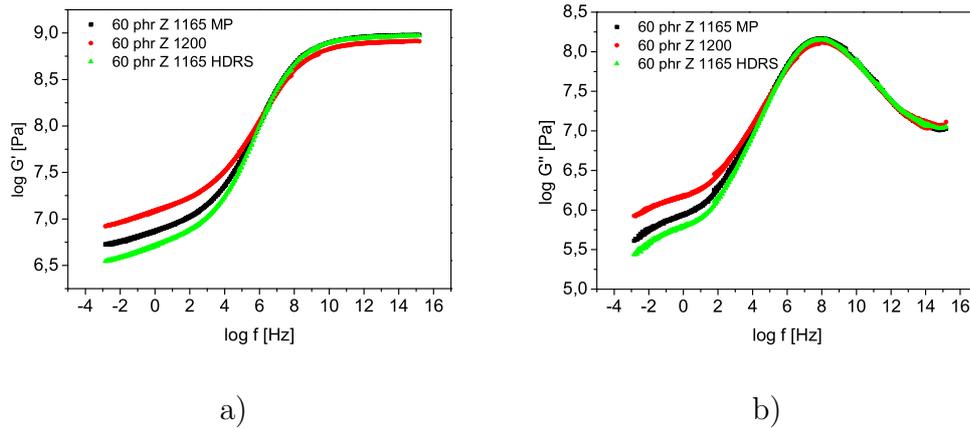


Abbildung 6.20: Masterkurven für SBR-Komposite mit variiertem Kieselsäure-Typ nach Horizontal- und Vertikalverschiebung

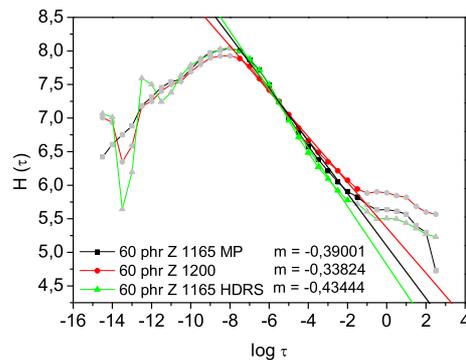


Abbildung 6.21: Relaxationszeitspektren der S-SBR-Komposite mit variiertem Kieselsäure-Typ; Fitkurven entsprechen  $H(\tau) = \tau^m$  mit den angegebenen Werten für  $m$

Abbildung 6.19b dargestellt. Erneut zeigt sich für  $G'$  bei niedrigen Frequenzen kein Plateau, sondern eine Zunahme von  $G'$  mit steigender Frequenz. Die Gründe hierfür wurden bereits bei den rußgefüllten Systemen erläutert. Für alle Proben steigt die Intensität der Wechselwirkung mit der Größe der Oberfläche. Grund hierfür ist die größere Wechselwirkungsfläche mit der Elastomermatrix.

Das Relaxationszeitspektrum, erstellt aus den Masterkurven nach Horizontal- und Vertikalverschiebung ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Mit zunehmender spezifischer Oberfläche sinkt die negative Steigung auf der rechten Seite des Glasübergangs. Analog zu den rußgefüllten Systemen, ist auch hier mit diesem Parameter eine sinnvolle Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung möglich.

## 6.5 Zusammenfassung

Bei allen untersuchten Kieselsäuren konnte mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie ein Relaxationsprozess bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden. Weiterreichende Untersuchungen bewiesen den Zusammenhang des Prozesses mit Fluktuationen von auf der Kieselsäure-Oberfläche gebundenem Wasser. Hierbei ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt der Kieselsäuren und der Aktivierungsenergie des Prozesses nachgewiesen worden. Mit zunehmender Feuchtigkeit steigt die Wechselwirkung der Wassermoleküle untereinander und damit ebenfalls die Aktivierungsenergie des Prozesses. In modifizierten Kieselsäuren ist die Intensität des Prozesses deutlich reduziert, weiterhin ist die Aktivierungsenergie deutlich erhöht. Dies impliziert, dass sich bei modifizierten Kieselsäuren weniger Wasser auf der Oberfläche befindet, dieses aber in seiner Bewegung deutlicher eingeschränkt ist. Dieser Effekt kann nur durch eine direkte Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen des Organosilans und dem Wasser erklärt werden.

In Elastomerkompositen ist der Kieselsäure-Peak ebenfalls nachweisbar und zeigt damit auch das Vorhandensein von Wasser auf der Kieselsäure-Oberfläche im Komposit an. Die Aktivierungsenergie des Prozesses im Komposit hängt eng mit der Polymer- und der Silan-Wechselwirkung des Füllstoffs zusammen. Hierbei wurde mit steigender Oberfläche eine Abnahme der Aktivierungsenergie gefunden. In beiden Untersuchungsmethoden, Dielektrischer Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-mechanischer Analyse, wurde keine Veränderung der Glasstemperatur mit zunehmender Füllstoff-Konzentration festgestellt.

Dynamisch-mechanische Messungen zeigen, speziell bei der Untersuchung des Speichermoduls  $G'$  deutliche Verstärkungseffekte, welche sich in einer deutlichen Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls bei hohen Temperaturen zeigen. Diese Temperaturabhängigkeit wird mit zunehmender Füllstoff-Konzentration stärker und ist ebenfalls vom Kieselsäure-Typ abhängig. Die temperaturabhängigen Effekte setzen sich aus der Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und einem Gradienten auf der Füllstoff-Oberfläche zusammen. Bei Variation der Füllstoff-Konzentration steigen sowohl die Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen als auch die Schichtdicke von immobilisiertem Polymer mit zunehmender Füllstoffmenge an. Eine Variation des Kieselsäure-Typs zeigt jedoch auch hier Unterschiede. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen mit zunehmender Oberfläche der Kieselsäure steigt. Der resultierende Modul bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen folgt ebenfalls dieser Reihung.

# Kapitel 7

## Organoclaygefüllte Systeme

Schichtsilikate sind in letzter Zeit auch als verstärkender Füllstoff für Polymere interessant geworden. Ein wichtiger Punkt bei dem Einsatz von Schichtsilikaten ist die Verbesserung der mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften, speziell jedoch auch der Permeationsdichtigkeit. In der Literatur findet sich bereits eine große Anzahl an Arbeiten, welche sich mit der exzellenten Wirkung von Schichtsilikaten im Allgemeinen oder Organoclay im Speziellen beschäftigen. So konnten z.B. die mechanischen und tribologischen Eigenschaften [183]-[185] und die thermische und chemische Stabilität [186]-[187] verbessert werden. Ein sehr guter Übersichtsartikel dazu wurde von Karger-Kocsis et al. veröffentlicht [188].

In den Schichtsilikaten als Untergruppe der Silikate ist jeder  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über drei Ecken mit Nachbartetraedern verknüpft. Dadurch entstehen unendliche zweidimensionale Schichten  $(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$ . Im Allgemeinen erfolgt die Verknüpfung zu sechsgliedrigen Ringen. Der strukturelle Aufbau des Silikatgerüsts erfolgt über ein zweidimensionales Gitter aus  $[\text{M}^{II}/\text{M}^{III}(\text{O}/\text{OH})_6]$ -Oktaedern, die über die freien Sauerstoffatome der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder mit einer bzw. zwei Schichten aus zweidimensional-unendlich verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern verbunden sind. (Abb. 7.1) Man unterscheidet reine Tonminerale, Alumosilicate, in welchen einzelne  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ersetzt wurden und die glimmerartigen Silikate, in welchen die Schichtladung durch den Austausch von Aluminium auf den zentralen Oktaederplätzen durch zweiwertige Kationen oder den Ersatz des Siliziums in der Tetraederschicht hervorgerufen wird. Durch den Austausch von Silizium gegen Aluminium steigt die negative Ladung der Silikatschichten, so dass zusätzliche Kationen zum Ladungsausgleich in den Zwischenschichten eingelagert werden. Die glimmerartigen Silikate lassen sich in Vermiculite, Illite sowie die Smektiten unterteilen; das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Montmorillonit gehört zu den Smektiten, welche sich durch ein hohes Quellungsvermögen in polaren Medien sowie durch eine gute Ionenaustauschkapazität auszeichnen. [189] Die einzel-

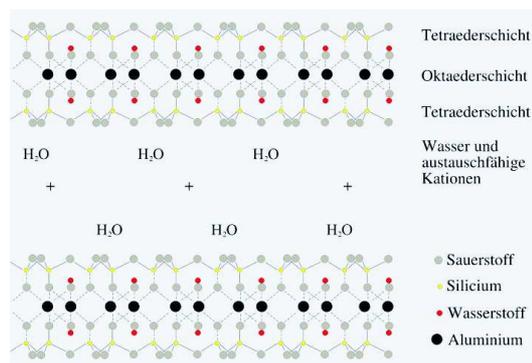


Abbildung 7.1: Schematische Struktur eines Dreischichtsilikats [190]

nen Schichten haben einen Durchmesser zwischen 500-1000 nm und eine Dicke im Bereich weniger Nanometer. (Abb. 7.2) Daher erhofft man sich, im Fall des Vorliegens einzelner Schichten, eine hohe, mit der Matrix interagierende, Oberfläche und aufgrund der Anisotropie der Struktur zusätzlich anisotrope Eigenschaften des Komposits. Aufgrund der potentiell hohen Oberfläche im Fall von einzelnen Schichten ist nur eine niedrige Konzentration an Schichtsilikaten zur Verstärkung notwendig. Dies ist einer der wichtigsten Aspekte für Kautschuk-Schichtsilikat-Komposite. Der Effekt der Verstärkung hängt jedoch hauptsächlich vom Grad der Dispersion des anorganischen polaren Schichtsilikats in der organischen und in den meisten Fällen unpolaren Kautschukmatrix ab.

In Abbildung 7.3 ist der Dispersions- und Distributionsprozess schematisch dargestellt. Für eine optimale Verstärkung ist entscheidend, dass die einzelnen Schichten aufgeweitet werden (Interkalation), so dass Polymerketten in die Zwischenräume eindringen können. Ziel ist letztendlich die vollständige Vereinzelnung der einzelnen Schichten (Exfolierung) und damit ein Maximum an aktiver Oberfläche. Im Fall von Polymeren sind gerade diese beiden Schritte sehr schwierig. In der Literatur konnten verschiedene Methoden zur Dispersion von Schichtsilikaten in einer Elastomerma-

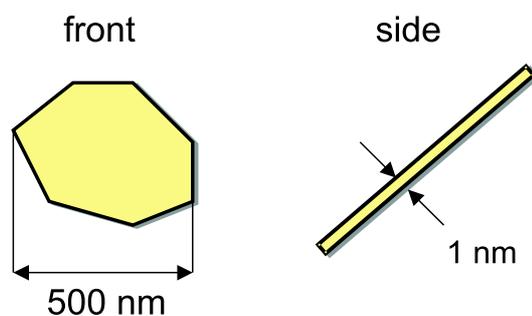


Abbildung 7.2: Dimensionen von einzelnen Organoclay-Schichten nach Exfolierung

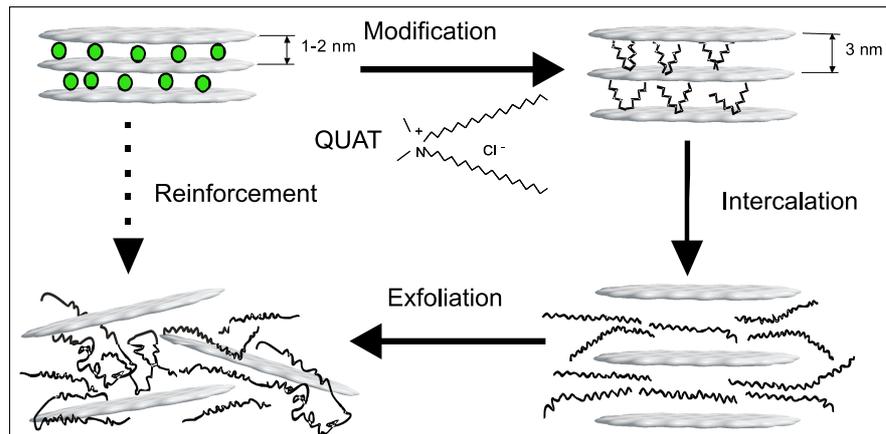


Abbildung 7.3: Distributionsprozess von Organoclay durch Einlagerung quartärnärer Ammonium-Verbindung, Interkalation und Exfolierung

trix gefunden werden. Neben dem klassischen Einmischen in eine Polymerschmelze [191]-[201], gibt es das Einmischverfahren in Lösung [202]-[205] und die Methode Schichtsilikate in Latex zu dispergieren und zu co-coagulieren. [206]-[209]. Der klassische Mischprozess von Polymerschmelzen stellt jedoch vom Standpunkt der aktuellen Compounding-Praxis sowohl den vielversprechendsten als auch den praktikabelsten Weg dar. Alle weiteren Prozesse führen zwar ebenfalls zu sehr guten Ergebnissen, die Darstellung ist jedoch meistens auf den Labormaßstab beschränkt und nicht direkt auf industrielle Maßstäbe übertragbar. Ein weiterer Weg ist die Modifizierung der Schichtsilikate mit organischen Molekülen, in den meisten Fällen mit quartärnären Ammoniumionen, welche den Schichtabstand erhöhen und somit das Eindringen von Polymerketten erleichtern [198]-[200], [210]-[212]. Diese modifizierten Schichtsilikate werden als Organoclay bezeichnet. Sie zeichnen sich durch einen um mehr als 1 nm höheren Schichtabstand im Vergleich zu unmodifizierten Schichtsilikaten aus. Weiterhin wird der Zwischenschichtbereich durch die Modifikation hydrophobiert und erleichtert dadurch die Wechselwirkung mit dem eher unpolaren Polymer. Die modifizierten Schichtsilikate können durch klassisches Mischen von Polymerschmelzen eingearbeitet werden. Die Anwendung von Methoden, die auf wässrigen Latexdispersionen beruhen, ist nach der Modifikation schlechter möglich, da das Quellvermögen des Organoclay in wässrigen Medien stark herabgesetzt ist.

In der vorliegenden Arbeit steht das Verständnis der Interaktion zwischen Polymer und Nanopartikel im Vordergrund. Speziell die Änderungen in den dynamisch-mechanischen und strukturellen Eigenschaften sollen dabei untersucht werden. Im Vergleich zu Kieselsäure sollen Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den resultierenden Eigenschaften herausgearbeitet werden. Zwischen diesen beiden Füllstoffen existieren strukturelle Gemeinsamkeiten, z.B. in der chemischen Zusammensetzung der Füllstoff-

Oberfläche. Beide Systeme sind durch Silanol-Gruppen auf der Oberfläche eher polar und hydrophil. Des weiteren ist die Silanisierungsprozedur, welche für Kieselsäure entwickelt wurde, möglicherweise auch für Organoclay anwendbar [197]. Unterschiede gibt es natürlich speziell in der Geometrie der eingesetzten Partikel. Weiterhin wird durch die zusätzliche Modifikation eine zusätzliche Hydrophobierung des Schichtenabstandes erreicht, welche vermutlich in einer deutlich geänderten Wechselwirkung mit dem Polymer resultiert.

Schön et al. [196] verglichen bereits die Netzwerkbildung von Kieselsäure und Organoclay in S-SBR Kompositen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der Aufbau eines Füllstoff-Netzwerks mit Organoclay bereits bei deutlich geringeren Füllstoffkonzentrationen erfolgt als mit Kieselsäure. Dies kann mit der anisotropen, plättchenförmigen Struktur der Schichtsilikate begründet werden. Die mechanischen Eigenschaften der Organoclay-Komposite waren jedoch deutlich schlechter als die der Kieselsäure-Proben. Dies beweist, dass die Verstärkung nicht nur von dem Aufbau eines Füllstoff-Netzwerks abhängt, sondern in ähnlichem Maß von der Wechselwirkung zwischen Clay und Polymer. Ganter et al. [202] untersuchten die morphologischen und die mechanischen Eigenschaften von BR- und SBR-Vulkanisaten verstärkt mit organophilen Schichtsilikaten. Die Dispersion durch Lösung erlaubte eine exzellente Dispersion des Organoclay mit interkalierten und exfolierten Schichten. Zusätzlich wurde versucht den Füllstoff mit Organosilanen (TESPT) an die Matrix zu koppeln. Die resultierenden Materialien zeigten, verglichen mit Kieselsäure-Systemen, eine erhöhte Hysterese. Dies wurde mit der Reorientierung der anisotropen Schichten in Verbindung gebracht. Es wurde jedoch auch festgestellt, dass momentan noch sehr wenig über den Mechanismus der Verstärkung für hoch anisotrope Füllstoffe im Nanobereich bekannt ist.

## 7.1 Charakterisierung des Organoclay

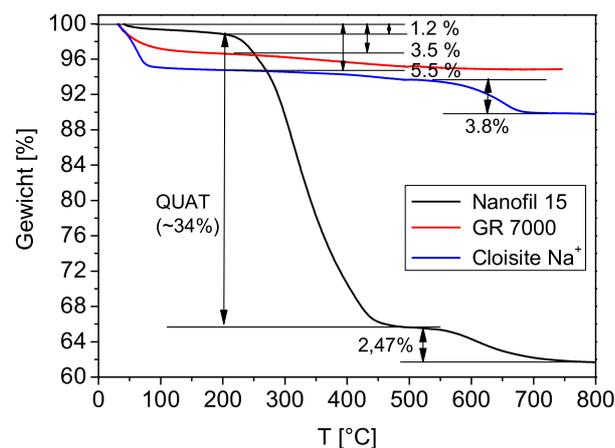
Die charakteristischen Eigenschaften des eingesetzten Organoclay Nanofil<sup>®</sup> 15 sind in Tabelle 7.1 im Vergleich zu dem unmodifizierten Montmorillonit, Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, zusammengefasst. Nanofil<sup>®</sup> 15 zeichnet sich durch einen vergleichsweise hohen Schichtenabstand und einen sehr geringen Feuchtigkeitsgehalt aus. Die Partikelgröße ist jedoch höher als bei dem unmodifizierten Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>.

In Abbildung 7.4 sind TGA-Messungen an Nanofil<sup>®</sup> 15 und an Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> dargestellt. Zum Vergleich ist auch die thermogravimetrische Messung an der Kieselsäure Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR eingefügt. Der Masseverlust bei Temperaturen zwischen 40 und 200°C ist für alle Systeme dem Verlust von Wasser zuzuordnen.[213] Den höchsten Verlust zeigt dabei das Cloisite<sup>®</sup> Na (5.5%), hier ist zusätzlich zu dem an der Ober-

Tabelle 7.1: Eigenschaften von Nanofil<sup>®</sup> 15 (nach [214], [215])

Eigenschaft	Nanofil <sup>®</sup> 15	Cloisite <sup>®</sup> Na <sup>+</sup>
Modifikator	StearylQuat	-
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1.4-1.8	2.8-2.9
Schichtabstand [nm]	2.98	1.17
Ionenaustauschkapazität [meq/100g]		92
Feuchtigkeit [%]	< 3	4-9
Mittl. Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ]	25	2-13

fläche gebundenen Wasser, ein großer Anteil in den Zwischenschichten eingelagert. Nanofil<sup>®</sup> 15 hat durch die Hydrophobierung der Zwischenschichten einen wesentlich geringeren Wassergehalt (1.2%) . Das vorhandene Wasser befindet sich nur noch an der Oberfläche. Im Vergleich dazu zeigt Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR einen mittleren Feuchtigkeitsgehalt (3.5%). Bei Temperaturen oberhalb von 200°C beginnt in Nanofil<sup>®</sup> 15 die Zersetzung des quartärnären Ammonium-Modifikators. Aus den thermogravimetrischen Messungen lässt sich daraus ein Anteil von 34% berechnen. Auch für die beiden unmodifizierten Systeme, Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR und Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup>, findet oberhalb von 200°C eine weitere Gewichtsabnahme statt, vermutlich durch weitere Dehydrierung von über Wasserstoffbrückenbindungen gebundenem Wasser. [213] Oberhalb von 600°C zeigen die beiden Montmorillonit-Systeme einen weiteren Gewichtsverlust von 3.8 bzw. 2.5 %, welcher jedoch bisher nicht zugeordnet werden konnte.

Abbildung 7.4: Thermogravimetrische Messungen an Nanofil<sup>®</sup> 15, Cloisite<sup>®</sup> Na<sup>+</sup> und Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR

Röntgendiffraktometrische Messungen (WAXD) sind in Abbildung 7.5 dargestellt.

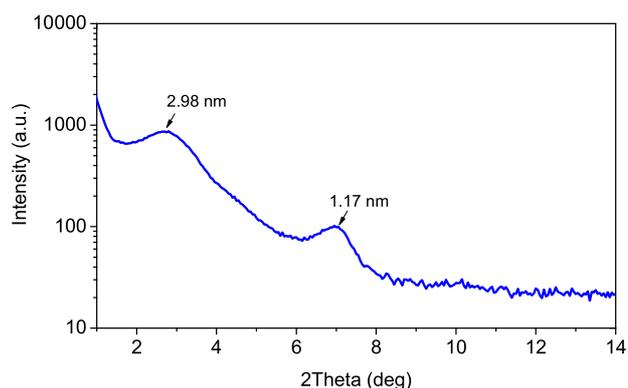
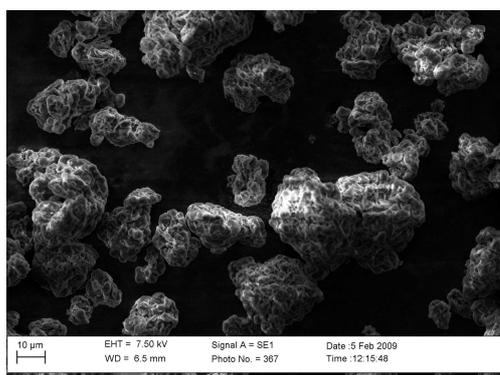


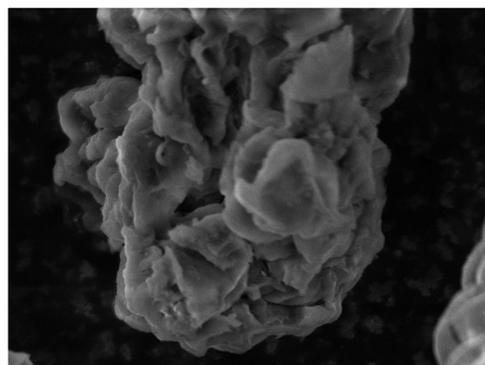
Abbildung 7.5: Röntgendiffraktometrische Messungen an Nanofil<sup>®</sup> 15

Es sind dabei zwei charakteristische Banden bei 2.98 nm und bei 1.17 nm detektierbar. Der Peak bei 2.98 nm hat dabei die höchste Intensität und entspricht dem durchschnittlichen Schichtabstand der modifizierten Schichten. Der Schichtabstand von 1.17 nm entspricht dem des unmodifizierten Schichtsilikats. Die Modifikation ist demzufolge nicht vollständig erfolgt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen ein klares Bild der Schichtstruktur von Nanofil<sup>®</sup> 15. (Abb. 7.6) Die Schichten formen Agglomerate mit Größen zwischen 20 und 60  $\mu\text{m}$ . Die Agglomerate haben näherungsweise eine sphärische Form. Die Geometrie der einzelnen Schichten innerhalb eines Agglomerates ist unregelmäßig. Einzelne Schichten haben einen durchschnittlichen Durchmesser von ca.  $1\mu\text{m}$



a)



b)

Abbildung 7.6: Rasterelektronenmikroskopische Messungen an Nanofil<sup>®</sup> 15 (zwei Vergrößerungen)

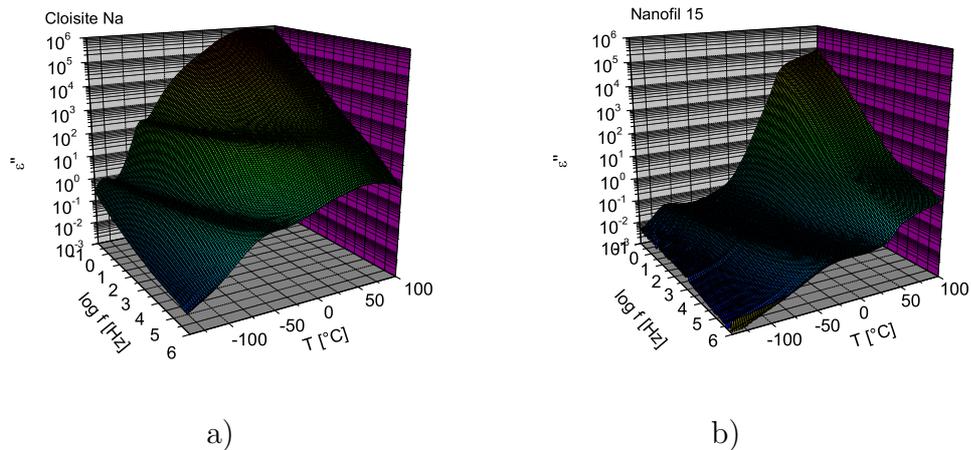


Abbildung 7.7: 3D-Diagramm von a) Cloisite® Na<sup>+</sup> (unmodifiziert) und b) Nanofil® 15 (modifiziert)

## 7.2 Dielektrische Analyse von Organoclay

Analog zu den dielektrischen Messungen an Kieselsäuren wurden auch Messungen an den reinen Schichtsilikaten sowie der modifizierten Form, dem Organoclay, vorgenommen. In Abbildung 7.7 ist der dielektrische Verlust in einem 3D-Diagramm gegen Temperatur und Frequenz für das reine Schichtsilikat (Cloisite® Na<sup>+</sup>) und die organomodifizierte Form (Nanofil® 15) aufgetragen. In beiden Systemen kann der, auch bei Kieselsäure beobachtete, Tieftemperatur-Relaxationsprozess detektiert werden, welcher auf der Fluktuation von Wassermolekülen auf der Füllstoff-Oberfläche beruht. In Cloisite® Na<sup>+</sup> ist zusätzlich ein weiterer Prozess bei etwas höheren Temperaturen zu sehen. Dieser steht, wie sich anhand der hohen Relaxationsstärke zeigt, wahrscheinlich in Zusammenhang mit Polarisierungseffekten. Im Gegensatz zu Kieselsäuresystemen ist weder für Nanofil® 15 noch für Cloisite® Na<sup>+</sup> eine Abnahme des dielektrischen Verlustes bei hohen Temperaturen zu beobachten.

Die Auswertung mit Cole-Cole-Funktionen resultiert in dem, in Abbildung 7.8 dargestellten, Aktivierungsdiagramm. Die Aktivierungsenergien für die Schichtsilikat-Systeme sind deutlich höher als die für Kieselsäure. Dies kann nicht direkt mit dem gebundenen Wasser an der Oberfläche in Verbindung stehen, da für das unmodifizierte Schichtsilikat höhere und für den Organoclay niedrigere Feuchtigkeitswerte gefunden wurden. Stattdessen spielt wahrscheinlich die Einschränkung der Beweglichkeit durch den engen Schichtabstand und durch die Modifikation eine Rolle. Dies erklärt, warum die Aktivierungsenergie für Nanofil® 15 trotz geringerer Wassermenge höher liegt als die für Cloisite® Na<sup>+</sup>. Diese Vorstellung der Beweglichkeit von Wasser auf der Füllstoff-Oberfläche ist in Abbildung 7.9 schematisch dargestellt. Für unmodifi-

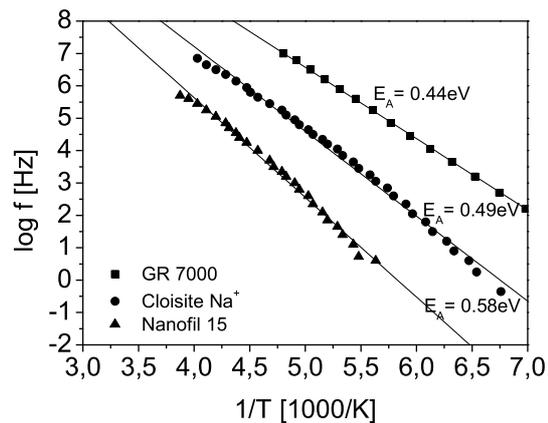


Abbildung 7.8: Aktivierungsdiagramm der untersuchten Montmorillonite im Vergleich zu Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR, Fitkurven stellen Anpassungen mit der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 5.1) dar

zierte Systeme ist vermutlich auch bei geringerem Schichtabstand die Beweglichkeit der Wassermoleküle größer. Im Nanofil<sup>®</sup> 15 verursacht die Modifikation zwar eine geringere Konzentration an Wassermolekülen, zusätzlich behindern die relativ großen Moleküle des Modifikators die Beweglichkeit jedoch sterisch, was in einer höheren Aktivierungsenergie und einer reduzierten Relaxationsrate resultieren kann.

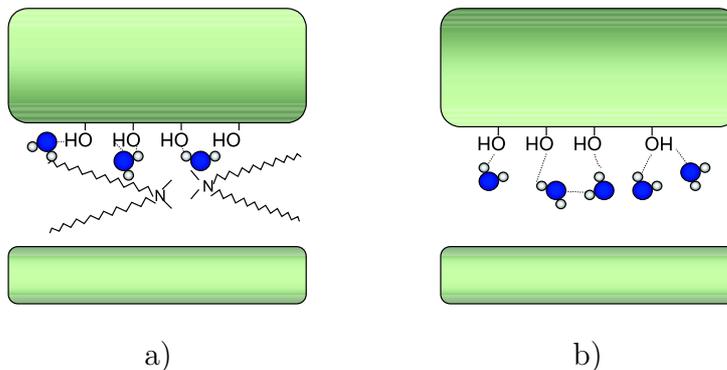


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Wasserbeweglichkeit auf Organoclay-Oberflächen a) modifiziert, b) unmodifiziert

### 7.3 Organoclay-Komposite

Aufgrund der hohen Polarität der Organoclay-Oberfläche wird von polaren Kautschuken eine bessere Wechselwirkung mit dem eingesetzten Füllstoff erwartet. Von

kieselsäuregefüllten Systemen ist jedoch das Problem der Matrixanbindung an den Füllstoff bekannt. Zudem führt der hydrophobierte Schichtzwischenraum wahrscheinlich zu vollständig anderen Polaritäten und möglicherweise sogar zu einer besseren Wechselwirkung mit unpolaren Systemen. Dafür spricht, dass sich organomodifizierte Systeme beispielsweise nicht mehr in wässrigen Lösungen oder ähnlich polaren Systemen quellen lassen. Als Kautschuk-Basis wurde der polare Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk und der eher unpolare Styrol-Butadien-Kautschuk eingesetzt. Die Dispersion erfolgte direkt in der Polymerschmelze durch konventionelles Mischen. Hierbei wurden die Mischparameter auf eine Mischtemperatur von  $T = 120 - 140$  °C und eine Mischdauer von 30-40 min optimiert.

### 7.3.1 Charakterisierung der Komposite

#### Dispersion und Distribution

Die Dispersion des eingesetzten Organoclay in der NBR-Matrix im Vergleich zu kieselsäuregefüllten Kompositen ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Kieselsäure und Organoclay führen dabei zu vergleichbaren makroskopischen Dispersionen. Mit Organoclay wird sogar tendenziell eine bessere Dispersion erreicht, dies wird jedoch auch durch die geringere Füllstoffmenge verursacht.

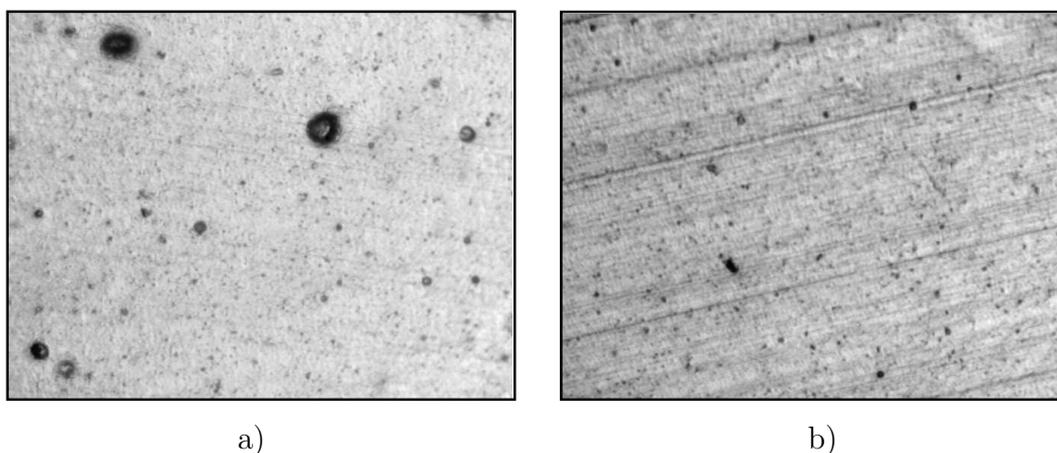


Abbildung 7.10: Darstellung der Dispersion von a) 40 phr Kieselsäure b) 10 phr Nanofil® 15 in NBR

TEM-Messungen geben einen direkteren Einblick in die Mikrodispersion im nanoskaligen Bereich. Die Abbildung 7.11 zeigt den NBR mit 10 phr Organoclay. Die Silikatschichten werden hierbei durch den Mischprozess deutlich orientiert. Dieses anisotrope Verhalten ist sehr typisch für Schichtsilikat-Komposite. [183] Durch den Fließprozess während des Vulkanisierens ist die Fließrichtung jedoch innerhalb der

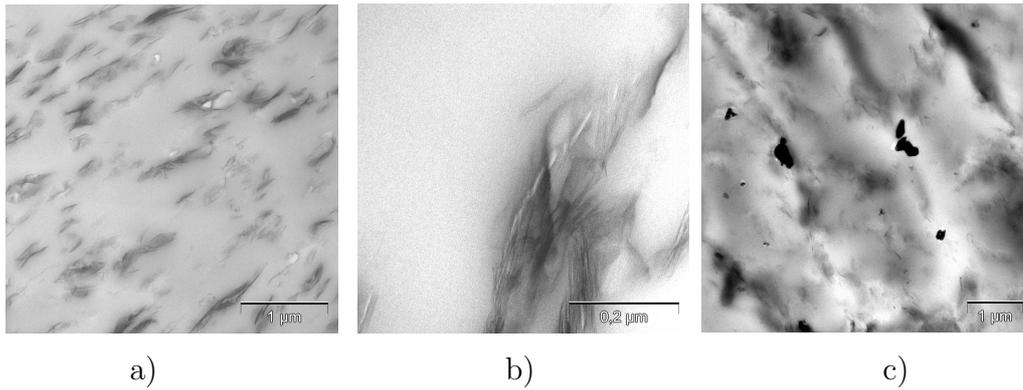


Abbildung 7.11: a) TEM-Aufnahme von 10 phr Organoclay in NBR, b) vergrößerte Darstellung der einzelnen Schichten in NBR, c) TEM-Darstellung von 10 phr Organoclay in SBR

Probe nicht einheitlich. Mit höherer Vergrößerung (Abbildung 7.11b) sind deutlich interkalierte und exfoliierte Strukturen sichtbar. Die Dicke der meisten Silikatschichten liegt bei wenigen Nanometern, die Länge zwischen 100 nm und 1 µm. Vermutlich sind die einzelnen Schichten jedoch kleine Schichtstapel wie auch in dem vergrößerten Ausschnitt b) zu erkennen. In SBR (Abbildung 7.11c) sind neben einzelnen fächerartigen Schichten auch größere Schichtagglomerate zu sehen. In dem unpolaren SBR ist die Verteilung demzufolge nicht so erfolgreich wie in NBR. Weder in NBR noch SBR ist bei den eingesetzten Füllstoffmengen ein Füllstoff-Netzwerk nachweisbar.

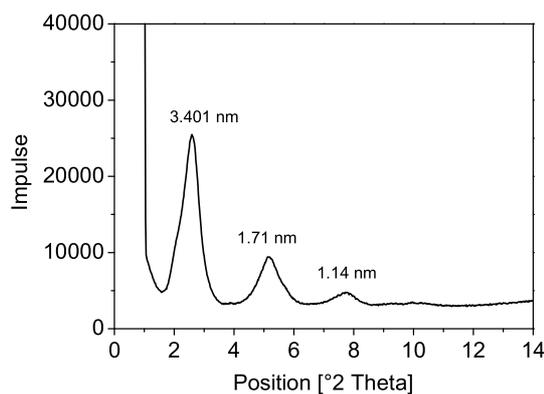


Abbildung 7.12: WAXD-Darstellungen von 10 phr Organoclay in NBR

Röntgendiffraktometrische Messungen an den Kompositen, dargestellt in Abbildung 7.12 für NBR, zeigen eine deutliche Aufweitung des Schichtenabstandes von 2.98 auf 3.40 nm. Auch die Schichtbereiche, welche nicht modifiziert wurden, zeigen eine leichte Aufweitung von 1.17 nm auf 1.71 nm. Einzelne Schichten bleiben jedoch unverändert bei ca. 1.14 nm und entsprechen damit dem Schichtabstand des unmodifizierten Mont-

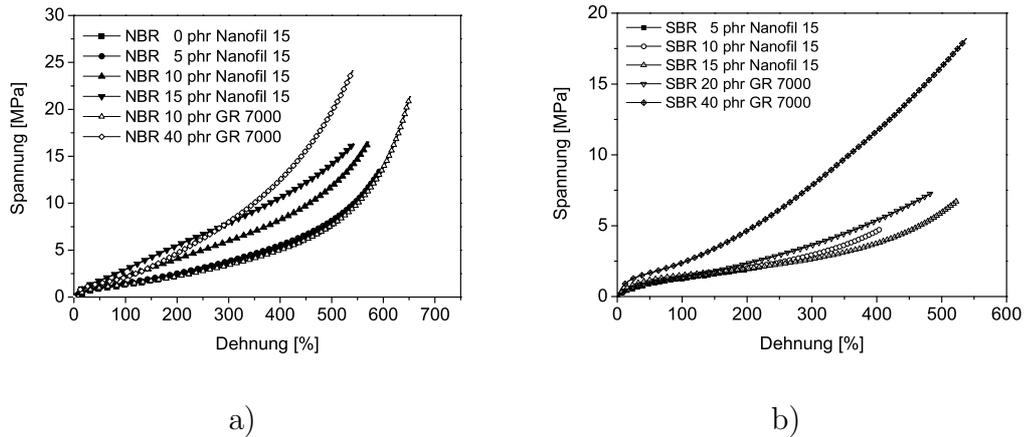


Abbildung 7.13: Darstellung der Zug-Dehnungs-Kurven von a) NBR- und b) SBR-Kompositen nach Variation der Füllstoff-Konzentration

morillionits. Diese Ergebnisse korrelieren sehr gut mit den TEM-Aufnahmen.

### Mechanische Eigenschaften

Zug-Dehnungs-Versuche sind eine sehr gute Methode, um die mechanische Stabilität von Elastomerkompositen zu beurteilen. Die Ergebnisse für NBR und SBR sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Mit zunehmender Konzentration an Organoclay steigt in NBR die Reißfestigkeit an, die Reißdehnung sinkt geringfügig ab. Im Vergleich zu Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR sind die erreichten Bruchspannungen jedoch auch bei gleicher Füllstoffkonzentration niedriger. Während die Spannungs-Dehnungs-Kurven der kieselsäuregefüllten Systeme das typische “up turn“-Verhalten zeigen, d. h. einen zunächst linearen Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung, dessen Steigung dann mit zunehmender Deformation größer wird, verhalten sich die Kurven der NBR-Organoclay-Komposite tendenziell eher linear. Gerade im Bereich niedriger Dehnungen werden jedoch deutliche Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften mit Organoclay erreicht. In Abbildung 7.14 ist die Verbesserung des 200%-Moduls im Vergleich zu der ungefüllten Probe für die verschiedenen Füllstoff-Konzentrationen dargestellt.

In einem Dehnungsbereich bis 200% ist die Verstärkung für Nanofil<sup>®</sup> 15 deutlich intensiver als für vergleichbare Mengen an Kieselsäure. Die Verbesserung ist mit 15 phr Organoclay sogar noch höher als mit 40 phr Kieselsäure. Dieses Verhalten zeigt, dass mit geringen Konzentrationen an Organoclay in einer NBR-Matrix speziell bei niedrigen Dehnungen deutlich höhere Verbesserungen erreicht werden, als mit der gleichen Menge an Kieselsäure. Das immer weniger vorhandene “up-turn“-Verhalten

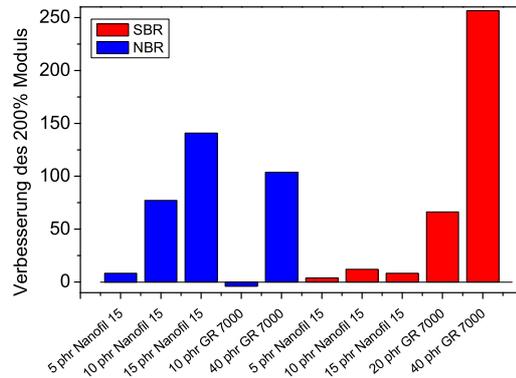


Abbildung 7.14: Darstellung der Verbesserung des 200%-Moduls im Vergleich zu dem der ungefüllten Proben für NBR und SBR-Komposite nach Variation der Füllstoff-Konzentration

und die etwas reduzierten Reißdehnung sprechen jedoch entweder für eine schwächere Füllstoff-Polymer-Anbindung oder resultieren aus dem nicht vorhandenen Füllstoff-Netzwerk.

Bei den SBR-Proben sind kaum Eigenschaftsverbesserungen festzustellen. Die Spannungswerte, die erreicht werden, sind sehr niedrig und nehmen auch mit zunehmender Füllstoff-Konzentration nur geringfügig zu.

### 7.3.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

#### Temperaturabhängige Messungen

Eine genauere Analyse des Füllstoff-Netzwerks und der Polymer-Füllstoff-Anbindung erlauben dynamisch-mechanische Untersuchungen. In Abbildung 7.15 ist der Speichermodul  $G'$  und der Verlustmodul  $G''$  für die NBR- und die SBR-Proben mit variiertem Organoclay-Konzentration dargestellt.

Das Verhalten ähnelt dem der konventionellen Füllstoff-Komposite, zeigt jedoch auch deutliche Unterschiede. Die Position des Glasprozesses bleibt auch von Organoclay als Füllstoff unbeeinflusst. Es ist weiterhin für den Real- und den Imaginäranteil eine leichte Verbreiterung des Glasüberganges festzustellen. Die wesentlichen Unterschiede treten bei Temperaturen oberhalb der Glasstemperatur auf. Sowohl  $G'$  als auch  $G''$  zeigen hier eine stetige Zunahme mit zunehmender Füllstoff-Konzentration speziell bei Temperaturen direkt oberhalb des Glasprozesses. Auch zeigt sich, ähnlich wie für die kieselsäuregefüllten S-SBR-Systeme in Kapitel 6, eine Abnahme von  $G'$  mit

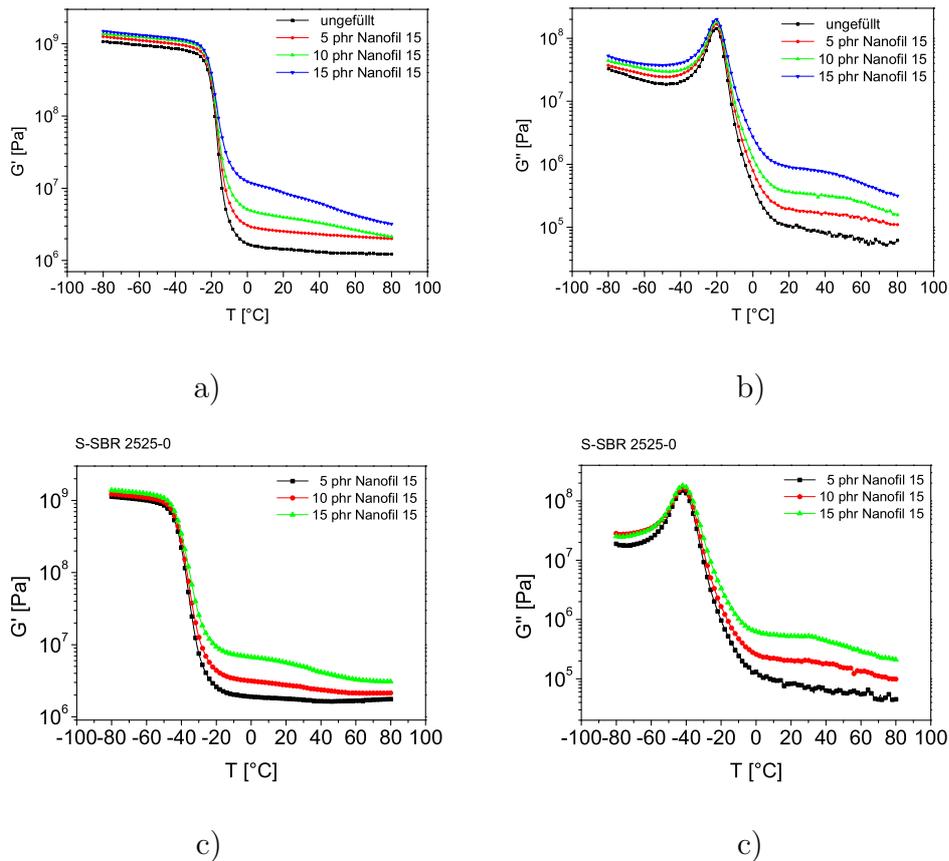


Abbildung 7.15: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Messungen für Nanofil® 15 - gefüllte NBR (a,b)- und SBR-Systeme (c,d) (1 Hz, 0,5 %)

zunehmender Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit nimmt mit zunehmender Organoclay-Konzentration deutlich zu.  $G''$  zeigt bei hohen Temperaturen ein definiertes zweites Maximum, d.h. einem bestimmten Teil der Matrix werden deutlich höhere Relaxationszeiten zugeordnet. Diese Prozesse können aufgrund des nicht vorhandenen Füllstoff-Netzwerks nicht direkt mit Füllstoff-Füllstoff-Bindungen in Verbindung gebracht werden.

Die Interpretation dieses Effektes ist schwierig. Parallele Untersuchungen haben ergeben, dass dieser Effekt nicht mit dem Acrylnitril-Anteil der Matrix im Zusammenhang steht, weiterhin konnten Einflüsse des Modifikators selbst, sowie von Zinkoxid bzw. Stearinsäure ausgeschlossen werden. In der Literatur ist dieses Phänomen bereits auch für andere Systeme gefunden worden [195], [202]. Letztendlich gibt es, nach Ausschluß aller Effekte, die auf chemischen Veränderungen beruhen, zwei Interpretationsansätze. Der erste wurde von Ganter et al. [184] aufgestellt und berücksichtigt die Anisotropie des Organoclay. Hierbei führt die Scherung des anisotropen Materials zu einer Reorientierung und damit zu zusätzlichen Energiedissipationsprozessen, welche bei höheren

Temperaturen auftreten. Die Reorientierung der einzelnen Schichten wird leichter mit zunehmender Temperatur, was zu der Abnahme von  $G'$  mit der Temperatur führt. Ein weiterer Ansatz beruht auf der Reduzierung der Polymerketten-Beweglichkeit. Durch intensive Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff, kommt es in dem angebundenen Polymer zu einer verlangsamten Dynamik. Da der Prozess sehr definiert ist und keine sehr breite Verteilung an Relaxationszeiten zeigt, kann er jedoch nur mit einem bestimmten Teil der Matrix in Verbindung gebracht werden. Danach könnte man den Teil der Polymermatrix den Ketten zwischen den Schichten des Organoclay zuordnen. Bei Schichtabständen von 3-4 nm, die den gefundenen Lückenbreiten in Rußnetzwerken entsprechen, kann davon ausgegangen werden, dass eventuell hier eingeschlossenes Polymer verglast vorliegt.

### Dehnungsabhängige Messungen

In Abbildung 7.16 wird die Dehnungsabhängigkeit des Speichermoduls für die Proben mit Kieselsäure und mit Organoclay dargestellt. Während 10 phr Kieselsäure zu keiner nennenswerten Änderung des Speichermoduls führen und auch kein Füllstoff-Netzwerk im Sinne eines Payne-Effekts nachgewiesen werden kann, ist dieser mit 10 phr Nanofil<sup>®</sup> 15 schon deutlich zu erkennen. Mit zunehmender Dehnungsamplitude nimmt  $G'$  deutlich ab. Dieser Effekt wird mit zunehmender Nanofil<sup>®</sup>-Konzentration stärker, ist jedoch mit 15 phr Nanofil<sup>®</sup> 15 nicht ganz so ausgeprägt wie mit 40 phr Kieselsäure. Da jedoch in TEM-Messungen kein Füllstoff-Netzwerk nachgewiesen werden konnte, muss der detektierte Payne-Effekt andere Ursachen haben und kann daher auch auf die schon beschriebene Orientierungsbewegung von anisotropen Organoclay-Plättchen zurückgeführt werden. Weiterhin ist es möglich, dass ein direkter Kontakt zwischen den Plättchen nur in einer Ebene besteht. Dieser würde natürlich durch Scherdeformation auch zerstört werden und kann demzufolge zu einem Payne-Effekt beitragen. Das Auftreten eines Payne-Effekts ist demzufolge bei anisotropen Füllstoffen kein Beweis für das Vorhandensein eines Füllstoff-Netzwerks.

In Abbildung 7.17a sind dynamisch-mechanische Masterkurven von Organoclay-gefüllten NBR-Kompositen dargestellt. Zur Erstellung wurden die horizontalen Verschiebungsfaktoren der ungefüllten NBR-Probe verwendet. Für die claygefüllten Proben ist keine Vertikalverschiebung notwendig, um glatte Masterkurven zu erhalten. Da die Vertikalverschiebung und speziell die Temperaturabhängigkeit der Vertikalverschiebungsfaktoren ein Maß für die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung ist, bedeutet dies, dass kein Füllstoff-Netzwerk ausgebildet wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den TEM-Messungen, welche keinen direkten Kontakt zwischen den einzelnen Schichtsilikatstapeln zeigen. Die Notwendigkeit vertikaler Verschiebungsfaktoren scheint daher

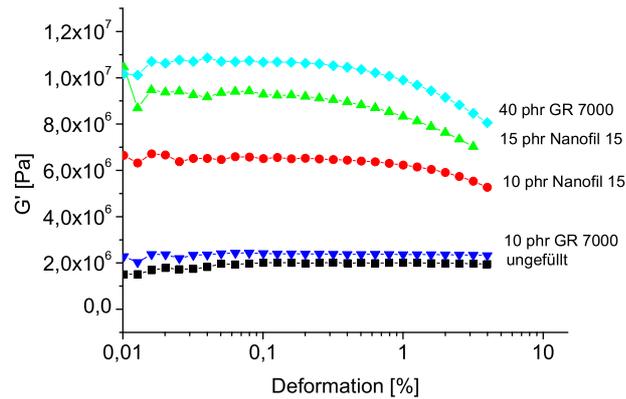


Abbildung 7.16: Dehnungsabhängige Messungen von NBR-Kompositen in Abhängigkeit der Füllstoff-Konzentration an Nanofil<sup>®</sup> 15 bzw. Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR

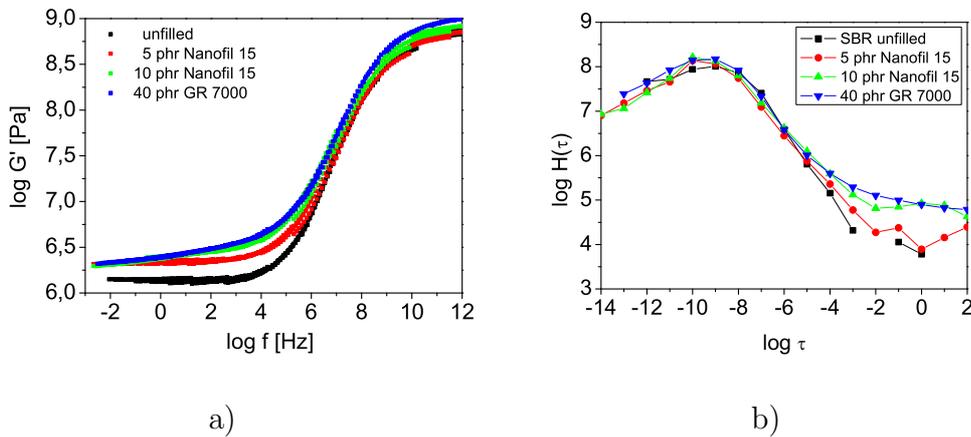


Abbildung 7.17: a) Masterkurve und b) Relaxationszeitspektren von NBR mit 0, 5 und 10 phr Organoclay und 40 phr Kieselsäure

sensitiver auf das Vorhandensein eines Füllstoff-Netzwerks zu reagieren, als beispielsweise dehnungsabhängige Messungen.

Zum besseren Vergleich der Daten ist auch die Masterkurve von NBR mit 40 phr Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR in die Graphik implementiert. Für dieses System war jedoch Vertikalverschiebung notwendig und die eingefügte Masterkurve stellt die resultierende Kurve nach Horizontal- und Vertikalverschiebung dar. Im Vergleich mit den organoclaygefüllten Systemen entsprechen 40 phr Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR dabei ungefähr 10 phr Nanofil<sup>®</sup> 15. Analoges ist aus den Relaxationszeitspektren (Abbildung 7.17b) der Systeme zu erkennen. Auch hier liegen die Kurven für die Proben mit 40 phr Kieselsäure und 10 phr Organoclay übereinander. Die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung ist nach diesen Ergebnissen in beiden Systemen ähnlich intensiv.

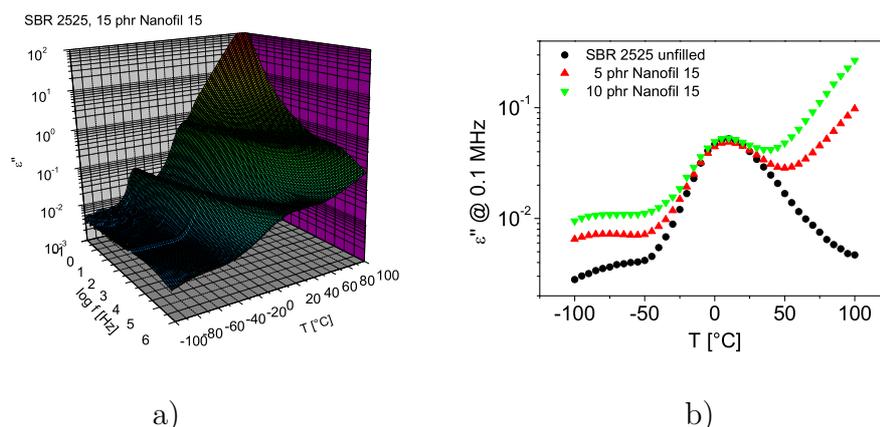


Abbildung 7.18: a) Dielektrisches Spektrum von S-SBR 2525 mit 15 phr Nanofil® 15 und b) Schnitt der dielektrischen Messungen verschiedener Konzentrationen bei 0.1 MHz

### 7.3.3 Dielektrische Eigenschaften

In Abbildung 7.18a ist das dielektrische Spektrum für die SBR-Probe mit 15 phr Nanofil® 15 in Abhängigkeit von Temperatur und Frequenz dargestellt. In dem Spektrum ist, ebenso wie in kieselsäuregefüllten Systemen, eine deutliche Erhöhung der Tieftemperaturregion, aufgrund der Fluktuation von Wassermolekülen, festzustellen. (Abbildung 7.18b) Weiterhin scheint die Ionenleitfähigkeit und die daraus resultierende Elektrodenpolarisation aufgrund der höheren Ionenkonzentration im Clay deutlich ausgeprägter zu sein, was in einem sehr starken Anstieg des dielektrischen Verlustes bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen resultiert. Der Glasprozess ist weiterhin detektierbar, allerdings kann in allen Organoclay-basierenden Systemen ein Relaxationsprozess auf der Hochtemperaturseite des Glasprozesses detektiert werden. Alle Prozesse wurden mit Cole-Cole-Funktionen angefüttet und daraus ein Aktivierungsdiagramm erstellt, welches in Abbildung 7.19a dargestellt ist.

Die Dynamik des Glasprozesses ändert sich auch mit Organoclay nicht. Der Arrhenius-aktivierte  $\beta$ -Prozess der ungefüllten Probe wird in den gefüllten Proben möglicherweise durch den Wasser-basierten Prozess überlagert. Bei einem Vergleich zwischen ungefüllter und claygefüllter Probe erhöht sich jedoch nicht, wie bei den kieselsäuregefüllten Proben, die Aktivierungsenergie, sondern die Relaxationsrate. Aus diesem Grund ist in dem Aktivierungsdiagramm die Unterscheidung zwischen  $\beta$ -Prozess in der ungefüllten Probe und Wasser-basiertem Prozess in den gefüllten Proben nicht so eindeutig. Bei einem Vergleich der Aktivierungsenergie des Wasser-basierten Prozesses im Organoclay und im Komposit (Abbildung 7.19b), wird deutlich, dass die Aktivierungsenergie im Komposit deutlich kleiner ist. Dies kann durch eine niedrigere

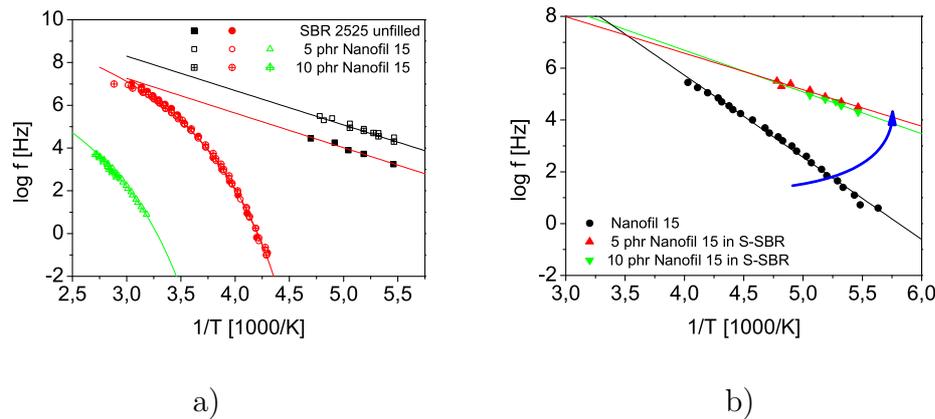


Abbildung 7.19: a) Aktivierungsdiagramm von S-SBR 2525 mit 0, 5 und 15 phr Nanofil® 15, b) Vergleich des Wasser-basierten Relaxationsprozesses in Organoclay und in Organoclay-Kompositen

Wasser-Konzentration und die Aufweitung des Schichtabstandes verursacht werden. Beides erhöht die Beweglichkeit der Wassermoleküle. Möglicherweise ist jedoch auch der im Komposit detektierte Tieftemperaturprozess nicht auf Wasser zurückzuführen, sondern ist ebenfalls der  $\beta$ -Prozess.

Der in den SBR-Clay-Kompositen bei hohen Temperaturen detektierte Relaxationsprozess zeigt eindeutig eine Vogel-Fulcher-Aktivierung (Abbildung 7.19a). Mit zunehmender Füllstoff-Konzentration bleibt die Position des Prozesses gleich, auch die Aktivierungsenergie ändert sich nicht und liegt mit 15.3 kJ/mol analog zu der, welche auch für NBR- und XNBR-Organoclay-Komposite gefunden wurde. [198]-[199],[216]. Die Zuordnung dieses Prozesses ist, aufgrund der zahlreichen Effekte, welche in einem Elastomerkomposit stattfinden können, ebenso schwierig, wie in den dynamisch-mechanischen Messungen. Die Relaxationsstärke des Prozesses ist im Vergleich zum Glasprozess deutlich erhöht, allerdings nicht so hoch, dass reine Polarisierungseffekte dafür verantwortlich sein können. Für den dielektrisch aktiven Prozess gelten daher die gleichen Interpretationsansätze, wie für den dynamisch-mechanisch aktiven Hochtemperatur-Prozess.

### 7.3.4 Silanisierung von Organoclay-Systemen

Um zu überprüfen, ob der Einsatz von Silan die Eigenschaften der Organoclay-gefüllten Proben verbessert oder sogar die erhoffte Exfolierung und Anbindung an die Matrix erleichtert, wurden in-situ-Silanisierungen mit organoclaygefüllten NBR-Proben durchgeführt. An diesen Proben wurden hauptsächlich dynamisch-mechanische Mes-

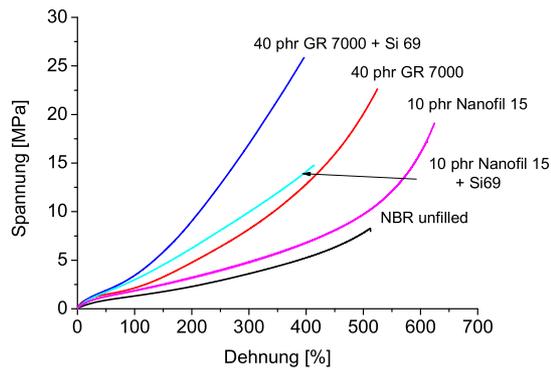


Abbildung 7.20: Spannungs-Dehnungs-Kurven an NBR mit verschiedenen Konzentrationen von Organoclay und Kieselsäure, mit und ohne Silanisierung

sungen und Zugversuche durchgeführt. Die Ergebnisse der Spannungs-Dehnungskurven sind in Abbildung 7.20 dargestellt. Die Silanisierung von Organoclay beeinflusst die Bruchspannung positiv, demzufolge wird durch Silanisierung eine bessere Anbindung an die Matrix erreicht. Die Spannungswerte liegen ähnlich wie die der unsilanisierten Probe mit 40 phr Kieselsäure, die Reißdehnung ist etwas reduziert. Die Kurven liegen jedoch deutlich niedriger als die der silanisierten kieselsäuregefüllten Probe.

Dynamisch-mechanische Messungen (7.21)a,b zeigen bei silanisiertem Organoclay ein leichtes Abflachen des dynamisch-mechanischen Hochtemperaturprozesses gegenüber der unsilanisierten Probe. Dabei verschwindet der Prozess nicht vollständig, wird jedoch reduziert und geht etwas in der Hochtemperaturflanke des Glasprozesses unter. Die Abnahme von  $G'$  wird ebenfalls weniger intensiv. Weder in  $G'$  noch in  $G''$  tritt eine weitere Verbreiterung des Glasübergangs auf der Hochtemperaturseite auf. Demzufolge scheint eine Silanisierung einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung zu haben. In der silanisierten Probe mit Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR, welche als Referenz untersucht wurde, tritt auch hier kein Prozess bei hohen Temperaturen auf, die Steigung auf der Hochtemperaturseite verändert sich jedoch deutlich. Im Gegensatz zu der organoclaygefüllten Probe wird die Steigung mit Silan größer.

In Abbildung 7.21c sind zusätzlich dehnungsabhängige Messungen der kieselsäure- und organoclaygefüllten NBR-Proben dargestellt. Von kieselsäuregefüllten Systemen ist bekannt, dass die Modifikation mit Organosilanen zu einer Reduktion der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung und damit zu einer Abnahme des Payne-Effekts führt. In dem organoclaygefüllten System ist jedoch der gegenteilige Effekt zu beobachten. Hier steigt der Payne-Effekt in den silanisierten Proben deutlich an. Möglicherweise ist hier die Distribution der einzelnen Schichten etwas verbessert. Es ist jedoch nicht zuschließen, dass diese Effekte auf einer etwas höheren Vernetzungsdichte beruhen.

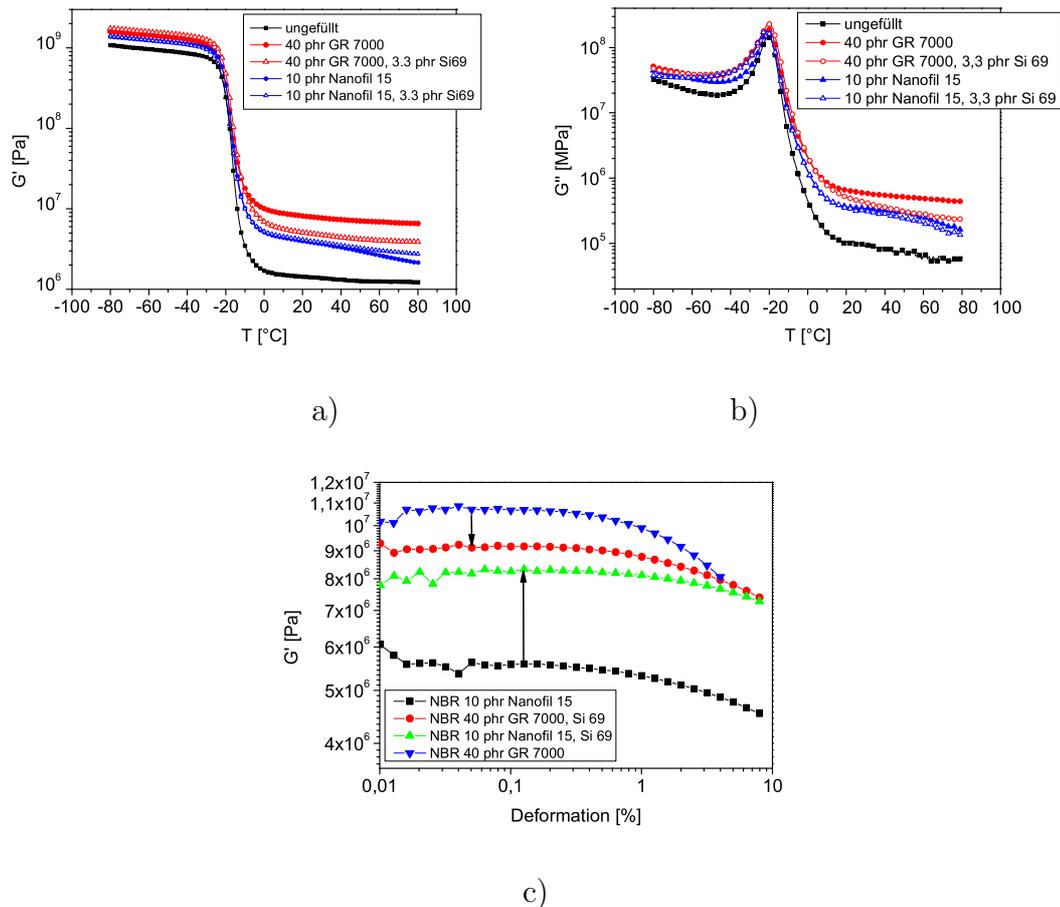


Abbildung 7.21: Dynamisch-mechanischen Messungen an unsilanisierten und silanisierten NBR-Organoclay- und NBR-Kieselsäure-Kompositen a)Speichermodul  $G'$ , b) Verlustmodul  $G''$  für temperaturabhängige Messungen, c) dehnungsabhängige Messungen bei 25°C

## 7.4 Zusammenfassung

Das Verstärkungspotential von Organoclay konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Schon geringe Einsatzmengen führen zu einer signifikanten Verstärkung der Elastomersysteme. Ähnlich wie bei kieselsäuregefüllten Systemen spielt auch hier Wasser an der Organoclay-Oberfläche eine Rolle. Dieses ist in der Bewegung deutlich stärker gehindert, als in Kieselsäure-Systemen. Daraus ist zu schließen, dass sich Wasser auch in den Zwischenschichten befindet und durch diese Geometrieinschränkung in der Mobilität reduziert wird. Im Komposit ist die Beweglichkeit sehr viel größer, dies kann zum einen an einem größeren Schichtabstand liegen, aber auch mit einer geringeren Wassermenge in Verbindung stehen.

Im Elastomerkomposit findet eine Aufweitung des Schichtabstandes von 2.98 auf 3.4

nm statt. Dieser Bereich könnte ausreichen, um Polymerketten eindringen zu lassen, dieser Vorgang ist jedoch entropisch ungünstig, da sich Polymerketten dann strecken müssten. Diese Aufweitung betrifft nur die bereits modifizierten Schichten. Unmodifizierte Schichten werden nur geringfügig oder gar nicht beeinflusst. Dies erklärt das Auftreten kleiner Schichtenstapel. Die Wechselwirkung mit der Elastomermatrix ist bei einer polaren Matrix deutlich stärker, dies wird auch durch die Hydrophobierung der Schichtenzwischenräume nicht beeinflusst. Die Eigenschaften der resultierenden Komposite sind demzufolge bei NBR-Systemen deutlich besser, als bei SBR-Systemen.

# Kapitel 8

## Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme

Aufgrund ihrer besonderen mechanischen (hohe Flexibilität, hohe Bruchspannung) und elektronischen Eigenschaften (hohe Leitfähigkeit) gelten Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. Carbon-Nanotubes, CNTs) derzeit als das vielversprechendste Material der Nanotechnologie. Anwendungsmöglichkeiten werden im Bereich elektronischer Bauelemente, Displays, Energiespeicher, Aktoren und Sensoren sowie in der Herstellung neuartiger Kompositmaterialien gesehen. Die Kohlenstoff-Nanoröhren stellen neben Graphit, Diamant und den 1985 durch Kroto und Smalley [217] entdeckten Fullerenen die sogenannte vierte Kohlenstoffmodifikation dar. Die Wände der nanoskaligen zylindrischen CNTs bestehen, wie bei den Fullerenen, vollständig aus Kohlenstoff. Hierbei binden die  $sp^2$ -hybridisierten C-Atome jeweils an drei benachbarte C-Atome und bilden wie bei Graphit regelmäßige Sechseck-Strukturen aus. Der strukturelle Aufbau leitet sich von einatomigen Graphit-Lagen (Graphen) ab, die man sich zu einem nahtlosen Zylinder zusammengerollt vorstellen kann. Die Röhrendurchmesser liegen in den meisten Fällen im Bereich von 1- 50 nm, die Röhrenlängen überwiegend im  $\mu\text{m}$  - Bereich. Bezüglich der Röhrenstruktur werden offene und geschlossene CNTs unterschieden, wobei die geschlossenen CNTs an den Röhrenden fullerenartige Kappen besitzen. Besteht eine Röhre nur aus einer dieser graphitartigen Schichten spricht man von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (Single-Wall Carbon-Nanotubes, SWCNTs). Darüberhinaus existieren mehrwandige CNTs (Multi-Wall Carbon-Nanotubes, MWCNTs), bei welchen konzentrisch ineinander geschobene Röhren vorliegen. Aufgrund der vergleichsweise schwachen anziehende Kräfte zwischen den einzelnen Röhrenschalen, lassen sich die inneren Röhren teleskopartig und nahezu reibungsfrei in den jeweils größeren Röhren bewegen.

Die Erforschung der elektrischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren konzentrierte sich bislang weitestgehend auf die Erforschung der Gleichspannungseigenschaften. Die elektrische Leitung wird dabei im Wesentlichen von der Konfigura-

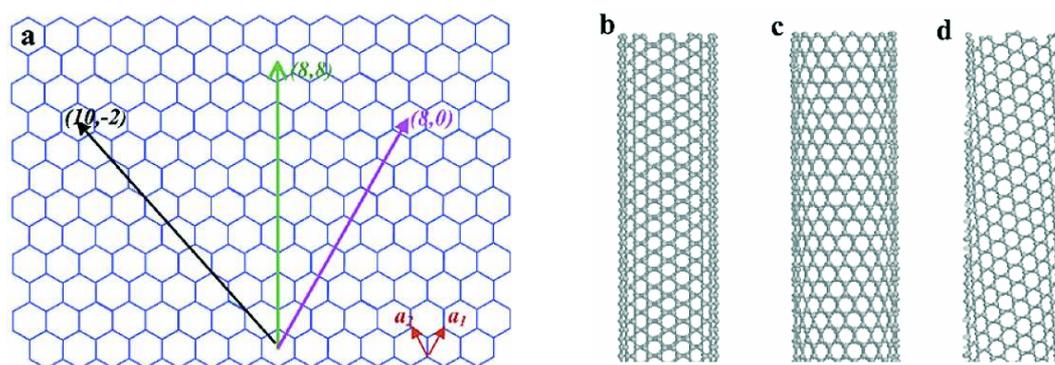


Abbildung 8.1: Einordnung der verschiedenen Carbon-Nanotubes nach ihrer Aufrollrichtung, a) Vektorbezeichnung zu Entstehung der Konfiguration, b) armchair-Konfiguration, c) zig-zag-Konfiguration, d) chirale Konfiguration [219]

tion der CNTs, also ihrer Aufrollrichtung bezüglich der Struktur der Graphit-Lagen, beeinflusst. Abbildung 8.1 zeigt schematisch die Entstehung verschiedener SWCNT-Konfigurationen aus einer Graphitlage. Dabei hat sich die  $(n,m)$ -Vektorbezeichnung zur Beschreibung der Richtungen innerhalb der Graphit-Lage etabliert (Abbildung a). Aus der, dem Vektor folgenden, fiktiven Aufrollrichtung leitet sich die Bezeichnung der entstehenden SWCNT-Konfigurationen her. Dabei hat sich für den Spezialfall  $(n,n)$  die Bezeichnung armchair und für eine  $(n,0)$ -Struktur die Bezeichnung zig-zag etabliert. Davon abweichende Konfigurationen werden als chiral bezeichnet. In der armchair-Konfiguration vorliegende SWCNTs sind immer metallisch leitend, in den Konfiguration zig-zag bzw. chiral sind sie in den meisten Fällen halbleitend [220]. Die erreichbaren Stromdichten von SWCNTs liegen mit  $109 \text{ A/cm}^2$  etwa 1000-fach höher als bei Kupfer oder Silber [229], [222]. Die Untersuchung des zeitabhängigen Ladungstransports, aus praktischer Sicht von höherer Bedeutung, ist jedoch in der Literatur bisher selten zu finden. Erst kürzlich wurde auch das Hochfrequenz-Verhalten von CNT-Transistoren untersucht [223], [224].

Aufgrund der exzellenten Eigenschaften der CNTs herrscht weltweit ein großer Enthusiasmus was das Potential der CNTs als Nanofüllstoff betrifft. Die Anzahl an kommerziellen Produkten welche auf CNTs basieren, ist aktuell jedoch noch sehr klein. Die große Herausforderung in diesem Zusammenhang ist die Dispersion und Vereinzelung der Nanotubes in einer Polymermatrix, da benachbarte CNTs durch attraktive van der Waals-Bindungen zusammengehalten werden und verfilzte Knäule bilden. Bisher erfolgreich angewandte Dispersionstechniken sind die in-situ Polymerisation in der Gegenwart von Carbon-Nanotubes oder das Einmischen in Polymerlösungen. Es gibt jedoch nur wenige Beispiele, in denen Carbon-Nanotubes in Polymerschmelzen dispergiert wurden. Zu nennen sind MWCNT/Polycarbonat [226], MWCNT-Nylon [227],

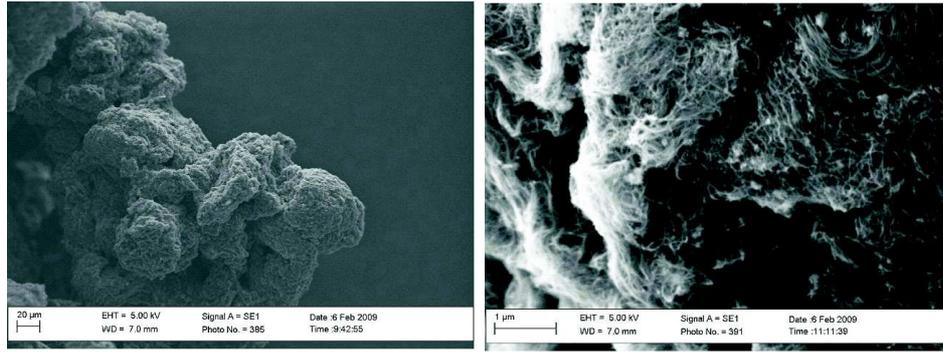


Abbildung 8.2: REM-Aufnahmen der verwendeten Carbon-Nanotubes (Nanocyl<sup>®</sup> 7000), die Vergrößerung zeigt die verfilzte Struktur der Carbon-Nanotubes

[228], SWNT /Polypropylene [229] und SWNT/Polyimid [230]. Weiterhin beschrieben Pötschke et al. [231] die erfolgreiche Dispersion von CNTs in Thermoplastischen Polyurethanen. Eine erfolgreich angewandte Methode war in diesem Zusammenhang auch die Vordispersierung der CNTs in ethanolischer Lösung. Im Gegensatz zu Thermoplasten wurde die Dispersierung von CNTs in Elastomeren bisher nur sehr wenig untersucht. Lopez-Manchado et al. [232] erreichten eine gute Dispersion von CNTs in Naturkautschuk mittels eines Laborwalzwerks, Wang et al. [233] dispersierten CNTs ebenfalls in Naturkautschuk durch Vordispersierung in Latex. Weiterhin konnte in Epoxymaterialien eine gute Dispersion erzielt werden. [234].

Bei den verwendeten Carbon-Nanotubes (Nanocyl<sup>®</sup> 7000) handelt es sich um Multi-Wall-Carbon-Nanotubes mit einer Reinheit von 90% in Industriequalität. In Abbildung 8.2 sind REM-Bilder der untersuchten CNTs zu sehen. Die einzelnen Agglomerate sind mehrere hundert  $\mu\text{m}$  groß und zeigen deutlich die verfilzte Struktur der CNTs. In einer vergrößerten Darstellung lassen sich die einzelnen Röhren erkennen, welche Längen im Bereich mehrerer  $\mu\text{m}$  aufweisen. Da aus Voruntersuchungen [236] bekannt war, dass sich die CNTs bisher am besten in Naturkautschuk dispersieren lassen, wurde auf Basis dieses Kautschuktyps gearbeitet. Weiterhin wurde der Ansatz der Ethanol-Vordispersierung, welcher bei Thermoplasten erfolgreich war, aufgegriffen. Ein dritter Ansatz war die Herstellung von Hybridmaterialien, in welchen durch Zusatz von CNTs die Eigenschaften konventioneller Polymerkomposite verbessert werden sollten.

## 8.1 Naturkautschuk-Komposite

Die Naturkautschuk-CNT-Komposite wurden in der Polymerschmelze hergestellt. Die trocken eingemischten Nanotubes wurden dabei ähnlich wie bei der Herstellung von

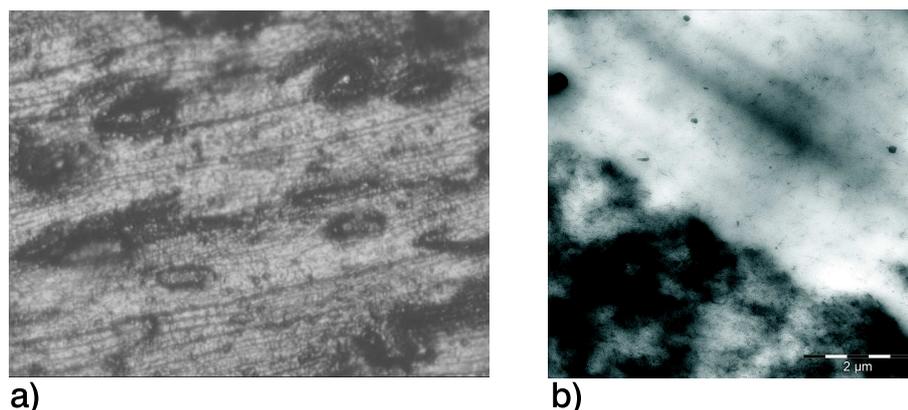


Abbildung 8.3: Analyse der Dispersion durch a) lichtmikroskopische Aufnahme eines CNT-Komposites mit 3 phr CNT (trocken eingemischt), b) TEM-Aufnahme eines CNT-Komposites mit 3 phr CNT (ethanolisch vordispersiert)

Rußmischungen in die Mischung eingearbeitet. Für die Herstellung der ethanolisch vordispersierten Proben wurden die CNTs im Verhältnis 1:5 mit Ethanol vermischt und im Ultraschallbad für 30 min dispergiert. Anschließend wurde diese Mischung in das Polymer eingearbeitet. Um das Ethanol während des Mischvorganges zu verdampfen musste die Mischdauer und die Mischtemperatur angepasst werden. Die detaillierte Herstellung der Naturkautschuk-CNT-Komposite ist in Kapitel 10 dargestellt.

Die Dispersion der trocken eingemischten Carbon-Nanotubes in Naturkautschuk ist relativ schlecht. Es sind noch große CNT-Agglomerate zu sehen. Ähnliches ist auch in TEM-Messungen ersichtlich, in denen ganze Bereiche komplett mit CNTs gefüllt sind. In Abbildung 8.3a ist eine lichtmikroskopische Aufnahme zur Beurteilung der Dispersion dargestellt. Abbildung 8.3b zeigt eine TEM-Aufnahme der betreffenden Probe. In beiden Bildern sind typische Agglomerate im Größenbereich mehrerer  $\mu\text{m}$  zu erkennen. In der TEM-Aufnahme wird zusätzlich klar, dass in dem Bereich der frei von CNTs aussieht, auch CNTs vorhanden sind, welche ein ausgeprägtes Füllstoff-Netzwerk bilden und demzufolge auch zur Leitfähigkeit beitragen.

### 8.1.1 Dielektrische Relaxationspektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften sind bei CNT-gefüllten Systemen von besonderer Bedeutung, da aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit und des hohen Aspektverhältnisses von einer sehr niedrigen Perkolationschwelle ausgegangen werden kann. Weiterhin erlaubt diese Methode die Analyse des Leitungsmechanismus im Komposit, welcher bisher nur wenig untersucht ist. [224] In Abbildung 8.4 sind die Ergebnisse der dielektrischen Messungen bei Raumtemperatur für die trocken eingemischten und die

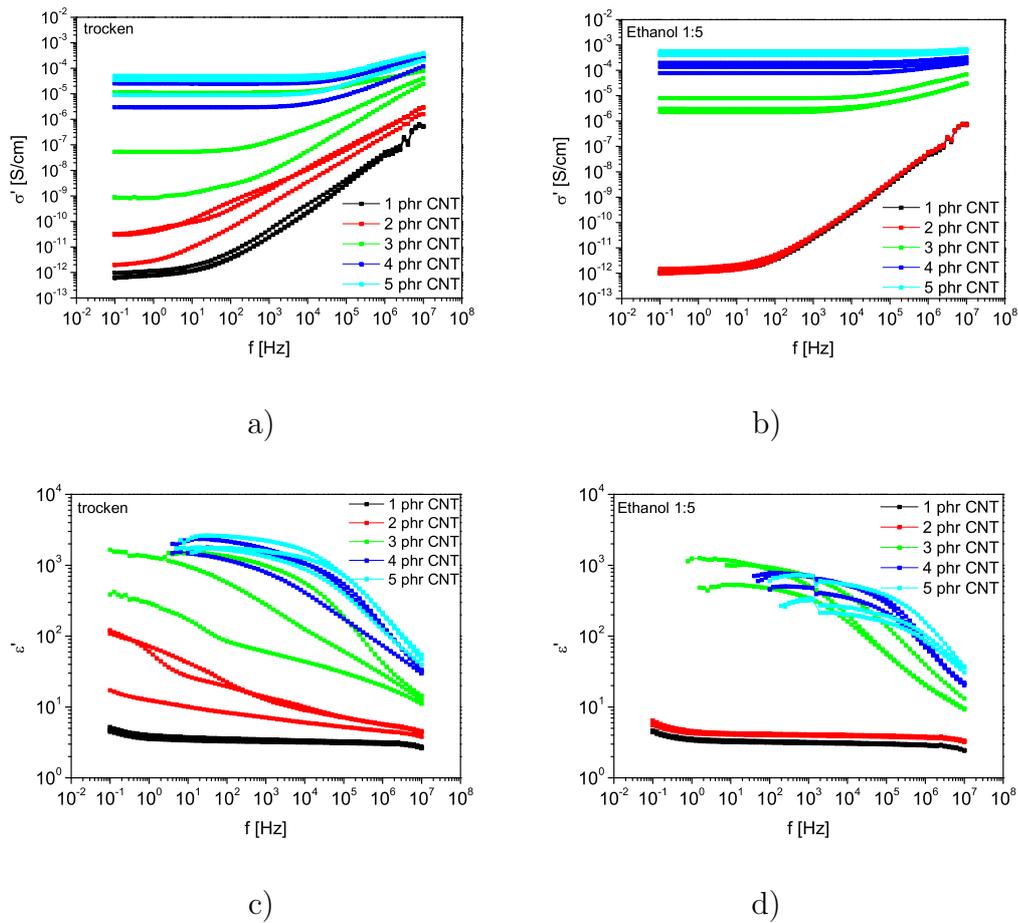


Abbildung 8.4: Darstellung der dielektrischen Leitfähigkeit  $\sigma'$  (a,b) und der Permittivität  $\epsilon'$  (c,d) für Naturkautschuk mit trocken eingemischten CNTs (a,c) und mit ethanolisch vordispersierten CNTs (b,d)

mit Ethanol vordispersierten CNT-Komposite dargestellt. Analog zur Analyse von rußgefüllten Systemen wird sich auf die Darstellung der Realteile von Permittivität und Leitfähigkeit konzentriert. Zur Beurteilung der Homogenität wurden jeweils drei Messungen an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt. Während beide Größen bei den trocken eingemischten CNTs eine sehr starke Streuung zeigen (Abbildung 8.4a,c), die Verteilung demzufolge sehr inhomogen, ist, wird dies durch die Ethanol-Vordispersierung deutlich verbessert (Abbildung 8.4b,d). Weiterhin ist die maximal erreichte Leitfähigkeit für die vordispersierten CNTs um nahezu zwei Größenordnungen höher. Dies spricht ebenfalls für eine deutlich verbesserte Verteilung. Eine detaillierte Analyse der Leitfähigkeitskurven zeigt, dass die frequenzabhängigen Kurven von  $\sigma'$  für beide Systeme (trocken und ethanolisch) relativ ähnlich zu denen der rußgefüllten Systeme verlaufen. Die Leitfähigkeitskurven werden durch einen Plateaubereich bei niedrigen Frequenzen und einen Dispersionsbereich bei hohen Fre-

quenzen beschrieben. Im Hochfrequenz-Bereich der nicht-leitenden Systeme steigt die Leitfähigkeit mit der Frequenz nach einer Potenzfunktion  $\sigma' = \omega^x$  mit einem Exponenten von  $x \approx 1$  an. Für die Systeme an oder über der Perkolationsschwelle ändert sich der Exponent der Potenzfunktion im Hochfrequenzbereich zu  $x = 0.5 - 0.7$ , analog zu leitenden rußgefüllten Systemen. Auch hier findet offenbar ein Übergang von normaler Diffusion von Ladungsträgern zu anomaler Diffusion statt. Der Übergang von dem Plateau- in den Dispersionsbereich verschiebt sich mit steigender CNT-Konzentration zu höheren Frequenzen. Die Permittivität  $\varepsilon'$  ist für die ethanolisch vordispersierten CNT-Komposite deutlich kleiner. Da das Perkulationsnetzwerk in den trocken eingemischten Kompositen nicht auf allen Längenskalen ausgebildet ist, existieren mehr tote Enden, die in diesen Systemen zu einer stärkeren Polarisierung beitragen.

Bei CNT-Konzentrationen um 3 phr charakterisiert ein plötzlicher Anstieg der Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen die elektrische Perkolationsschwelle. Bei dem Vergleich der Leitfähigkeiten zeigt sich, dass in beiden Versuchsreihen die Perkolationsschwelle vergleichbar ist. (Abbildung 8.5a) Für beide Konzentrationsreihen treten ab einer Konzentration von  $> 3$  phr CNTs Relaxationsprozesse auf. Analog zu Rußen, können diese als Übergang zwischen CNTs oder CNT-Aggregaten interpretiert werden. Der Ladungstransport erfolgt offenbar, ähnlich wie bei Rußen, von Tube zu Tube über Hopping bzw. Tunneling-Prozesse, wie auch in der Literatur gefunden. [224] Es kann jedoch mit Sicherheit gesagt werden, dass die einzelnen Tubes sich nicht direkt kontaktieren sondern durch einen schmalen Polymerfilm getrennt sind. Inwieweit dieser durch attraktive Wechselwirkungen ebenfalls in der Dynamik verlangsamt ist, konnte bisher noch nicht geklärt werden. Da die Polymerschicht zwischen benachbarten CNTs Leitfähigkeit zulässt und demzufolge sehr dünn ist, kann auch für CNTs Tunneling als dominierender Leitungsmechanismus bei Raumtemperatur angenommen werden. Analog zu Rußen lässt sich aus der Position der detektierten Relaxationsprozesse der Tube-Tube-Abstand berechnen.

In Abbildung 8.5b sind die mit den Gleichungen 5.12 und 5.13 berechneten Abstände gegen die eingesetzte CNT-Konzentration aufgetragen. Für beide Konzentrationsreihen wird eine Abnahme des Lückenabstandes mit der CNT-Konzentration gefunden. Als minimaler Abstand wird für eine Konzentration von 5 phr in den ethanolisch vordispersierten Kompositen ein Abstand von ca. 4 nm berechnet. Dies entspricht nahezu den Werten, welche auch für Rußnetzwerke gefunden wurden und bestätigt Literaturwerte von 3.5 nm für CNT-Netzwerke [235]. Dieser gefundene Lückenabstand erklärt die maximale Leitfähigkeit, die deutlich unterhalb der theoretisch erwartbaren liegt. Weiterhin erklärt dies, dass die erreichten Wärmeleitfähigkeiten bisher nicht die erhofften Verbesserungen zeigen, da für einen Wärmeübertrag ein direkter Kontakt notwendig ist. Für die Komposite mit trocken eingemischten Tubes werden neben der

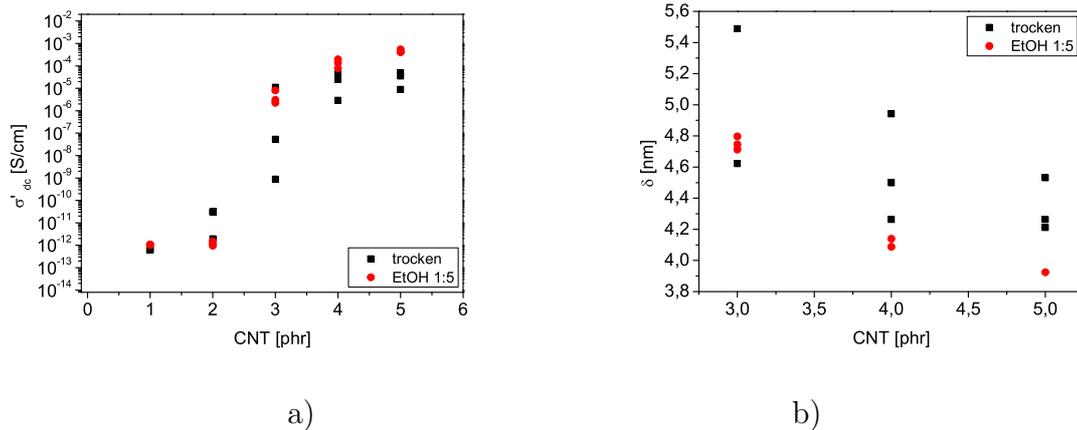


Abbildung 8.5: Analyse des Perkollationsverhaltens der CNT-Komposite jeweils mit und ohne ethanolische Vordispersierung a) Gleichstromleitfähigkeit und b) berechneter Lückenabstand aufgetragen gegen die CNT-Konzentration

bereits diskutierten starken Streuung auch größere Lückenabstände gefunden. Diese führen zu den beobachteten niedrigeren Leitfähigkeiten (Abbildung 8.4a) und zu den beobachteten höheren Permittivitäten. Ab einer bestimmten Lückengröße kann keine Leitung mehr stattfinden, daher wirken diese Lücken als tote Enden und erhöhen die Permittivität.

### 8.1.2 Dynamisch-Mechanische Analyse

Die dynamisch-mechanischen Moduln  $G'$  und  $G''$  sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 8.6 aufgetragen. Auch Carbon-Nanotubes verändern die Position des Glasübergangs nicht. Im Speichermodul  $G'$  zeigt sich auf der Hochtemperaturseite des Glasübergangs ein leichter Anstieg mit der CNT-Konzentration. Es wird jedoch nicht, wie in den rußgefüllten Systemen, eine Abnahme von  $G'$  mit zunehmender Temperatur festgestellt. Stattdessen verläuft die Kurve temperaturunabhängig, jedoch auf höherem Niveau als die der ungefüllten Probe. Eine Verbreiterung des Glasprozesses zu höheren Temperaturen ist in  $G'$  nicht zu erkennen, für  $G''$  zeigt sich jedoch eine leichte Verbreiterung auf der Hochtemperaturseite. Die Verstärkung von trocken eingemischten CNTs und mit Ethanol vordispersierten CNTs ist dabei vergleichbar. Insgesamt gesehen ist die Verstärkung durch die CNTs bei ausgebildetem Füllstoff-Netzwerk geringer als erwartet. Es ist jedoch zu beachten, dass nur sehr geringe Mengen an Carbon-Nanotubes eingesetzt wurden. Die hydrodynamische Verstärkung ist demzufolge deutlich kleiner als bei einer Rußmenge welche für ein vergleichbares Füllstoffnetzwerk notwendig ist. Bei gleicher Menge Ruß wären die Verstärkungseffekte

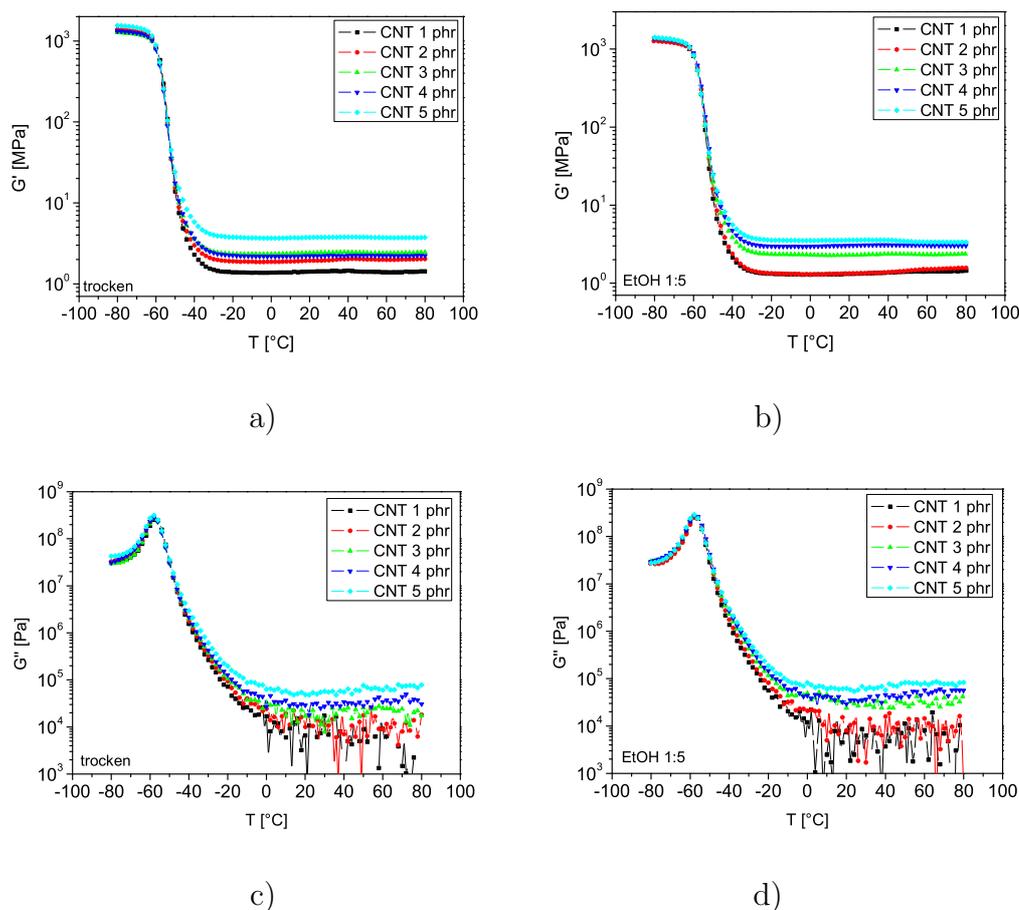


Abbildung 8.6: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Analyse an Naturkautschuk mit trocken eingemischten CNTs (a,c) und mit ethanolisch vordispersierten CNTs (b,d) (0,5 %, 1 Hz)

hingegen noch deutlich geringer.

### 8.1.3 Mechanische Eigenschaften

In Abbildung 8.7 sind Spannungs-Dehnungskurven für CNTs in Naturkautschuk mit und ohne Vordispersierung durch Ethanol gezeigt. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit der Zugabe an CNTs. Mit der ethanolischen Vordispersierung ist die Verbesserung der Eigenschaften noch deutlicher. Dies hängt jedoch auch damit zusammen, dass durch das Ethanol in den niedriggefüllten Systemen ein unerwünschter Weichmachereffekt auftritt. Dieser ist nicht sehr stark ausgeprägt, jedoch vorhanden, und zeigt damit, dass Ethanol aus der Mischung nicht restlos entfernt werden kann.

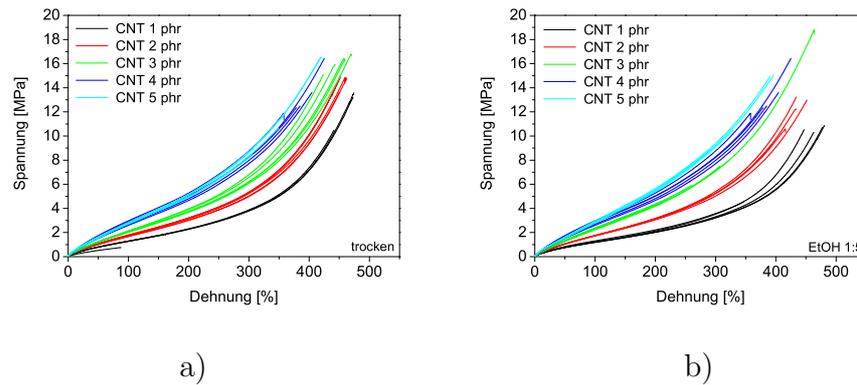


Abbildung 8.7: Spannungs-Dehnungskurven an CNT-gefüllten Naturkautschuk-Systemen, a) trocken eingemischt, b) mit Ethanol vordispersiert

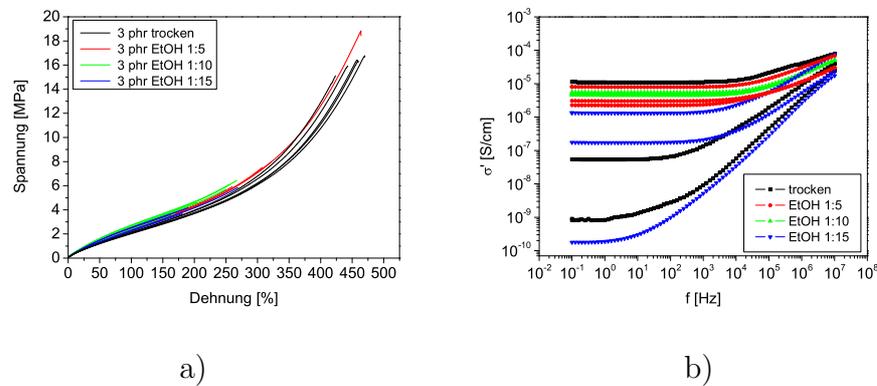


Abbildung 8.8: Einfluss der Ethanolkonzentration auf a) mechanische Eigenschaften und b) dielektrische Eigenschaften von NR-CNT-Systemen

### 8.1.4 Einfluss der Ethanol-Konzentration

Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass mit einer Vordispersierung in Ethanol die Dispersion der Mischungen verbessert werden kann. Im Folgenden soll an zwei Beispielen kurz gezeigt werden, welchen Einfluss höhere Ethanol-Konzentrationen auf die mechanischen und die dielektrischen Eigenschaften haben.

In Abbildung 8.8 ist der Einfluss der Ethanolkonzentration auf die mechanischen und die dielektrischen Eigenschaften gezeigt. Ohne Ethanol sind die mechanischen Eigenschaften sehr stabil, dielektrisch zeigen sich jedoch große Unterschiede in der Leitfähigkeit. Die CNTs sind vermutlich nicht homogen dispersiert, tragen aber zur Verstärkung bei. Mit Ethanolmengen von 1:5 bzw. 1:10 wird die Verteilung zunehmend homogener, wie die dielektrischen Eigenschaften zeigen. Es gibt nahezu keine Variation der Leitfähigkeit innerhalb der Probe. Die mechanischen Eigenschaften werden jedoch deutlich schlechter (Abbildung 8.8b). Je höher die Ethanol-Menge umso

deutlicher nehmen Reißfestigkeit und Reißdehnung ab. Dies ist zum einen mit einem durch das Ethanol verursachten Weichmachereffekt zu erklären, welcher die Matrix beeinflusst. Weiterhin beeinträchtigt das Ethanol vermutlich die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung. Die Anbindung des Polymers an die Tubes ist möglicherweise reduziert. Zusätzlich kann es durch Ethanol-Einschlüsse in der Matrix zu Fehlstellen kommen, welche dann zu den reduzierten mechanischen Eigenschaften führen. Daraus ist zu schlussfolgern, dass Ethanol die Dispersion verbessert, jedoch einen negativen Einfluss auf mechanische Eigenschaften hat. Mit sehr hoher Ethanolkonzentration ist auch die Homogenität der Probe nicht mehr gewahrt, in den dielektrischen Messungen werden ähnliche Schwankungen wie für die Probe mit den trocken eingemischten CNTs gefunden.

## 8.2 Hybridsysteme

Eine sehr erfolgversprechende Methode um Carbon-Nanotubes auch ohne Hilfsmittel wie Ethanol relativ gut zu dispergieren, ist möglicherweise die Kombination von CNTs mit anderen Füllstoffen. Gewöhnlich wird die niedrige elektrische Leitfähigkeit von Polymeren durch die Einarbeitung von leitfähigen Füllstoffen wie Ruß erhöht. Mit den Rußanteilen, welche für ein Perkulationsnetzwerk notwendig sind, werden jedoch, gerade in kieselsäurebasierenden Anwendungen die typischen Eigenschaften, wie niedriger Rollwiderstand und hohe Nassrutschfestigkeit, eingeschränkt oder verloren. Aus diesem Grund wird intensiv nach anderen Möglichkeiten gesucht um kieselsäuregefüllte Systeme leitfähig zu machen. Im Vergleich zu Ruß ist die Perkolationsschwelle von Carbon-Nanotubes aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses deutlich reduziert, eine potentielle Reduktion auf 0.1 vol.% ist möglich. Demzufolge ist die Zugabe von CNTs eine Möglichkeit um die Leitfähigkeit kieselsäuregefüllter Systeme zu erhöhen. Zusätzlich wird erwartet, dass der Einsatz von Kieselsäure auch die Dispersion der Carbon-Nanotubes verbessert, da während des Mischprozesses deutlich höhere Scherkräfte auftreten.

Für die Hybridsysteme wurde ein System verwendet, welches 90 phr Kieselsäure (Ultrasil® 7000 GR) enthält. Zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit wurde ein Weichmacheröl (Sunpar 2280) verwendet. Solche Compounds mit hohem Kieselsäureanteil sind aktuell in PKW-Reifen, hauptsächlich auf Basis von SBR/BR/NR-Blends, weitverbreitet. Demzufolge ist gerade für diese Systeme die Einarbeitung kleiner Mengen CNTs in die Matrix interessant. Zur Ermittlung des CNT-Einflusses wurden sukzessive 3 phr, 6 phr und 10 phr Kieselsäure gegen die gleiche Menge an CNTs ausgetauscht. Da die Dispersion der CNTs bisher am wirkungsvollsten in Naturkautschuk-Systemen war, wurden diese Versuche in einer NR-Matrix durchgeführt. Diese Methode eröffnet dann die Möglichkeit, die Herstellung auch auf andere Systeme zu übertragen oder ein NR-System als Masterbatch zu verwenden.

### 8.2.1 Charakterisierung der Hybrid-Komposite

Die Makrodispersion von Kieselsäure und Carbon-Nanotubes in der Polymermatrix wurde mittels Lichtmikroskopie untersucht. Abbildung 8.9 zeigt die Dispersionsbilder für die Probe mit 90 phr Kieselsäure und die Probe mit 84 phr Kieselsäure und 6 phr CNTs. In beiden Fällen ist die Dispersion sehr gut, der Dispersionsindex liegt bei 92-98 %. Dies zeigt, dass nur 2-8% des gesamten Füllstoffs nicht makroskopisch dispergiert sind.

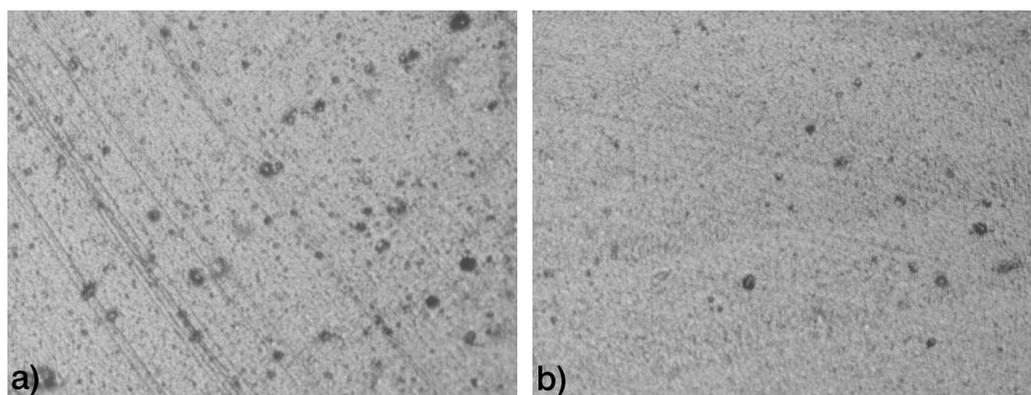


Abbildung 8.9: Dispersionsanalyse der Hybridmaterialien auf Naturkautschuk-Basis  
a) 90 phr Kieselsäure, b) 84 phr Kieselsäure und 6 phr CNTs

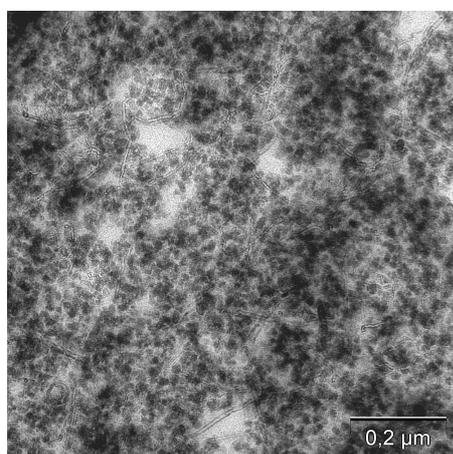


Abbildung 8.10: TEM-Aufnahme der Probe mit 84 phr Kieselsäure und 6 phr CNTs

Die mikroskopische Dispersion wird durch Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (Abbildung 8.10) untersucht. Neben einer großen Menge sphärischer Kieselsäurepartikel sind zusätzlich lange Nanotubes sichtbar. Diese sind sehr gut in der Matrix dispergiert, es sind keine Agglomerate erkennbar. Die Länge der Nanotubes liegt im Bereich um  $1 \mu\text{m}$  bei einer Dicke von ca. 10 nm. Im Gegensatz zu den Schichtsilikatsystemen ist keine Orientierung der Tubes erkennbar.

## 8.2.2 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften Leitfähigkeit  $\sigma'$  und Permittivität  $\epsilon'$  sind in Abbildung 8.11 für alle Systeme gegen die Frequenz aufgetragen. Wie erwartet, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem CNT-Anteil an. Bereits bei der niedrigsten CNT-

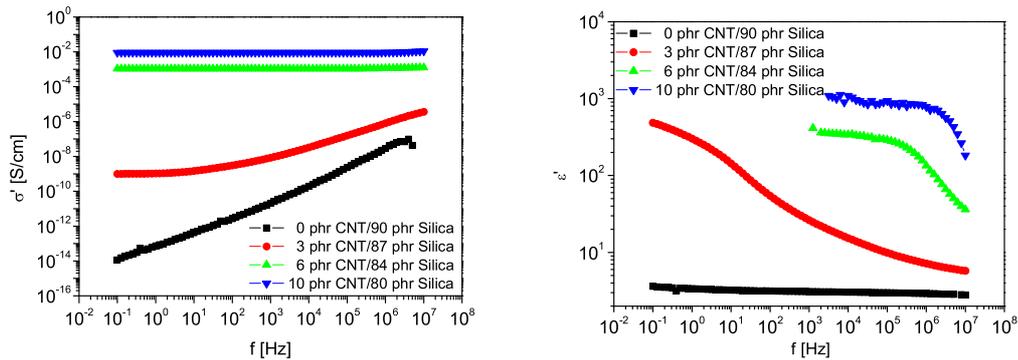


Abbildung 8.11: a) Leitfähigkeit und b) Permittivität für die Hybridsysteme

Konzentration von 3 phr = 0.6 Vol.% ist die Perkolationschwelle überschritten. Mit 6 phr CNT ist bereits ein vollständig leitfähiges Perkolationsnetzwerk ausgebildet. Mit 10 phr ist nur noch ein geringfügiger Anstieg der Leitfähigkeit auf einen Maximalwert von  $10^{-2}$  S/cm festzustellen. Die Abhängigkeit der Gleichstrom-Leitfähigkeit von dem Füllstoff-Volumenbruch an CNTs ist in Abbildung 8.12 dargestellt. Das Gleichstrom-Leitfähigkeitsplateau bei 0.1 Hz ist hier gegen den Füllstoff-Volumenbruch an CNTs geplottet. Die Perkolationschwelle wird durch einen scharfen Anstieg der Leitfähigkeit bei 0.6 Vol.% angezeigt. Dies zeigt, dass die Dispersion der CNTs sehr gut ist, aber noch weiter verbessert werden kann.

Die Permittivität  $\epsilon'$  steigt ebenfalls mit der Menge an Carbon-Nanotubes auf einen Maximalwert von  $\epsilon' = 10^3$  an. Da diese ein Maß für die Polarisation in der Probe ist, steigt offenbar die Anzahl von Grenzflächen zwischen Polymer und Tubes, welche zur Polarisation beitragen, mit zunehmender CNT-Menge an. Im Gegensatz zu rußgefüllten Systemen sinkt die Permittivität jedoch oberhalb der Perkolationschwelle nicht wieder ab.

Schon für die Probe mit 3 phr CNT kann bei relativ niedrigen Frequenzen der bereits bekannte Relaxationsprozess detektiert werden. Mit steigender Menge an CNT steigt die Relaxationsstärke an und der Prozess verschiebt sich deutlich zu höheren Frequenzen. Aus der charakteristischen Frequenz des Relaxationsüberganges kann der Abstand zwischen benachbarten Carbon-Nanotubes berechnet werden. Die berechneten Lückenabstände bei einer angenommenen Potentialschwelle von 0.3 eV liegen mit ca. 3 nm ähnlich wie bei rußgefüllten Systemen (Abbildung 8.12). Dies bestätigt erneut Literaturwerte. Auch hier wurde ein minimaler Abstand von ca. 3 nm gefunden, jedoch unter der Annahme, dass die Potentialschwelle hier möglicherweise doch anders ist als für rußgefüllte Systeme. Wie in den rußgefüllten und den Naturkautschuk-CNT-Systemen ist aber auch bei den CNT-Hybrid-Systemen eine

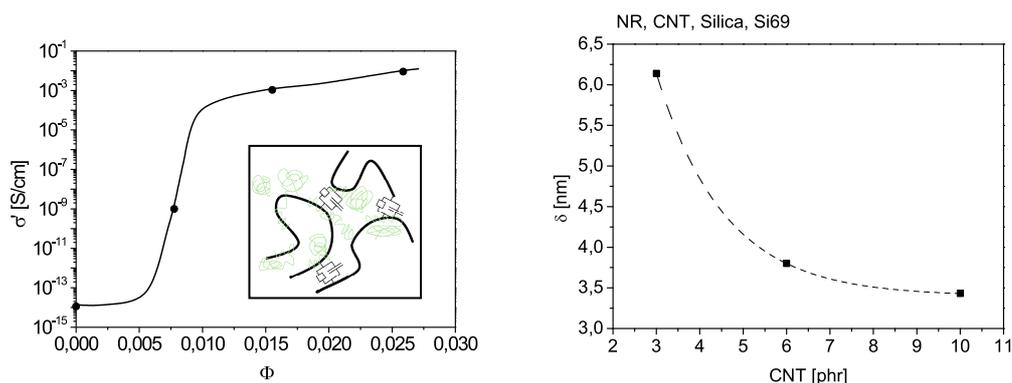


Abbildung 8.12: a) Perkolationsverhalten in Abhängigkeit vom Füllstoff-Volumenbruch und b) berechneter Lückenabstand

Abnahme des Schichtabstandes mit zunehmender CNT-Konzentration festzustellen.

Zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur wurden auch Messungen bei Temperaturen zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $+100^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. In Abbildung 8.13 ist der Logarithmus der Leitfähigkeit bei 0.1 Hz gegen die inverse Temperatur aufgetragen, jeweils für die Proben mit 3 phr und 6 phr CNTs. Bei niedrigen Temperaturen um  $-60^{\circ}\text{C}$  ( $1/T = 0.0047 \text{ K}^{-1}$ ) ist ein Relaxationsprozess sichtbar, welcher der thermischen Expansion der Matrix mit zunehmender Temperatur zuzuordnen ist. Da die Glastemperatur von NR in diesem Temperatur-Bereich liegt, ist eine thermische Expansion wahrscheinlich. In beiden Proben ist, mit Ausnahme des erwähnten Relaxationsprozesses, die Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen nahezu unabhängig von der Temperatur. Bei höheren Temperaturen beginnt ein temperaturabhängiges Verhalten, die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur nahezu linear an. Für die Probe mit 6 phr CNT beginnt dieser Übergang bei  $60^{\circ}\text{C}$  und zeigt einen Wechsel des Leitungsmechanismus von Elektronentunneling zu einem thermischen aktivierten Hopping-Prozess an. In der höher gefüllten Probe ist dieser Übergang sehr scharf, d.h. in der gesamten Probe findet der Transportprozess-Wechsel nahezu bei der gleichen Temperatur statt. Demzufolge ist der Abstand zwischen den Nanotubes in der gesamten Probe ähnlich und das Netzwerk sehr homogen. Der Anstieg der Leitfähigkeit zu höheren Temperaturen kann mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben werden und ist dann mit der Aktivierungsenergie der Hopping-Leitfähigkeit verbunden. Für die höher gefüllte Probe wird dafür ein Wert von  $19.78 \text{ kJ/mol}$  erreicht. In der niedriger gefüllten Probe findet dieser Transportprozess-Wechsel in zwei Schritten statt, der erste Übergang bei Raumtemperatur zwischen zufällig sehr eng benachbarten CNTs. Die Aktivierungsenergie ist für diese Systeme mit  $14 \text{ kJ/mol}$  sehr gering. Bei höheren Temperaturen sind dann auch Hopping-Prozesse zwischen etwas entfernter

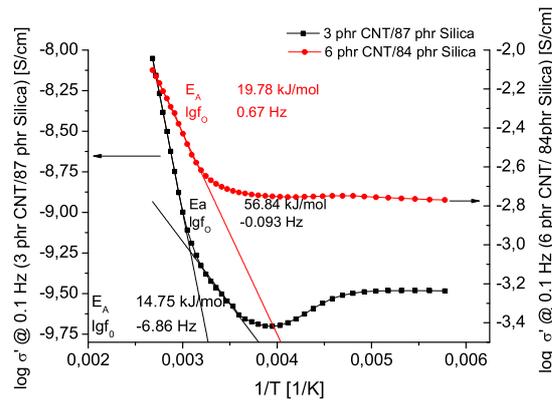


Abbildung 8.13: Auswertung der temperaturabhängigen dielektrischen Messung von den Proben mit 84 phr Kieselsäure/6 phr CNT und 87 phr Kieselsäure/3 phr CNT

gelegenen Carbon-Nanotubes möglich, dafür sind dann auch deutlich höhere Aktivierungsenergien ( $E_A = 57$  kJ/mol) notwendig. Die Verteilung der CNTs ist daher deutlich inhomogener.

### 8.2.3 Dynamisch-Mechanische Analyse

In Abbildung 8.14 sind der Speicher- und der Verlustmodul für die untersuchten Hybridsysteme dargestellt. Während sich  $G'$  und  $G''$  im Glaszustand kaum mit der Menge an CNTs ändern, steigen beide Größen bei höheren Temperaturen sehr deutlich an. Dies kann auf der einen Seite der hydrodynamische Verstärkung der CNTs zugeordnet werden. Auf der anderen Seite könnte die Wechselwirkung zwischen CNTs und Polymer aufgrund der höheren Oberfläche der CNTs effektiver sein. Die Breite des  $G'$ -Übergangs an der Hochtemperaturseite ändert sich jedoch nicht signifikant. Nur für die Probe mit 10 phr CNTs ist die Abnahme von  $G'$  mit der Temperatur etwas langsamer. Der Gradient der Mobilität auf der Oberfläche beider Füllstoffe ändert sich demzufolge nicht gravierend mit dem Austausch von Kieselsäure gegen CNTs. Neben dem Glasprozess treten zwei weitere Relaxationsprozesse bei höheren Temperaturen auf. Eine Relaxationsprozess bei 0-20°C kann dem "Bound Rubber" zugeordnet werden. Ein weiterer Relaxationsprozess tritt bei 40-60°C auf. Dieser steigt deutlich mit zunehmender CNT-Menge an. Ein ähnlicher Prozess bei gleichen Temperaturen wurde auch für die schichtsilikatgefüllten Systeme gefunden (Kapitel 7) und scheint im Fall von anisotropen Füllstoffen aufzutreten. Analog zu den Schichtsilikat-Systemen sind die möglichen Interpretationen zum einen Energiedissipation aufgrund von Orientierung anisotroper Partikel und zum anderen lokale Verglasungseffekte.

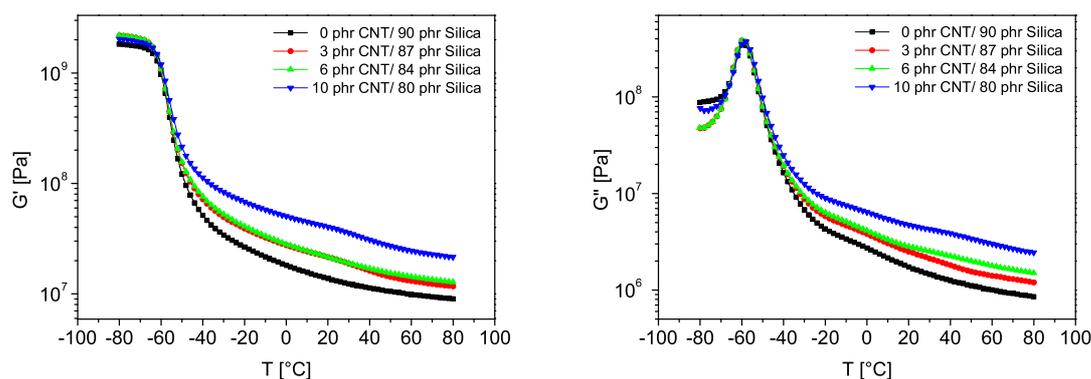


Abbildung 8.14: Temperaturabhängige dynamisch-mechanische Eigenschaften der untersuchten Hybridsysteme a)  $G'$ , b)  $G''$  (0,5 %, 1 Hz)

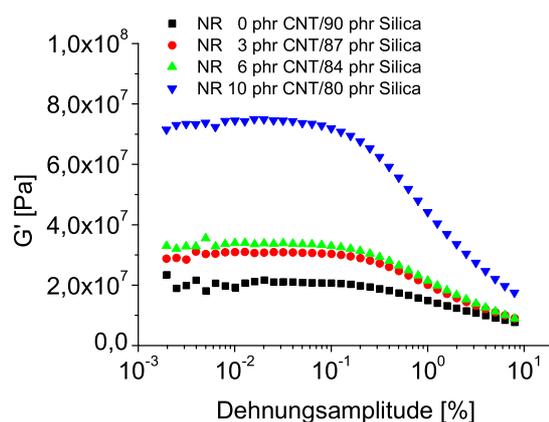


Abbildung 8.15: Dehnungsabhängige dynamisch-mechanische Messungen an den Hybridsystemen (1 Hz,  $25^{\circ}\text{C}$ )

Weiterhin wurden die dynamisch-mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Dehnungsamplitude untersucht (Abbildung 8.15). Bis zu einer Dehnungsamplitude von 0,1% bleiben die Werte von  $G'$  näherungsweise konstant. Oberhalb dieser Amplitude findet eine deutliche Abnahme von  $G'$  mit weiter steigender Dehnungsamplitude statt. Der Wert von  $G'$  bei niedrigen Dehnungen ( $G'_0$ ) steigt deutlich mit zunehmendem Austausch von Kieselsäure gegen CNTs an. Speziell mit 10 phr CNTs ist ein deutlicher Sprung festzustellen. Dieses Verhalten kann der Zunahme an Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zugeordnet werden, weiterhin wird sich vermutlich die hydrodynamische Verstärkung erhöhen.

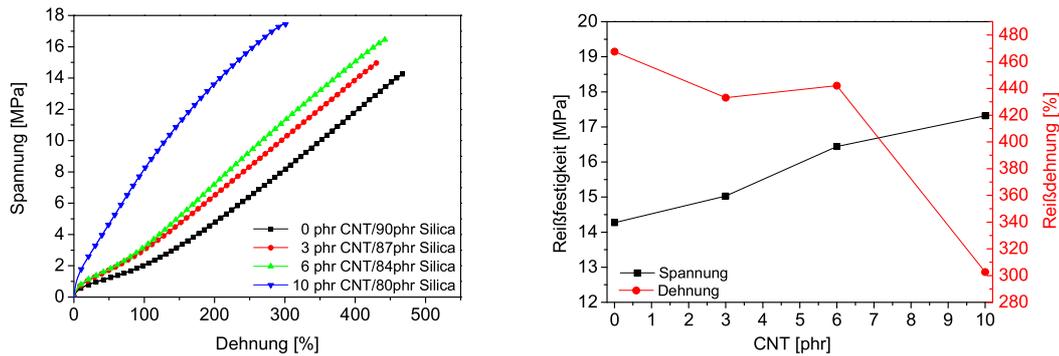


Abbildung 8.16: Mechanische Eigenschaften von Hybridsystemen a) Spannungs-Dehnungs-Kurven, b) Reißfestigkeit und Reißdehnung in Abhängigkeit von der CNT-Konzentration

## 8.2.4 Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften der Hybridsysteme sind in Abbildung 8.16 dargestellt. Mit steigendem Austausch von Kieselsäure gegen CNTs steigt die Bruchspannung signifikant von 14 auf 17 MPa an. Die Reißdehnung bleibt zunächst konstant, bei einer CNT-Menge von  $> 6$  phr nimmt sie ab. Bei einem Austausch von 10 phr Kieselsäure gegen 10 phr CNT findet jedoch eine vollständige Veränderung des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens statt. Offenbar dominieren bereits bei einer Menge von 10 phr die CNTs das Verhalten des Füllstoff-Netzwerks. Bei niedrigen Dehnungen (100% Dehnung) steigt die Spannung sehr stark von 3 MPa auf 8 MPa. Das Material ist deutlich steifer. Die charakteristische Form der Kurve ändert sich zu einem nahezu linearen Verhalten. Gleichzeitig sinkt die Reißdehnung von 400% auf 300% ab. Dieser Effekt kann zwei Ursachen haben. Wahrscheinlich wird mit zunehmender CNT-Konzentration auch die Agglomerationsneigung größer. Dies führt zu vermehrter Fehlstellenbildung, weiterhin wird wahrscheinlich bei einer höheren CNT-Konzentration die Dehnungskristallisation des Naturkautschuk unterdrückt. [228], [232]

Die bruchmechanischen Eigenschaften der CNT-Hybridsysteme wurden durch Analyse der dynamischen Risswachstumsrate unter zyklischer Belastung untersucht. Die Untersuchungen wurden bei niedrigen Belastungsraten unter harmonischer Belastung bei 2 Hz durchgeführt, hierbei sind Erwärmungseffekte vernachlässigbar. Die Bestimmung der Tearing-Energie  $T_{el}$  basiert auf der folgenden semiempirischen Gleichung

$$T_{el} = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda}} W_{el}(\lambda) c \quad (8.1)$$

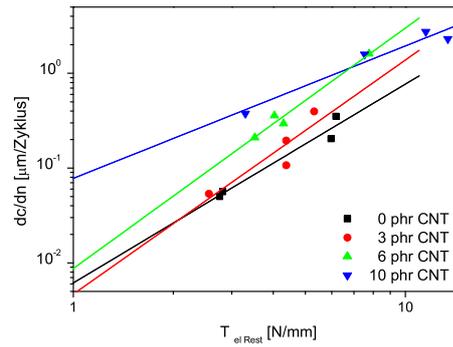


Abbildung 8.17: Risswachstumsrate vs. Tearing-Energie für die untersuchten Hybrid-systeme mit variierender Konzentration von Kieselsäure und CNTs

Hierbei ist  $c$  die Risslänge,  $\lambda$  das Dehnungsverhältnis und  $W_{el}$  die elastisch gespeicherte Energiedichte entfernt von der Risssspitze. Diese wird durch numerische Integration der gemessenen Spannungs-Dehnungs-Zyklen,  $\sigma_0 = F/A_0$  gegen die Dehnung  $\epsilon$  abgeschätzt. Hierbei ist  $F$  die Zugspannung und  $A_0$  der Probenquerschnitt der ungedehnten Probe. Die Spannungs-Dehnungs-Zyklen wurden online während der Untersuchung für jeden 1000sten Zyklus gemessen. Der bleibende Querschnitt der Probe nach Abzug der Rissfläche wurde als Referenzquerschnittsfläche  $A_0$  genommen. Diese Näherung von  $W_{el}$  an den eingeschnittenen Proben war in guter Übereinstimmung mit parallelen Messungen an Proben ohne Einschnitt. Die Auswertung der Risswachstumsdaten zum Erhalt der Tearing-Energie wurde nur in dem Bereich durchgeführt, in welchem die Risslänge im Vergleich zur Probenbreite klein war.

Abbildung 8.17 zeigt eine doppelt-logarithmische Auftragung der dynamischen Risswachstumsrate  $dc/dn$  gegen die Tearing-Energie  $T_{el}$  mit  $n$  als Zyklanzahl. Diese Art der Auftragung zeigt einen linearen Verlauf, welcher als Paris-Plot (Gleichung 8.2) bekannt ist. Hierbei sind  $\alpha_T$  und  $\beta_T$  polymerspezifische Konstanten.

$$\frac{dc}{dn} = \alpha_T (T_{el})^{\beta_T} \quad (8.2)$$

Diese Gleichung wurde an die experimentellen Daten gefittet, welche als durchgehende Linie in Abbildung 8.17 eingefügt ist. Es wird dabei gefunden, dass die Risswachstumsrate bei gleicher Tearing-Energie für hohe CNT-Konzentrationen höher ist als ohne CNTs. Die Steigung des log-log-Plots, welcher zu dem Exponenten  $\beta_T$  korrespondiert, steigt mit zunehmender CNT-Menge für die Proben mit 3 phr und 6 phr CNT. Demzufolge tritt eine Überkreuzung der Risswachstumsraten auf. Bei kleineren Dehnungen und niedrigen CNT-Konzentrationen ist das bruchmechanische Verhalten

der CNT-Proben besser, als das der kieselsäuregefüllten Probe. Bei hohen Tearing-Energien jedoch, welche zu höheren Dehnungen gehören, hat die kieselsäuregefüllte Probe die besten Eigenschaften. Dieses Verhalten korreliert mit der beobachteten Abnahme der Reißdehnung (hohe Tearing-Energie) bei der Zugabe hoher CNT-Mengen (vgl. Abbildung 8.16).

### 8.3 Zusammenfassung

Carbon-Nanotubes wurden durch einfaches Mischen im Innenmischer in eine Naturkautschuk-Polymerschmelze eingearbeitet. Eine gute Methode um homogenere Materialien zu erhalten ist dabei die Vordispersierung in Ethanol. Zu beachten ist jedoch, dass die Dispersion zwar verbessert wird, jedoch die ethanolische Lösung während des Mischvorganges entfernt werden muss. Dies erfordert je nach eingesetzter Menge längere Mischzeiten und höhere Mischtemperaturen. Die Messungen an den Vulkanisaten zeigen auch, dass eine vollständige Entfernung des Ethanols nicht erreicht werden kann. Weiterhin sind die notwendigen Mengen an CNTs zum Aufbau eines Füllstoff-Netzwerks im Vergleich zur Literatur sehr hoch. Das Optimum der Dispersion ist daher auch mit Ethanol noch nicht erreicht.

Die Verstärkung der CNTs konnte in ersten Untersuchungen beurteilt werden. Aufgrund des hohen Aspekt-Verhältnisses der CNTs ist bereits mit 3 phr Carbon-Nanotubes ein Füllstoff-Netzwerk aufgebaut. Dies kann durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bewiesen werden. Die benachbarten Tubes kontaktieren sich dabei jedoch nicht direkt, sondern sind, ähnlich wie in Rußen, durch dünne Polymerfilme getrennt. Die Leitung scheint analog zu den rußgefüllten Systemen über Hopping- bzw. Tunneling-Mechanismen über diese nanoskopischen Abstände zu erfolgen. Die erhaltenen Abstände lagen mit minimal 3 nm ähnlich wie die der rußgefüllten Systeme, weiterhin wurde auch für die CNT-Systeme eine exponentielle Abnahme des Intertube-Abstandes mit zunehmender CNT-Konzentration gefunden. Obwohl von einem Füllstoff-Netzwerk ausgegangen werden kann, bleiben die dynamisch-mechanischen Eigenschaften hinter den Erwartungen zurück. Das Füllstoff-Netzwerk scheint daher nicht ganz so stabil zu sein, wie beispielsweise Ruß- bzw. Kieselsäure-Netzwerke, da sich die einzelnen Röhren biegsam den aufgegebenen Dehnungen anpassen können. Weiterhin ist die hydrodynamische Verstärkung durch die geringen Einsatzmengen im Vergleich zu konventionellen Füllstoffen deutlich reduziert. In Zug-Dehnungsmessungen sind daher auch nur geringfügige Verbesserungen der Reißfestigkeit feststellbar. Im Vergleich zu der gleichen Menge an konventionellen Füllstoffen sind diese jedoch signifikant.

Eine weitere Möglichkeit, in welcher der wahrscheinlichste Einsatz von Carbon-Nano-

tubes in praktischen Anwendungen gesehen wird, ist die Zugabe von Carbon-Nanotubes zu bestehenden Polymerkompositen bzw. der teilweise Ersatz von konventionellen Füllstoffen durch CNTs. Für kieselsäuregefüllte Naturkautschuk-Systeme wurde dies im Rahmen der Arbeit erfolgreich angewandt. Dispersionsmessungen und TEM-Aufnahmen zeigen eine gute Verteilung der Nanotubes, die Perkolationschwelle liegt mit 0.6 Vol.% schon nahe an Literaturwerten. Mit dem Austausch von Kieselsäure gegen CNTs wird schon bei einer Menge von 3 phr CNTs eine leitfähige Mischung erhalten. Die dynamisch-mechanischen und die mechanischen Messungen zeigen dabei eine deutliche Versteifung des Materials. Die Reißfestigkeit und die bruchmechanischen Eigenschaften verbessern sich jedoch. Für zukünftige Untersuchungen kann demzufolge geschlossen werden, dass der Ersatz der Kieselsäure nicht 1:1 erfolgt, sondern eine geringere Menge an CNTs notwendig ist, um die gleichen Eigenschaften zu erreichen. Weitere Untersuchungen scheinen dabei einen 2:1-Austausch von Kieselsäure gegen CNTs zu befürworten.

# Kapitel 9

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Polymerdynamik ungefüllter und gefüllter Systeme wurde mit den Methoden der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie, der Dynamisch-Mechanischen Analyse und der Kern-Resonanz-Spektroskopie untersucht. Für alle gefüllten Systeme konnte nachgewiesen werden, dass die Glastemperatur sich nicht mit der Inkorporation verstärkender Füllstoffe verändert. Eine effektive Verstärkung zeigte sich allgemein in einer Verbreiterung des Glasprozesses auf der Hochtemperatur- bzw. Niedrigfrequenzseite. Für Systeme mit einem Füllstoff-Netzwerk konnte die Abnahme von  $G'$  mit der Temperatur bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs der Aktivierung von Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zugeordnet werden, welche mit zunehmender Temperatur weicher werden. Mit der Erstellung von Masterkurven wurden die Effekte der Temperaturabhängigkeit von Füllstoff-Bindungen und von lokaler Verglasung separiert. Hierbei war für gefüllte Systeme oberhalb der Perkolationschwelle zusätzlich zu der Horizontalverschiebung eine Vertikalverschiebung notwendig. Diese war nach Arrhenius aktiviert, die Aktivierungsenergie stieg mit zunehmender Füllstoffkonzentration. Durch Auswertung der Relaxationszeitspektren, erstellt aus den Masterkurven nach Horizontal- und Vertikalverschiebung, ließ sich anhand der Steigung  $m$  der Mobilitätsgradient auf der Füllstoffoberfläche quantifizieren. Die Ausprägung des Mobilitätsgradienten nahm dabei mit der Füllstoffkonzentration, abnehmender Primärpartikelgröße und zunehmender spezifischer Oberfläche zu. Die Aggregatstruktur hatte offenbar keinen signifikanten Einfluss. Möglicherweise ist der Parameter  $m$  ein gutes Maß um die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung beurteilen zu können. Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dass die Erstellung von Masterkurven durch zusätzliche Vertikalverschiebung zwei in Ursache und Wirkung noch nicht vollständig aufgeklärte Nebeneffekte mit sich bringt. Zum einen führt unterschiedliche Vertikalverschiebung in  $G'$  und  $G''$  zu einem Problem mit der Kramers-Kronig-Relation. Entweder kann die Masterkurve vor oder nach der Verschiebung nicht mehr mit

Kramers-Kronig-Ansätzen beschrieben werden, da sich  $G'$  und  $G''$  unterschiedlich stark verändern. Es ist jedoch aus mechanischen Messungen bekannt, dass der dissipative Anteil eine stärkere Temperaturabhängigkeit zeigt [237]. Zum anderen hängt durch die Vertikalverschiebung auch der Modul im Glas von der Referenztemperatur ab. Liegt die Referenztemperatur unterhalb der Glastemperatur wird diese Kurve nicht verändert. Liegt sie aber oberhalb der Glastemperatur müssen auch die Kurven im Glaszustand vertikal verschoben werden und liegen dadurch niedriger. Der Einfluss ist nicht sehr groß, aber vorhanden. Beide Effekte müssen in weiteren Arbeiten noch genauer untersucht und überprüft werden.

Die dielektrischen Untersuchungen rußgefüllter Systeme erlaubten den Nachweis des Ladungstransport in rußgefüllten Systemen durch quantenmechanisches Tunneln über nanoskopische Lücken. Hierdurch konnte der Lückenabstand zwischen Rußpartikeln durch dielektrische Messungen bestimmt werden. Die Berechnung konnte durch Vergleich mit TEM-Messungen bestätigt werden. Die Kombination beider Methoden erlaubte die Bestimmung der Potentialhöhe  $\bar{V}$  in rußgefüllten Systemen als  $\bar{V} \approx 0.3$  eV. Damit wurden Lückenabstände zwischen 3.5 und 7 nm bestimmt, die in der Literatur bestätigt werden [138], [156]. Es konnte nachgewiesen werden, dass der Lückenabstand mit zunehmender Konzentration sinkt und schließlich einen Plateauwert im Bereich von ca. 3 nm erreicht. Auch Rußstruktur und Rußpartikelgröße beeinflussen den Lückenabstand und die Leitfähigkeit, dabei hat die Rußpartikelgröße einen deutlicheren Einfluss. Der Lückenabstand hängt direkt mit der dynamisch-mechanisch bestimmten Aktivierungsenergie der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen zusammen und ist ebenfalls abhängig von der Füllstoffkonzentration und dem Füllstofftyp.

Bei allen untersuchten Kieselsäuren konnte mittels Dielektrischer Relaxationsspektroskopie ein Relaxationsprozess bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden, welcher mit Fluktuationen von auf der Kieselsäure-Oberfläche gebundenem Wasser zusammenhängt. Hierbei ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Feuchtigkeitsgehalt der Kieselsäuren und der Aktivierungsenergie des Prozesses nachgewiesen worden. In modifizierten Kieselsäuren war die Intensität des Prozesses deutlich reduziert, weiterhin war die Aktivierungsenergie signifikant erhöht. Dieser Effekt kann nur durch eine direkte Wechselwirkung zwischen den polaren Gruppen des Organosilans und dem Wasser erklärt werden. In Elastomerkompositen war der Kieselsäure-Peak ebenfalls nachweisbar und zeigte damit auch das Vorhandensein von Wasser auf der Kieselsäure-Oberfläche im Komposit an. Die Aktivierungsenergie des Prozesses im Komposit hängt eng mit der Polymer- und der Silan-Wechselwirkung des Füllstoffs zusammen. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig.

Das Verstärkungspotential von Organoclay und Carbon-Nanotubes konnte nachge-

wiesen werden. Schon geringe Einsatzmengen führten zu einer signifikanten Verbesserung der Eigenschaften. Die Wechselwirkung des Organoclay mit der Elastomermatrix war bei einer polaren Matrix deutlich intensiver. Hierbei fand eine Aufweitung des Schichtabstandes von 2.98 auf 3.4 nm statt. Es konnte jedoch auch bei höheren Organoclay-Konzentrationen kein Füllstoff-Netzwerk nachgewiesen werden. Auch die Intensität der Wechselwirkung bedarf weiterer Untersuchungen. Für Carbon-Nanotubes hat sich eine Vordispersierung in Ethanol für eine bessere Dispersion bewährt. Das für rußgefüllte Systeme weiterentwickelte Konzept der Leitung konnte vollständig auf Carbon-Nanotube-Komposite übertragen werden. Die Leitung scheint analog zu den rußgefüllten Systeme über Hopping- bzw. Tunneling-Mechanismen von Tube zu Tube zu erfolgen. Die erhaltenen Inter-Tube-Abständen lagen mit im Minimum 3 nm ähnlich wie die der rußgefüllten Systeme, weiterhin wurde auch für die CNT-Systeme eine exponentielle Abnahme des Intertube-Abstandes mit zunehmender CNT-Konzentration gefunden. Da die mechanischen Eigenschaften reiner CNT-Komposite noch nicht den Erwartungen entsprechen, wird die hauptsächliche Anwendung von CNTs in Hybridsystemen gesehen, in welchen partiell konventionelle Füllstoffe gegen CNTs ausgetauscht werden. Für kieselsäuregefüllte Naturkautschuk-Systeme wurde dieses Konzept im Rahmen der Arbeit erfolgreich angewandt. Die dynamisch-mechanischen und die mechanischen Messungen zeigten dabei eine deutliche Versteifung des Materials. Für weitere Untersuchungen kann ein 2:1-Austausch von Kieselsäure gegen CNTs empfohlen werden.



# Kapitel 10

## Experimentelle Methoden und Materialien

### 10.1 Probenherstellung

#### 10.1.1 Ungefüllte Systeme

Die ungefüllten Polymerkomposite, basierend auf einem Naturkautschuk (SVR CV 50), einem Styrol-Butadien-Kautschuk (VSL 2525-0) und einem Acryl-Nitril-Butadien-Kautschuk (Perbunan N 3470), wurden durch Mischen im Innenmischer (Haake Rheomix 3000) hergestellt. Die Umdrehungszahl lag bei 50 rpm, die Temperatur bei 60°C. Zunächst wurde der Kautschuk zugegeben und wenige Minuten mastiziert, anschließend wurden Zinkoxid und Stearinsäure zugegeben. Die Vernetzungsmittel, CBS und Schwefel, wurden nach ca. 15 min bei 80°C zugefügt und weitere 5 min eingearbeitet. Die fertige Mischung wurde auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) ausgewalzt und anschließend vulkanisiert. Die Gesamt Rezeptur der Systeme ist in Tabelle 10.1 angegeben.

#### 10.1.2 Rußgefüllte Systeme

Die rußgefüllten Komposite wurden ebenfalls basierend auf einem Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR 2525-0, LANXESS, 25% Styrol, 25% Vinyl) und bis zu 70 phr Ruß hergestellt. Bei den Ruß-Kompositen wurde eine Variation der Rußmenge basierend auf dem Ruß N 339 (Evonik Degussa Industries) durchgeführt. Weiterhin wurde bei einer Rußkonzentration von 60 phr eine Variation des Rußtyps bezüglich der Primärpartikelgröße (N 220, N 330, N 660) und bezüglich der Rußstruktur (N 330,



### 10.1.3 Kieselsäuregefüllte Systeme

Die kieselsäuregefüllten Proben wurden basierend auf einem Lösung-Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR 2525-0) und bis zu 80 phr einer hochdispersen Kieselsäure hergestellt. Zur Variation der Kieselsäurekonzentration wurde die Kieselsäure Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR (Evonik Degussa Industries, Oberfläche = 175 m<sup>2</sup>/g) eingesetzt, vergleichende Kieselsäuren waren Zeosil<sup>®</sup> 1165 MP, Zeosil<sup>®</sup> 1165 HDRS sowie Zeosil<sup>®</sup> 1200 HDRS (alle Rhodia, Oberflächen 165 m<sup>2</sup>/g, 155 m<sup>2</sup>/g bzw. 185 m<sup>2</sup>/g). Die Bezeichnung HDRS steht in diesem Fall für „high dispersable reactive silica“. Die Komponenten wurden in einer komplizierten mehrstufigen Mischprozedur in einem Innenmischer bei einer Drehzahl von 50 rpm und einer Temperatur von 80°C hergestellt. Der für die Kieselsäuretypvariation eingesetzte Innenmischer war der Haake Rheomix 3000, für die Konzentrationsreihe mit Ultrasil<sup>®</sup> 7000 GR wurde jedoch der größere 1,5l-Innenmischer (Werner & Pfleiderer GK 1,5 E) verwendet. Zunächst wurde der Kautschuk für zwei Minuten mastiziert und die Kieselsäure anschließend in zwei Stufen zugegeben. Bei 150°C wurde das Silan (TESPT (Bis-(triethoxy)silyl propyl sulfan), Si69, Evonik Degussa Industries) und 3 phr Zinkoxid sowie 1 phr Stearinsäure zugegeben. Die Menge des eingesetzten Organosilans wurde dabei auf die Oberfläche und die Menge an eingesetzter Kieselsäure angepasst. Nach 5 min bei 150°C wurde die Mischung aus dem Innenmischer entfernt und für 24 h ruhen lassen. Hierdurch wird die Fortsetzung der Silanisierungsreaktion erreicht. In der zweiten Stufe wurde die Mischung im Innenmischer bei 130°C und 50 rpm für 5 min gemischt. Die Mischung wurde anschließend zum Abkühlen entnommen. In der letzten Stufe wurde das Vernetzungssystem bestehend aus 2,5 phr CBS und 1,7 phr Schwefel bei 60°C zugegeben und 5 min eingemischt. Die Mischung wurde anschließend entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) fertiggemischt.

### 10.1.4 Organoclaygefüllte Systeme

Die organoclaygefüllten Proben wurden basierend auf einem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR, Perbunan, NBR 3470, 34% Acrylnitril-Gehalt, Lanxess) bzw. einem Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (S-SBR 2525-0) und bis zu 15 phr Nanofil<sup>®</sup> 15 (Natrium-Bentonit, organisch modifiziert mit 40% Stearyl-QUAT, Rockwood-Clay Additives) hergestellt. Die Komponenten wurden mit einem Innenmischer (Haake Rheomix 3000) bei einer Drehzahl von 50 rpm und einer Temperatur von 80°C hergestellt. Zunächst wurde der Kautschuk für zwei Minuten mastiziert und anschließend das Nanofil<sup>®</sup> 15 zugegeben. Nach der vollständigen Einarbeitung des Organoclay wurden 3 phr Zinkoxid sowie 2 phr Stearinsäure zugesetzt und weitere 10 min gemischt.

Tabelle 10.3: Rezepturen kieselsäuregefüllter Systeme

Kurzbezeichnung	S2K	S4K	S6K	S8K	S6K1	S6K2	S6K3
SVR CV 50 [phr]	100	100	100	100	100	100	100
Ultrasil 7000 GR [phr]	20	40	60	80			
Z 1165 MP [phr]					60		
Z 1200 HDRS [phr]						60	
Z 1165 HDRS [phr]							60
Si 69 [phr]	1,7	3,3	4,9	6,6	4,7	5,4	4,4
IPPD [phr]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ZnO [phr]	3	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure [phr]	1	1	1	1	1	1	1
CBS [phr]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Schwefel [phr]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

Anschließend wurde das Vernetzungssystem bestehend aus 2 phr DPG, 1,7 phr CBS und 1,4 phr Schwefel zugegeben und 5 min eingearbeitet. Die Mischung wurde anschließend entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) fertig gemischt. Die Gesamtmischzeit betrug ca. 30 min.

### 10.1.5 Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme

Die Proben wurden basierend auf einem Natur-Kautschuk (SVR CV 50) und 1 bis 5 phr CNT hergestellt. In der einfachsten Mischprozedur wurden die Komponenten in einer einstufigen Mischprozedur mit einem Innenmischer (Haake Rheomix 3000) bei einer Drehzahl von 50 rpm und einer Temperatur von 40°C hergestellt. Zunächst wurde der Kautschuk für zwei Minuten mastiziert und anschließend die CNTs in mehreren Stufen zugegeben. Anschließend wurden 3 phr Zinkoxid zugegeben. Stieg die Mischungstemperatur über 110°C wurde die Drehzahl auf 30 rpm reduziert bis eine Mischungstemperatur von 90-95°C vorlag. Bei dieser Temperatur wurde das Vernetzungssystem, bestehend aus 2,5 phr CBS und 1.7 phr Schwefel, sowie die Stearinsäure zugegeben. Die späte Zugabe der Stearinsäure soll dabei eine frühe Reduzierung der Scherkräfte verhindern. Nach 5 min wurde die Mischung entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) fertig gemischt. Die Gesamtmischzeit betrug ca. 40 min.

Für eine verbesserte Dispersion wurde weiterhin Ethanol als vordispersierendes Agens verwendet. Hierfür wurden 1-5 phr zunächst im Verhältnis 1:5 mit Ethanol vermischt

Tabelle 10.4: Rezepturen Organoclay-gefüllter Systeme

Kurzbezeichnung	NB4	NB5	NB6	NB7	NB8	NB9	NB10
Perbunan 3470 N[phr]	100	100	100	100	100	100	100
Nanofil 15 [phr]	5	10	15		10	10	
Ultrasil 7000 GR [phr]				40		40	40
Si 69 [phr]				3,3	3,3	6,7	
ZnO [phr]	3	3	3	3	3	3	3
Stearinsäure [phr]	2	2	2	2	2	2	2
CBS [phr]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
DPG [phr]	2	2	2	2	2	2	2
Schwefel [phr]	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
Kurzbezeichnung	SBR 5	SBR 10	SBR 15				
SVR CV 50[phr]	100	100	100				
Nanocyl 7000 [phr]	5	10	15				
ZnO [phr]	3	3	3				
Stearinsäure [phr]	1	1	1				
CBS [phr]	2.5	2.5	2.5				
Schwefel [phr]	1.7	1.7	1.7				

und im Ultraschallbad für 30 min dispergiert. Der eingesetzte Naturkautschuk (SVR CV 50) wurde im Innenmischer (Haake Rheomix 3000) für zwei Minuten bei 80°C mastiziert. Anschließend wurde die CNT-Ethanol-Paste langsam zugegeben. Die Mischungstemperatur musste dabei über 90°C liegen um die Verdampfung des Ethanol während des Mischens zu gewährleisten. Nachdem die CNT-Ethanol-Mischung eingearbeitet worden ist, wurden 3 phr ZnO zugegeben. Bei Temperaturen von 90-95°C wurden die Stearinsäure sowie das Vernetzungssystem, bestehend aus 2,5 phr CBS und 1.7 phr Schwefel, zugegeben. Nach 5 min wurde die Mischung entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) fertig gemischt. Die Gesamtmischzeit betrug ebenfalls ca. 40 min.

Für die Herstellung von Hybridsystemen wurden die Proben basierend auf einem Naturkautschuk (SVR CV 50) hergestellt. 90 phr Kieselsäure (Ultrasil® 7000 GR) wurden als Füllstoff der Referenzprobe verwendet. Um eine gute Verarbeitbarkeit zu garantieren, wurden 30 phr paraffinisches Mineralöl (Sunpar 2280) als Dispersionshilfsmittel verwendet. Für die anderen Mischungen wurden sukzessive 3 phr, 6 phr und 10 phr der Kieselsäure gegen die gleiche Menge an CNTs ausgetauscht. Die Komponenten wurden in einer komplizierten mehrstufigen Mischprozedur mit einem Innenmischer (Haake Rheomix 3000) bei einer Drehzahl von 50 rpm und einer Tem-

Tabelle 10.5: Rezepturen CNT-gefüllter Systeme

Kurzbezeichnung	CNT1	CNT2	CNT3	CNT4	CNT5
SVR CV 50[phr]	100	100	100	100	100
Nanocyl 7000 [phr]	1	2	3	4	5
ZnO [phr]	3	3	3	3	3
Stearinsäure [phr]	1	1	1	1	1
CBS [phr]	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Schwefel [phr]	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7

peratur von 80°C hergestellt. Zunächst wurde der Kautschuk für zwei Minuten maschiert und anschließend die CNTs langsam in mehreren Schritten zugegeben. Danach wurde die Kieselsäure in zwei Stufen zugefügt. Das Öl wurde zwischen den beiden Kieselsäurestufen zugegeben. Bei 150°C wurde das Organosilan (TESPT, Si 69) und 3 phr Zinkoxid sowie 1 phr Stearinsäure zugegeben. Die Menge des eingesetzten Organosilans wurde dabei an die Oberfläche und die Menge an eingesetzter Kieselsäure angepasst. Nach 5 min bei 150°C wurde die Mischung aus dem Innenmischer entfernt und für 24 h ruhen lassen. In der zweiten Stufe wurde die Mischung im Innenmischer bei 130°C und 50 rpm für 5 min gemischt. Die Mischung wurde anschließend zum Abkühlen entnommen. In der letzten Stufe wurde das Vernetzungssystem bestehend aus 2,5 phr CBS und 1,7 phr Schwefel bei 60°C zugegeben und 5 min eingemischt. Die Mischung wurde anschließend entnommen und auf einem Laborwalzwerk (Berstorff 150 \* 350 RR) fertig gemischt.

Tabelle 10.6: Rezepturen Hybrid-Systeme

Kurzbezeichnung	NR 6	NR 7	NR 8	NR 9
SVR CV 50[phr]	100	100	100	100
Ultrasil 7000 GR	90	87	84	80
Nanocyl 7000 [phr]		3	6	10
Si 69	6.7	6.7	6.6	6.6
Sunpar 2280	30	30	30	30
ZnO [phr]	3	3	3	3
Stearinsäure [phr]	1	1	1	1
CBS [phr]	2.5	2.5	2.5	2.5
Schwefel [phr]	1.7	1.7	1.7	1.7

## 10.2 Vulkanisation

Das Vernetzungsverhalten aller Materialien wurde mittels eines Vulkameters (Alpha Technologies MDR 2000E) bei 160°C untersucht. Als Vulkanisationszeit wurde die Zeit bestimmt bei welcher 90% des maximalen Drehmoments erreicht wurden ( $t_{90}$ -Zeit). Zur Auswertung wurde das Programm Alpha 2000 R (Vers. 2.0) der Firma Scarabeus verwendet. Die Messungen erfolgten nach DIN 53 529 bei einer Temperatur von 160 °C, einer Frequenz von 1,67 Hz und einer Amplitude von  $\pm 0,5^\circ$  (= 6,98%) unter Gebrauch von zwei Doppellagen Polyamid- und Polyethylenterephthalatfolie (Dicke 0,023 mm). Die Materialien wurden dann entsprechend ihrer  $t_{90}$ -Zeit und ihrer Geometrie mit einer Heizpresse (Wickert & Söhne, WLP 63/3,5/3) bei 160°C und 250 bar zu 2 mm-Platten, 6 mm-Klappen und 10 mm-Platten gepresst.

## 10.3 Probencharakterisierung

### 10.3.1 Physikalische Eigenschaften

Die Vulkanisate wurden durch Messung der Härte (Shore A, DIN 53505), der Dichte (DIN 53279, ISO 1183), der Zugfestigkeit (DIN 53504) und der Rückprallelastizität (DIN 53512, ISO 4662) charakterisiert.

### 10.3.2 Dispersion

Die Untersuchung der Dispersion wurde an Glanzschnitten mit einem Auflicht-Mikroskop (Jena Jenaval/Jenavert, mit CCD-Kamera) in Kombination mit digitaler Bildanalyse auf Basis einer speziellen Auswertesoftware (DIAS = Dispersion Index Analyzing System [238]) durchgeführt.

### 10.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

TEM-Messungen erfolgten an ultradünnen Ultramikrotom-Schnitten (Reichert FC-4E) mittels eines Transmissionselektronenmikroskops (LIBRA 120 (Zeiss)). Die Auswertung der einzelnen Bilder wurde anhand der integrierten Software (iTEM Software, Carl Zeiss SMT) durchgeführt.

### 10.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskop-Messungen erfolgten an einem Zeiss EVO MA 10.

### 10.3.5 Thermogravimetrie

TGA-Messungen an reinen Kieselsäuren und Organoclay erfolgten durch TA-Instruments TGA 2950CE-Hi zwischen 40 und 750°C.

### 10.3.6 Röntgendiffraktometrie

Weitwinkel Röntgendiffraktometrische Messungen (WAXD) wurden mit einem Philips XRD-6000 Wide-angle X-ray Instrument (WAXD) mit CuK $\alpha$  Strahlung (30 kV und 40 mA) bei einer Wellenlänge von 1.542 Å durchgeführt. Die  $2\theta$  Winkel lagen zwischen 2 und 15° mit einer Scan-Rate von 2° pro min. Der Abstand der Schichten  $d$  wurde mittels der Braggschen Gleichung  $\lambda = 2d \sin \theta$  berechnet, mit  $\lambda$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d$  dem Schichtabstand.

## 10.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie

Dielektrische Messungen wurden bei Raumtemperatur und in einem weiten Temperaturbereich (-100 bis +100 °C für rußgefüllte Systeme bzw. -160 bis +100°C für Kieselsäure und kieselsäuregefüllte Systeme) bei Frequenzen von 0.1 Hz bis 10 MHz mittels eines Dielektrischen Breitbandspektrometers BDS 40 (Novocontrol GmbH) durchgeführt. Die Temperatur wurde in 5 K-Schritten variiert, die Steuerung erfolgte durch das Temperatur-Kontroll-System Novocool bzw. das Quatro Cryo System.

Die eingesetzte Messgeometrie war ein kreisförmiger Plattenkondensator mit einem Durchmesser, welcher zwischen 20 mm für rußgefüllte Systeme und 40 mm für kieselsäuregefüllte Systeme variierte. Die Probe mit einer Dicke von ca. 2 mm wurde zwischen zwei goldbeschichtete Elektroden mit einer Dicke von 2 mm platziert. Um einen guten Kontakt zwischen Probe und Elektroden zu gewährleisten, wurden dünne Goldschichten auf Ober- und Unterseite der Probe mittels eines Sputter Coaters (Polaron SC7640) aufgebracht.

Für die Messungen an reiner Kieselsäure wurden die Kieselsäuren kurz vor den Messungen gemörsert. Um das Material zwischen den Elektroden zu halten und einen konstanten Abstand zu gewährleisten, wurde zwischen die Elektroden ein Teflonring

gelegt, in welchen das Kieselsäurematerial eingefüllt wurde. Die dielektrischen Eigenschaften des Teflonrings wurden dabei in der Messung berücksichtigt, indem die Permittivität auf einen Ausgangswert von  $\varepsilon = 1$  geeicht wurde.

## 10.5 Dynamisch-Mechanische Analyse

Dynamisch-mechanische Messungen wurden im Torsion-Rectangular-Mode an Streifenproben von ca. 2 mm Dicke und 10 mm Breite mittels des ARES Rheometer (Rheometric Scientific) durchgeführt. Alle Messungen wurden in Zug mit einer Vorkraft von -100 bis -120 g gemessen. Amplitudenabhängige Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Die Amplitude wurde dabei von 0,01 % bis 3 % variiert. Temperaturabhängige Messungen wurden bei einer Amplitude von 0.5 % und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Die Temperatur wurde von -80 bis + 80°C in 1 K-Schritten variiert. Frequenz- und temperaturabhängige Messungen zur Erstellung von Masterkurven wurden bei einer Amplitude von 0.5 % durchgeführt. Für die Messungen wurde jeweils bei einer definierten Temperatur ein Frequenzdurchlauf von 0.1 bis 100 rad/s durchgeführt, die Temperatur wurde in 10 K-Schritten von 60 bis 20°C und in 5 K - Schritten von 10 bis -60°C variiert.

## 10.6 Kernresonanzspektroskopie

Spin-Gitter-( $T_1$ ) und Spin-Spin( $T_2$ )-NMR-Relaxationszeiten wurden bei einer Resonanzfrequenz von 400 MHz mit Standardpulssequenzen (Sättigungspulsfolge, Hahn-Echo-Pulsfolge) im Temperaturbereich zwischen 130 und 450 K aufgezeichnet (MSL 400 Bruker-NMR-Spektrometer in Kombination mit einem Oxford-Kryomagnet (9.4 T)). Die Temperaturreglung erfolgte über eine BVT 3000-Einheit und Cu-Const. Thermoelemente. Die 90°-Pulslängen (D1) betragen etwa 8  $\mu$ s.

Die Festkörperspektren unter statischen Bedingungen wurden durch Fourier-Transformation (und ggf. zero-filling) direkt aus den FIDs erhalten. Phasenkorrekturen und ggf. Apodisation wurden nachträglich mit MesTreC durchgeführt.

## 10.7 Verwendete Materialien

### Festkautschuk

Perbunan 3470 N	Lanxess
VSL 2525-0	Lanxess
SVR CV 50	Weber & Scher

### Füllstoffe

Ultrasil 7000 GR	Evonik Degussa
Z 1165 MP	Rhodia
Z 1200 HDRS	Rhodia
Z 1165 HDRS	Rhodia
N 220	Evonik Degussa
N 330	Evonik Degussa
N 339	Evonik Degussa
N 347	Evonik Degussa
N 660	Evonik Degussa
Nanofil 15	Südchemie/Rockwood Clay Additives
Nanocyl 7000	Nanocyl
Cloisite Na <sup>+</sup>	Rockwood Clay Additives

### Vulkanisationchemikalien

Zinkoxid RS	Grillo Zinkoxid GmbH
Stearinsäure	Henkel KGaA
Schwefel (Mahlschwefel)	Solvay Barium Strontium GmbH
N-Cyclohexyl-2-benthiazolsulfenamid	Bayer (VulkacitCZ)
Diphenylguanidin	Lanxess

### Additive

N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylen-diamin	Lanxess
Sunpar 2280	Sun Oil Company
Si 69 (TESPT)	Evonik Degussa

### Feinchemikalien

Ethanol (96%ig, vergällt)	CG Chemikalien
---------------------------	----------------

# Literaturverzeichnis

- [1] F. Röthemeyer, F. Sommer (Hrsg.), *Kautschuktechnologie*, Hanser-Verlag, München, Wien, (2001)
- [2] *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **6**, 136, (1953)
- [3] H. Fries, *Gummi Fasern Kunstst.*, **38**, 454, (1985)
- [4] A. Hunsche, U. Görl, H. G. Koban, Th. Lehmann, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **51**, 525, (1998)
- [5] U. Görl, J. Münzenberg, D. Luginsland, A. Müller, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **52**, 588, (1999)
- [6] U. Görl, *Gummi Fasern Kunstst.*, **51**, 416, (1998)
- [7] S. Uhrlandt, A. Blume, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **54**, 520, (2001)
- [8] Y. Y. Huang, S. V. Ahir, E. M. Tarentjev, *Phys. Rev. B*, **73**, 125422 (2006)
- [9] J. M. Tour, J. L. Hudson et. al (William Marsh Rice University USA) WO2005/014708 A1, (2004)
- [10] S. Narayan, M. Bessette, et. al (World Properties Inc. USA) WO03/085681 A1, (2003)
- [11] G. Heinrich, L. Grave, M. Stanzel, *Material- und reifenphysikalische Aspekte bei der Kraftschlussoptimierung von Nutzfahrzeugreifen*, VDI-Berichte Nr. 1188, 49, (1995)
- [12] G. Heinrich, Proceedings DIK-Workshop *Mechanische und dynamische Eigenschaften von Werkstoffen und Bauteilen aus Elastomeren*, Hannover, (1995)
- [13] G. Heinrich, *Gummi, Fasern, Kunststoffe*, **50**, 687, 775 (1997)
- [14] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, (Eds.), *Carbon Black Science and Technology*, Marcel Decker Inc., New York, (1993) [9]
- [15] D. F. Twiss, *J. Soc. Chem. Ind.*, **44**, 1067, (1925)

- [16] A. R. Payne, in *Rheology of Elastomers*, P. Mason and N. Wookey (Eds), Pergamon, London, 86, (1958)
- [17] A. R. Payne, in *Reinforcement of Elastomers*, G. Kraus (Ed), Interscience Publishers, New York, Ch. 3, (1965)
- [18] T. A. Witten, M. Rubinstein, R. H. Colby, *J. Phys. II*, **3**, 367, (1993)
- [19] M. Klüppel, G. Heinrich, *Rubb. Chem. Technol.*, **68**, 623, (1995)
- [20] M. Klüppel, R. H. Schuster, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 243 (1997)
- [21] C.-R. Lin, Y.-D. Lee, *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 1075, (1996)
- [22] C.-R. Lin, Y.-D. Lee, *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 102, (1997)
- [23] G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **39**, 75-92, (1984)
- [24] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Textbook of theoretical physics*, Vol. V, Akademie Verlag, Berlin, (1979)
- [25] F. Kremer, A. Schönhals (Eds.), *Dielectric Broadband Relaxation Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (2003)
- [26] A. Einstein, *Ann. Phys.*, **17**:549, (1905)
- [27] H. B. Callen, T. A. Welton, *Phys. Rev.*, **83**, 34, (1951)
- [28] C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk, *Theorie of electrical polarization*, Vol.II, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, (1978)
- [29] K. Deutsch, E. A. W. Hoff, W. Reddish, *J. Polym. Sci.*, **40**, 121, (1959)
- [30] J. Heijboer, in *Molecular basis of transition and relaxation*, MD. J. Meier(Ed), Gordon and Branch, New York, (1978)
- [31] G. P. Johari, M. J. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2372, (1970)
- [32] G. P. Johari, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1766, (1973)
- [33] R. W. Wagner, *Arch Elektrotech*, **2**, 371, (1914)
- [34] R. W. Sillars, *Inst. Elect. Eng.*, **80**, 378, (1937)
- [35] P. Debye, *Polar molecules*, Chemical Catalog, Dover, (1929)
- [36] H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, London, (1958)
- [37] K. S. Cole, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341, (1941)
- [38] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417, (1950)

- [39] D. W. Davidson, R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1484, (1951)
- [40] S. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci. C*, **16**, 99, (1966)
- [41] S. Havriliak, S. Negami, *Polymer*, **8**, 161, (1967)
- [42] L. Onsager, *Am. Chem.Soc.*, **58**, 1486, (1938)
- [43] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7**, 911, (1939)
- [44] J. G. Kirkwood, *Ann NY Acad Sci*, **40**, 315, (1940)
- [45] J. G. Kirkwood, *Trans Faraday Soc.*, **42A**, 7, (1946)
- [46] B. Huneke, M. Klüppel, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **58**, 7-8, 376-384, (2006)
- [47] U. Eisele, *Introduction to Polymer Physics*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1990)
- [48] G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, (2007)
- [49] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York, (1980)
- [50] C. Wrana, *Introduction to Polymer Physics*, LANXESS AG, (2009)
- [51] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley & Sons, London, New Work, (1967)
- [52] F. Schwarzl, A. J. Stavermann, *Physica*, **18**, 791, (1952)
- [53] F. Schwarzl, A. J. Stavermann, *Appl. Sci. Res. A*, **4**, 127, (1953)
- [54] J. D. Ferry, M. L. Williams, *J. Colloid. Sci.*, **7**, 347, (1952)
- [55] J. D. Ferry, M. L. Williams, *J. Polym. Sci.*, **11**, 169, (1953)
- [56] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (1997)
- [57] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, (2001)
- [58] E. Fukushima, S. B. W. Roeder, *Experimental Pulse NMR, A Nuts and Bolts Approach*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, (1981)
- [59] K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*, Academic Press, London, (1984)
- [60] A. Bunde, S. Havlin, *Fractals and Disordered Systems*, Springer, Berlin-Heidelberg- New-York (1996)

- [61] A. Kastner, *Dielektrische Charakterisierung rußgefüllter Elastomere*, Dissertationsschrift, Darmstadt, (2002)
- [62] A. Bunde, *Phys. Bl. 52, Nr.2*, 127 - 132 (1996)
- [63] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer-Verlag, Berlin, 16. Auflage, (1992)
- [64] J. G. Simmons, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 6, 1763. (1963)
- [65] E. K. Sichel, J. I. Gittleman, P. Sheng, *Phys. Rev. B* , 18, 5712, (1978)
- [66] P. Sheng, *Phys. Rev. B*, **61**, 6, 2180, (1980)
- [67] A. J. Medalia, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 432, (1986)
- [68] H. Kawamoto, in *Carbon Black Polymer Composites*, E. K. Sichel, M. Dekker (Eds.), New York, (1982)
- [69] G. B. Ouyang, *Kautschuk Gummi. Kunstst.*, 55, (2002)
- [70] Bayer-Handbuch der Elastomere, 2006
- [71] W. B. Wiegand, *Ind. Rubber J.*, **60**, 397, 423, (1920)
- [72] W. B. Wiegand, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, **1**, 141, (1925)
- [73] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.*, **1**, 1, (1968)
- [74] M. Voll, *Carbon*, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2002)
- [75] W. Hofmann, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, (2001)
- [76] A. I. Medalia, *J. Colloid Interface Sci.*, 24, 393, (1967)
- [77] S. Wolff, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **48**, 674, (1988)
- [78] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1996)
- [79] O. W. Flörke, *Silica*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, (2007)
- [80] S. Wolff, *Rubb. Chem. Tech.*, **55**, 967, (1982)
- [81] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767-3776, (1983)
- [82] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5208, (1982)
- [83] E. Liebau, *Structure Chemistry of Silicates*, Springer Verlag, (1985)
- [84] S. Wolff, *Rubb. Chem. Technol.*, **63**, 32, (1990)

- [85] E. Guth, R. Simha, O. Gold, *Kolloid Z.*, **74**, 266, (1936)
- [86] E. Guth, O. Gold, *Phys. Rev.*, **53**, 322, (1938)
- [87] A. I. Medalia, *Rubb. Chem. Technol.*, **45**, 1171, (1972)
- [88] V. M. Litvinov, P. A. Steemann, *Macromolecules*, **32**, 8476, (1999)
- [89] N. K. Dutta, *Polymer*, **35**, 4293, (1994)
- [90] H. Lüchow, E. Breier, W. Gronski, *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 747, (1997)
- [91] L. C. E. Struik, *Polymer*, **28**, 1521, (1987)
- [92] G. Tsagaropoulos, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **28**, 396, (1995)
- [93] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, M. R. Landry, J. J. Fitzgerald, V. K. Long, *Macromolecules*, **26**, 3702-3712, (1993)
- [94] L. Hartmann, K. Fukao, F. Kremer, *Molecular dynamics in thin polymer films*, in *Broadband dielectric spectroscopy*, F. Kremer, A. Schönhals (Eds.) Springer, Berlin, Heidelberg, New York, (2003)
- [95] C. L. Soles, J. F. Douglas, W.-L. Wu, *J. Polym. Sci., Part B.*, **42**, 3218-3234, (2004)
- [96] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, Y. Holl, *Eur. Phys. J. E*, **8**(2), 217-224, 2002
- [97] F. W. Starr, T. B. Schröder, S. C. Glotzer, *Macromolecules*, **35**, 4481-4492, (2002)
- [98] J. F. Douglas, K. F. Freed, *Macromolecules*, **30**, 1813-1817, (1997)
- [99] M.-J. Wang, *Rubb. Chem. Technol.*, **72**, 430, (1999)
- [100] M. Klüppel, *Adv. Polym. Sci.*, **164**, 1-86, (2003)
- [101] M. Klüppel, G. Heinrich, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **58**, 5, 217-224, (2005)
- [102] A. I. Medalia, *Rubb. Chem. Technol.*, **51**, 437, (1978)
- [103] E. Donth, *The glass transition*, Springer-Verlag, 1. Auflage, Berlin-Heidelberg-New York, (2001)
- [104] W. Kauzmann, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 12, (1942)
- [105] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, Wiley, New York, (1983)
- [106] W. Kauzmann, *Chem. Rev.*, **43**, 219, (1948)
- [107] J. H. Gibbs, E. A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373, (1958)

- [108] G. Adam, J. H. Gibbs, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139, (1965)
- [109] W. Götze, *Z. Physik B.*, **65**, 415, (1987)
- [110] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **21**, 581, (1950)
- [111] H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645, (1921)
- [112] G. S. Fulcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **8**, 339, (1923)
- [113] G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245, (1926)
- [114] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701, (1955)
- [115] K. Schröter, E. Donth, *J. Non-Cryst. Solids*, **307**, 270, (2002)
- [116] N. Menon, S. R. Nagel, D. C. Venerus, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 963, (1994)
- [117] R. D. Deegan, R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nagel, D. C. Venerus, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4066, (1999)
- [118] T. Christensen, N. B. Olsen, *J. Non-Cryst. Solids*, **172**, 357, (1994)
- [119] E. Donth, M. Beiner, S. Reissig, J. Korus, F. Garwe, S. Vieweg, S. Kahle, E. Hempel, K. Schröter, *Macromolecules*, **29**, 6589, (1996)
- [120] K. Schröter, E. Donth, *J. Chem. Phys.*, **113**, 9101, (2000)
- [121] A. Gemant, *Trans. Farad. Soc.*, **31**, 1582, (1935)
- [122] E. A. DiMarzio, M. Bishop, *J. Chem. Phys.*, **60**, 3802, (1974)
- [123] S. Havriliak, S. J. Havriliak, *J. Polym. Sci., B. Polymer Physics*, **33**, 2245-2252, (1995)
- [124] K. Niss, B. Jakobson, N. B. Olsen, *J. Chem. Phys.*, **123**, 234510, (2005)
- [125] G. Heinrich, N. Rennar, H. Dumler, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **49**, 32-37, (1996)
- [126] A. A. Jones, *Polymer Motion in the Solid State*, in *High Resolution NMR Spectroscopy in Bulk*, R. A. Komoroski (Ed.), 247, (1986)
- [127] C. Fülber, B. Blümich, K. Unseld, V. Herrmann, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **48**, 254, (1995)
- [128] M. G. Brereton, *Macromolecules*, **22**, 3667, (1989)
- [129] M. G. Brereton, *Macromolecules*, **23**, 1119, (1990)
- [130] M. G. Brereton, *J. Chem. Phys.*, **94**, 2136, (1981)

- [131] M. Gerspacher, World Amazon Rubber Conference, Manaus, (1999)
- [132] C. W. Schweitzer, G. L. Heller, *Rubber World*, **134**, 855, (1956)
- [133] J. B. Donnet, *Carbon*, 1305, (1993)
- [134] R. D. Heidenreich, W. M. Hess, L. L. Ban, *J. Appl. Cryst.* **1**, 1, (1968)
- [135] M. Gerspacher, C. P. O'Farrell, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **45**, 97, (1997)
- [136] A. Schröder, *Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch systematische statische Gasadsorption*, Dissertation, Hannover, (2000)
- [137] J. G. Meier, J. W. Mani, M. Klüppel, *Phys. Rev. B*, **75**, 054202 (2007)
- [138] J. G. Meier, M. Klüppel, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 12-38 (2008)
- [139] A. Le Gal, X. Yang, M. Klüppel, *J. Chem. Phys.*, **123**, 014704 (2005)
- [140] C. Li, J. Wu, J. Zhao, D. Zhao, Q. Fan, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1807-1814, (2004)
- [141] J. Ziegler, *Beeinflussung der Polymer-Püllstoff-Wechselwirkung durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen*, Dissertation, Hannover, (2004)
- [142] D. Fragiadakis, P. Pissis, L. Bokobza, *Polymer*, **46**(16), 6001-6008, (2005)
- [143] D. Long, F. Lequeux, *Eur. Phys. J. E*, **4**, 371-387, (2001)
- [144] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Sotta, *Macromolecules*, **35**, 9756-9762, (2002)
- [145] J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D. Long, P. Sotta, *Europhysics Letters*, **64**(1), 50-56, (2003)
- [146] H. Montes, F. Lequeux, J. Berriot, *Macromolecules*, (2003)
- [147] H. S. Gutowski, L. H. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **21**, 12, 2122, (1953)
- [148] J. O'Brien, E. Cashell, G. E. Wardell, V. J. Mc Brietry, *Macromolecules*, **24**, 653-659, (1976)
- [149] R. Mansecal, *Dynamique moleculaire des chaines polymeres a l'interface matrice-renfort dans les multimateriaux*, Dissertation, Universite de Haute Alsace, (1996)
- [150] M. Krause, *Untersuchung der Wechselwirkung Polymer/Silica-Mischungen mit Festkörper-NMR*, Dissertation, (2002)
- [151] E. R. Fitzgerald, *Rubb. Chem. Technol.*, **55**, 1547, (1962)
- [152] E. R. Fitzgerald, J. D. Ferry, *Rubb. Chem. Technol.*, **55**, 1569, (1962)

- [153] A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57-63, (1962)
- [154] M. Klüppel, *J. Phys. Cond. Matter*, **21**, 035104, 2009
- [155] K. M. Jäger, D. H. McQueen, I. A. Tchmutin, N. G. Ryvkina, M. Klüppel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2699, (2001)
- [156] S. Kohjiya, A. Katoh, T. Suda, J. Shimanuki, Y. Ikeda, *Polymer*, **47**, 10, 3298-3301 (2006)
- [157] C. G. Robertson, C. J. Lin, M. Rackaitis, C. M. Roland, *Macromolecules*, **41**, 2727, (2008)
- [158] S. Wolff, *Rubb. Chem. Technol.*, **69**, 325, (1996)
- [159] S. Wolff, M. J. Wang, *Rubber Chem. Technol.*, **65**(2), 329-342, (1992)
- [160] K. U. Kirst, F. Kremer, V. M. Litvinov, *Macromolecules*, **26**, 975-980, (1993)
- [161] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33, (1990)
- [162] A. da Silva, P. Donoso, M. A. Aegerter, *J. Noncryst. Solids*, **145**, 168, (1992)
- [163] A. Spanoudaki, B. Albela, L. Bonneviot, M. Peyrard, *Eur. Phys. J. E.*, **17**(1), 21-27, (2005)
- [164] S. Cervený, J. Colmenero, A. Alegria, *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, **141**, 49-52, (2007)
- [165] L. Frunza, A. Schönhals, S. Frunza, V. I. Parvulescu, B. Cojocaru, D. Carriazo, C. Martin, V. Rives, *J. Phys. Chem. A.*, **111**, 5166-5175, (2007)
- [166] L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, A. Schönhals, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 9154-9159, (2005)
- [167] L. Frunza, A. Schönhals, H. Kosslick, S. Frunza, *Eur. Phys. J. E.*, **26**, 379-386, (2008)
- [168] G. Sinha, J. Leys, M. Wübbenhorst, C. Glorieux, J. Thoen, *Intern. J. Thermophys.*, **28**, 2, 616-628, (2007)
- [169] J. C. Marciel, C. C. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 21, 5103-5119, (1996)
- [170] A. Legrand, H. Hommel, J. B. d'Espinose de la Caillerie, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **158**, 157-163, (1999)
- [171] C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler, G. E. Marciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7, 2023, (1988)
- [172] B. Civalleri, E. Garonne, P. Ugliengo, *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 443-450, (1999)

- [173] G. R. Cotten, *Rubb. Chem. Technol.*, **57**, 118-133, (1984)
- [174] G. R. Cotten, *Rubb. Proc. App.*, **8**, 173-178, (1987)
- [175] L. Leblanc, C. Evo, R. Lionett, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **47**, 401-407, (1994)
- [176] G. Kraus, J. T. Gruver, *Rubb. Chem. Technol.*, **41**, 1256, (1968)
- [177] G. Heinrich, T. A. Vilgis, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **61**, 7, 368-375, (2008)
- [178] Rhodia Produktbeschreibung
- [179] Evonik Produktbeschreibung
- [180] J. Fritzsche, J. G. Meier, M. Klüppel, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **62**, 6, 319, (2009)
- [181] L. Guy, *Verstärkung durch Kieselsäure*, Seminar on Reinforcement, Hannover, (2009)
- [182] J. G. Meier, J. Fritzsche, L. Guy, Y. Bomal, M. Klüppel, *Macromolecules*, DOI: 10.1021/ma802002s, (2009)
- [183] W. Herrmann, C. Uhl, G. Heinrich, D. Jehnichen, *Polymer Bulletin*, **57**, 395, (2006)
- [184] M. Ganter, W. Gronski, P. Reichert, R. Mülhaupt, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 221, (2001)
- [185] V. V. Tsuruk, *Tribology Letters*, **10**, 127, (2001)
- [186] S. Wang, Y. Zhang, Z. Peng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 227, (2005)
- [187] W. Li, Y. D. Huang, S. J. Ahmadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** 3275, (2006)
- [188] J. Karger-Kocsis, C. M. Wu, *Polymer Eng. & Sci.*, **44**, 6, 1083, (2004)
- [189] Y. C. Ke, *Polymer-layered silicate and silica nanocomposites*, Elsevier, (2005)
- [190] A. Trepte, Creative Commons-Lizenz Attribution ShareAlike 2.5., (2006)
- [191] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, B. van Baarle, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **56** 650, (2003)
- [192] S. Varghese, J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 813, (2004)
- [193] M. Arroyo, M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, *Polymer*, **44**, 2447, (2003)
- [194] J. Biagotti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1, (2003)
- [195] F. Schön, T. Thomann, W. Gronski, *Macromol. Symp.*, **189**, 105, (2002)

- [196] F. Schön, W. Gronski, *Kautschuk Gummi Kunstst.* **56** 166, (2003)
- [197] J.-T. Kim, D.-J. Lee, T.-S. Oh, D.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2633, (2003)
- [198] J. Fritzsche, A. Das, R. Jurk, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, M. Klüppel, *eXPRESS Polym. Lett.*, **2**:5, 373, (2008)
- [199] A. Das, R. Jurk, K. W. Stöckelhuber, T. Engelhardt, J. Fritzsche, M. Klüppel, G. Heinrich, *J. Macromol. Sci., Part A, Pure and Appl. Chem.*, **45**:2 ,144, (2008)
- [200] A. Das, R. Jurk, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 479, (2008)
- [201] U. K. Mandal, *Polym. Int.*, **49**, 1653, (2000)
- [202] M. Ganter, W. Gronski, H. Semke, T. Zilg, C. Thomann, R. Mülhaupt, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **54**, 166, (2001)
- [203] H. Ishida, S. Campbell, J. Blackwell, *Chem. Mater.*, **12** 1260, (2000)
- [204] M. Pramanik, S. K. Srivastava, B. K. Samantaray, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216, (2003)
- [205] A. Akelah, N. Salahuddin, A. Hiltner, E. Baer, A. Moet, *NanoStruct. Mater.*, **4**, 965, (1994)
- [206] S. Varghese, J. Karger-Kocsis, *Polymer*, **44**, 4921, (2003)
- [207] L. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Sui, D. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78** 1973, (2000)
- [208] S. Varghese, K. G. Gatos, A. A. Apostolov, J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92** 543, (2004)
- [209] K. Brandt, *Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe*, Dissertation, Hannover, (2008)
- [210] K. G. Gatos, J. Karger-Kocsis, *Polymer* **46**:9, 3069, (2005)
- [211] K. G. Gatos, R. Thomann, J. Karger-Kocsis, *Polym. Int.*, **53**:8 ,1192, (2004)
- [212] M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polym. Int.*, **52**:7 1070, (2003)
- [213] B. Dodane, H. Pellequer, J.-P. Pradel, *Silicas, Silicates and Derivatives*, (1983)
- [214] Rockwood Clay Additives, Material Data Sheet, Nanofil 15, (2009)
- [215] Rockwood Clay Additives, Material Data Sheet, Cloisite Na+, (2009)
- [216] J. Fritzsche, M. Klüppel, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **62**, 16-22, (2009)

- [217] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, 162, (1965)
- [218] S. Ijima, *Nature*, **354**, 56, (1991)
- [219] H. Dai, *Acc. Chem. Res.*, **35**(12), 1035-1044, (2002)
- [220] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, *Nature Nanotechnology*, **2**, 605, (2007)
- [221] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787, (2002)
- [222] C. Dekker, *Phys. Today*, 22-28, (1999)
- [223] Z. Yu, P. J. Burke, *Nano Lett.*, **5**, 1403, (2005)
- [224] M. Kämpfgen, *Eigenschaften und Anwendungen von Netzwerken aus Kohlenstoff-Nanoröhren*, Dissertation, (2006)
- [225] *Kohlenstoff-Nanoröhren*, Technologie-Analyse, VDI, (2008)
- [226] P. Pötschke, A. R. Battacharyya, A. Janke, H. Goering, *Compos. Interfaces*, **10**, 389-404, (2003)
- [227] T. Liu, I. Y. Phang, L. Sheng, S. Y. Chow, W.-D. Zhang, *Macromolecules*, **37**, 7214-7222, (2004)
- [228] W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, T. Liu, *Macromolecules*, **37**, 256-259, (2004)
- [229] A. R. Battacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Polymer*, **44**, 2373-2377, (2003)
- [230] E. J. Siochi, D. C. Working, C. Park, P. T. Lillehei, J. H. Rouse, C. C. Topping, A. R. Battacharyya, S. Kumar, *Composites, Part B*, **35B**, 439-446, (2004)
- [231] P. Pötschke, L. Häußler, S. Pegel, R. Steinberger, G. Scholz, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, 432-437, (2007)
- [232] M. A. Lopez-Manchado, J. Biagiotti, L. Valentini, J. M. Kenny., *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**(5), 3394-3400, (2004)
- [233] J. D. Wang, Y. F. Zhu, X. W. Zhou, G. Sui, J. Liang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4697-4702, (2006)
- [234] M. Shaffer, J. Sandler, *Carbon-Nanotube/Nanofibre Polymer Composites*, in *Processing and properties of nanocomposites*, S. G. Advani, Ed., World Scientific Publishing Company, (2006)
- [235] G. T. Kim et al., *Synth. Met.*, 7573, 1, (2000)

- 
- [236] H. Lorenz, J. Fritzsche, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, G. Heinrich, M. Klüppel, *Composites Science and Technology*, doi:10.1016/j.compscitech.2009.05.014, (2009)
- [237] M. Klüppel, J. Meier, M. Dämgen, ECCMR, *Constitutive Models for Rubber IV*, Austrell & Kari (Eds), Taylor and Francis Group, London, 171-177, (2005)
- [238] F. Boller, H. Geisler, R. H. Schuster, *Kautschuk Gummi Kunstst.*, **44**, 1166, (1991)

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2006 bis Juli 2009 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK), Hannover in Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover angefertigt.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Paul Heitjans und Herrn PD Dr. Manfred Klüppel für die Übernahme der Betreuung bedanken. Herrn PD Dr. Manfred Klüppel danke ich zusätzlich für die hilfreichen Diskussionen, die Möglichkeit eigenständig zu arbeiten, Ideen frei zu entwickeln und Projektverantwortung zu übernehmen. Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Robert H. Schuster dafür bedanken, dass er mir die Durchführung der Arbeit in dem sehr interessanten Themengebiet an seinem Institut ermöglicht hat.

Mein Dank gilt auch meinen Kolleginnen und Kollegen der Physikalischen Prüfung am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., speziell sind hier Frau Andrea Geisler, Frau Gundula Pardey, Herr Joachim Heier, Herr Jürgen Hamann und Herr Peter Erren zu nennen, für ihre Hilfsbereitschaft sowie die freundliche und fröhliche Arbeitsatmosphäre. Den Mitarbeiterinnen Frau Silvia Bauder und Frau Gabriele Schwerdt danke ich für die Durchführung von TGA-Messungen bzw. die Erstellung von TEM-Aufnahmen. Frau Karin Hanne danke ich für aufmunternde Worte und dafür, dass sie immer ein offenes Ohr hat.

Den Büro- und Nachbarbüro-Kollegen, im besonderen Frau Ulrike Assmann, Herrn Mircea Doniga-Crivat, Herrn Jarosław Frydel, Herrn Rainer Klauke, Herrn Stefan Robin und Herrn Timo Steinke, danke ich für zahlreiche Diskussionen, Anregungen und sehr viel Spaß im Rahmen unserer Kaffee-Pausen.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projektinitiativen “Nanoelastomer“, 3X0002D und “ENEFEL“, 03X3533D) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, Projekt “Interphases and Interfaces“, SPP 1369) danke ich für die finanzielle Unterstützung. Weiterhin möchte ich mich bei allen Projektpartnern für die ausgezeichnete Zusammenarbeit in den letzten drei Jahren bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt jedoch meinen Eltern und meinen Freunden, besonders Herrn Andreas Jungk, für die Unterstützung und das Verständnis in den letzten Jahren.



## Lebenslauf

### Allgemeine Angaben

Name: Juliane Fritzsche  
Geburtsdatum/-ort: 02.02.1982 in Mühlhausen  
Anschrift: Richthofenstraße 3, 30163 Hannover  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### Ausbildung

09/1988 - 07/2000 Schulische Ausbildung in Gotha  
Gymnasium Ernestinum, Abschluss: Abitur  
10/2000 - 09/2001 Studiengang Landes- und Freiraumplanung  
Universität Hannover  
10/2001 - 01/2006 Studiengang Chemie, Universität Hannover  
01/2006 Abschluss: Diplom

### Berufliche Tätigkeit

08/2003 - 09/2003 Praktikum: Benecke Kaliko AG  
Abteilung: Entwicklung Kompaktfolie  
09/2003 - 08/2004 Werksstudent Benecke Kaliko AG  
Abteilung: Entwicklung Kompaktfolie  
10/2004 - 02/2005 Studentische Hilfskraft, Universität Hannover  
Institut für Physikalische Chemie  
10/2004 - 04/2005 Studentische Hilfskraft, Universität Hannover  
Institut für Anorganische Chemie  
02/2006 - 06/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin, Universität  
Institut für Physikalische Chemie  
seit 07/2006 Wissenschaftliche Mitarbeiterin  
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.(DIK)  
Abteilung: Materialkonzepte und Modellierung

### Auslandsaufenthalte

03/2006 - 05/2006 University of Norwich, UK  
06/2006 National Institut of Standards and Technology (NIST)  
Gaithersburg, USA

