

# Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Hybridfüllstoffe

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation von

**Dipl.-Chem. Stephen Witte**  
geboren am 19.04.1980 in Sulingen

2013

Referent: Prof. Dr. M. Binnewies

Korreferent: Prof. Dr. S. Sostmann

Tag der Promotion: 17.04.2013

### **Erklärung zur Dissertation**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und alle benutzten Quellen und Hilfsmittel sowie die zur Hilfeleistung herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe.

Die Dissertation wurde noch nicht als Master-, Diplom-, oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

- Für Jasmine, Mattis und Lenya -

„Wer immer tut, was er schon kann, bleibt immer das, was er schon ist.“

Henry Ford

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von August 2008 bis Dezember 2012 bei der ContiTech AG, Hannover, in der Abteilung F & E Werkstoffe in Kooperation mit dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover angefertigt. Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Michael Binnewies für die interessante Themenstellung, die ständige Diskussionsbereitschaft und stets freundliche Unterstützung.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Wolfram Herrmann, Leiter der Abteilung F & E Werkstoffe, für die Betreuung von ContiTech-Seite, seine stete Diskussionsbereitschaft, sowie seinen fachlichen Anregungen und seinem Interesse an dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. Stefan Sostmann möchte ich mich bedanken für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der F & E Abteilung für die angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Nicolas Sary und Andreas Paga für ihre Unterstützung bei der Anfertigung von Probemischungen bedanken. Ebenso gilt mein Dank Jörg Wiechers und Burkhard Gerberding für ihre Unterstützung bei verschiedenen analytischen Problemstellungen. Nochmals möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Prof. Dr. Stefan Sostmann für die Durchführung von RPA-Messungen bedanken.

Ein großes Dankeschön für die außergewöhnliche Arbeitsatmosphäre und vielen hilfreichen Diskussionen geht an alle Mitarbeiter/Doktoranden des Arbeitskreises Binnewies, die ich in meiner Doktorandenzeit kennenlernen durfte. Insbesondere gilt dies für Christoph Hoge, Christian Brünig, Stefanie Sandvoß, Nils Köpper, Dennis Schünemann und Isabella Laskowski. Bei Claudia Schulze und Marc Krey bedanke ich mich herzlich für die Durchführung unzähliger Kohlenstoffanalysen und Physisorptionsmessungen. Meiner Hiwine Regina Wagner danke ich für ihre engagierte Hilfe bei der Organofunktionalisierung und Analytik von Füllstoffen.

Des Weiteren danke ich Eugenie Karasewitsch, Björn Licht und Fabian Homeyer für die Durchsicht der Arbeit.

Meinen Eltern gilt ein großes Dankeschön für die Ermöglichung des Studiums und der Unterstützung während der Promotion.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Frau Jasmine für ihre Geduld, Liebe und Unterstützung bedanken. Sie, als auch unsere beiden Kinder Mattis und Lenya, haben es immer wieder geschafft, mich zur rechten Zeit aufzubauen und zu motivieren.

## **Kurzzusammenfassung**

Die Oberflächenfunktionalisierung von Füllstoffen dient der Optimierung von Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen. Diese wiederum haben einen direkten Einfluss auf die dynamischen und mechanischen Eigenschaften von Elastomeren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erfolgreich Organofunktionalisierungen an Kieselsäuren zur Einführung von kovalent aufgepfropften Peroxidfunktionalitäten durchgeführt. Neben der Charakterisierung der peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren wurden diese in Bezug auf ihre Wechselwirkungen mit einem modelhaften Polymer untersucht. Dabei konnte die Anbindung des Polymers auf der Füllstoffoberfläche nachgewiesen werden. Weiterhin wurde ihr Potential für die Elastomertechnik in Probemischungen betrachtet. In Abhängigkeit der Konfiguration der Peroxide wurden sowohl eine verbesserte Verstärkung, als auch ein energieeffizienteres Verhalten gegenüber Elastomeren mit unbehandelter Kieselsäure beobachtet. Diese Effekte treten bereits bei geringen Stoffmengen aufgepfropften Peroxids auf.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit behandelt die Synthese eines Hybridfüllstoffs aus Kieselsäure und Ruß („carbonisierte Kieselsäure“). Das in der Arbeitsgruppe BINNEWIES entwickelte Verfahren zur Pyrolyse organofunktionalisierter Chlorsiloxan-Partikel wurde erfolgreich auf organofunktionalisierte Kieselsäuren übertragen, wodurch kohlenstoffbeschichtete Kieselsäuren in Form von Kern-Mantel Partikeln erhalten wurden. Hierbei wurde nachgewiesen, dass die Organofunktionalisierung Vorteile in Bezug auf spezifischer Oberfläche, Homogenität und Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte hat. Ebenfalls wurde der Einfluss der unterschiedlichen Pyrolyseparameter auf die Pyrolyseprodukte untersucht. Die Eignung carbonisierter Kieselsäuren als Verstärkungsfüllstoff wird bislang vor allem durch deren schlechte Dispergierbarkeit begrenzt. Neben der Synthese von carbonisierten Kieselsäuren ist das beschriebene Verfahren auf andere anorganische Partikel übertragbar und kann einen Weg zu neuen interessanten Materialien eröffnen.

## **Stichworte**

Oberflächenfunktionalisierung, Silanisierung, Kieselsäure, Pyrolyse



## **Abstract**

The surface functionalization of inorganic fillers is used to optimize polymer-filler interactions. These modifications have a direct influence on the dynamic and mechanical properties of elastomers.

Within the scope of this work surface functionalizations of silica were successfully realized to introduce covalently grafted peroxide-groups on the silica surface. The obtained silica was characterized and the polymer-filler interactions were studied using an exemplary polymer. Hereby a linkage between polymer and silica surface was detected. Furthermore a potential application of this material in elastomer products was investigated using test formulations. A better reinforcement as well as an improved energy-efficient behaviour was observed in comparison to elastomers containing pristine silica. These effects depended on the configuration of the utilized peroxide. They already occurred at small amounts of grafted peroxide-groups on the silica surface.

The second part of this work deals with the synthesis of a hybrid filler, which is composed of composites of silica and carbon black ("carbonized silica"). A process for the pyrolysis of organofunctionalized chlorosiloxane-particles, which had been developed in our group, was successfully transferred to organofunctionalized silicas, whereby carbon coated silicas in form of core-shell particles were obtained. The superior properties of the organofunctionalization regarding the specific surface, homogeneity and carbon mass fraction of the pyrolysis-products were demonstrated. In addition the influences of different pyrolysis-parameters on the pyrolysis-products were studied. So far the suitability of carbonized silicas as reinforcement filler is limited by their poor dispersibility. Apart from the synthesis of carbonized silicas the described process could be transferred to other inorganic particles and thus lead to novel and interesting materials.

## **Keywords**

surface functionalization, silanization, silica, pyrolysis

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1 Elastomere	6
2.1.1 Einführung und Historie	6
2.1.2 Polymere Werkstoffklassen	7
2.1.3 Kompositwerkstoffe	12
2.2 Füllstoffe	13
2.2.1 Einführung und Historie	13
2.2.2 Ruße	15
2.2.3 Kieselsäuren	19
2.2.4 Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen	22
2.3 Vernetzungssysteme	26
2.3.1 Einführung	26
2.3.2 Vernetzung mit Schwefel	28
2.3.3 Vernetzung mit Peroxiden	31
2.4 Modifizierung anorganischer Oberflächen	36
2.4.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien	36
2.4.2 Konventionelle Methoden der Oberflächenmodifizierung	38
2.4.3 Oberflächenmodifizierung mit Organosilanen	42
2.4.4 Oberflächenmodifizierung mit Siliciumtetrachlorid	46
<b>3 Einführung kovalent aufgepfropfter Peroxidgruppen auf Kieselsäureoberflächen</b>	<b>48</b>
3.1 Motivation und Zielsetzung	48
3.2 Konzeptionierung der Versuche	49
3.3 Synthese siliciumorganischer Peroxide auf Kieselsäureoberflächen mittels Siliciumtetrachlorid	51
3.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift	54

3.3.2	Charakterisierung mittels Siliciumtetrachlorid peroxid-funktionalisierter Kieselsäureoberflächen	55
3.3.3	Einstellung der Produkteigenschaften	59
3.3.4	Bound-Rubber-Bestimmung an mittels Siliciumtetrachlorid peroxid-funktionalisierter Kieselsäure	62
3.3.5	Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mittels Siliciumtetrachlorid peroxidfunktionalisierter Kieselsäuren	67
3.4	Einführung von Alkylperoxidgruppen auf Kieselsäureoberflächen mittels Substitution von Bromalkylsilanen	70
3.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift	73
3.4.2	Charakterisierung der durch Substitution von Bromalkylsilanen auf Kieselsäuren eingeführten Alkylperoxidgruppen	74
3.4.3	Einstellung der Produkteigenschaften	77
3.4.4	Bound-Rubber-Bestimmungen an Kieselsäure mit aufgepfropften Alkylperoxidgruppen und an mit Bis(triethoxysilylpropyl)-polysulfid vorsilanisierter Kieselsäure als Referenzsystem	80
3.4.5	Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mit alkylperoxidfunktionalisierten Kieselsäuren	89
3.5	Synthese von Persäureestergruppen auf mit Aminosilanen vorsilanisierten Kieselsäuren mittels organischer Säurechloride	99
3.5.1	Allgemeine Synthesevorschrift	101
3.5.2	Charakterisierung mittels Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid aufgepfropfter Persäureestergruppen auf Kieselsäureoberflächen	102
3.5.3	Einstellung der Produkteigenschaften	105
3.5.4	Bound-Rubber-Bestimmung an Kieselsäure mit aufgepfropften Persäureestergruppen	108
3.5.5	Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mit persäureesterfunktionalisierten Kieselsäuren	114
3.6	Einführung von radikalbildenden Gruppen auf Kieselsäureoberflächen durch Reaktion von Aminosilanen mit Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid	124

3.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift	128
3.6.2	Charakterisierung der durch Reaktion von Aminosilanen mit Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid funktionalisierten Kieselsäuren	129
3.6.3	Einstellung der Produkteigenschaften	132
3.7	Einführung von Peroxidgruppen auf Kieselsäureoberflächen durch Addition von Hydroperoxiden an Acrylsilanen	134
3.7.1	Allgemeine Synthesevorschrift	136
3.7.2	Charakterisierung der durch Addition von Hydroperoxiden an Acrylsilanen auf Kieselsäuren aufgepfropften Peroxidgruppen	137
3.8	Zusammenfassung und Ausblick	140
<b>4</b>	<b>Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren</b>	<b>144</b>
4.1	Motivation und Zielsetzung	144
4.2	Konzeptionierung der Versuche	145
4.3	Synthese carbonisierter Kieselsäuren	147
4.3.1	Carbonisierung anorganischer Partikel	147
4.3.2	Allgemeine Synthesevorschrift	151
4.4	Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf das Pyrolyseprodukt	153
4.5	Thermische Stabilität der als Basispartikel verwendeten Kieselsäure	161
4.6	Erhöhung des Kohlenstoffmassenanteils auf pyrolysierten Kieselsäuren	164
4.7	Untersuchung der Pyrolysebedingungen	168
4.7.1	Einfluss der Aufheizrate auf das Pyrolyseprodukt	168
4.7.2	Einfluss der Temperatur auf das Pyrolyseprodukt	170
4.7.3	Einfluss der Pyrolysedauer auf das Pyrolyseprodukt	173
4.8	Verwendung carbonisierter Kieselsäuren in Kautschukmischungen	175
4.9	Zusammenfassung und Ausblick	182
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>184</b>
<b>6</b>	<b>Anhang</b>	<b>186</b>
6.1	Analytische Methoden und Messgeräte	186
6.1.1	Materialprüfungen an Elastomerwerkstoffen	186

6.1.2	Dynamisch-mechanischer Rheometertester (DMRT)	190
6.1.3	Bound-Rubber-Bestimmung	192
6.1.4	Kohlenstoff-, Schwefelanalyse	193
6.1.5	Thermogravimetrie (TG)	193
6.1.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	194
6.1.7	Thermodesorption (TDS)	194
6.1.8	BET-Methode	195
6.1.9	Iodometrische Bestimmung des Peroxidgehalts	195
6.1.10	pH-Wert Bestimmung an Füllstoffen	197
6.1.11	Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgen- mikrobereichsanalyse (EDX)	197
6.2	Verwendete Chemikalien	198
6.3	Verwendete Analysengeräte	200
6.4	Messwerte gummitechnischer Untersuchungen	201
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>203</b>
<b>8</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>209</b>

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Elastomere bilden mit ihren einzigartigen und vielseitigen Eigenschaften eine besondere Klasse von Hochleistungswerkstoffen. Ihre Elastizität in Kombination mit anderen Eigenschaften wie beispielsweise Abriebwiderstand, Medienbeständigkeit oder thermischer Belastbarkeit macht sie in vielen technischen Bereichen unersetzbar. Gegenstand aktueller Forschung ist die Herstellung neuartiger Werkstoffe mit spezifischen Materialeigenschaften, die den verschiedenen Anforderungen und Anwendungen entsprechen. Insbesondere die Herstellung von Verbundwerkstoffen aus Elastomeren und anderen Materialien, wie zum Beispiel Metall, Glas, Gewebe, Keramik oder anderen Kunststoffen, ist von großem Interesse. Elastomere und aus ihnen hergestellte Verbundwerkstoffe finden in unterschiedlichen Produkten, wie beispielsweise Reifen, Antriebsriemen, Luftfedern, Transportbändern, technischen Schläuchen, Profilen uvm., Anwendung. Hierbei wird der Hauptteil der erzeugten Elastomerprodukte im Automobilsektor eingesetzt [1].

Die große Vielfalt an Rohstoffen in der Kautschukindustrie eröffnet dem Materialentwickler eine nahezu unendliche Anzahl möglicher Kombinationen zur Herstellung neuer, leistungsfähiger Produkte. Neben der Erprobung neuer Rezepturen werden vor allem die eingesetzten Rohstoffe für spezifische Anwendungen maßgeschneidert. Die Entwicklungsstrategie ist hierbei vom betrachteten Rohstoff und dem gewünschten Endprodukt abhängig.

Die Wahl des Polymers bestimmt die Basiseigenschaften wie Elastizität, Medienbeständigkeit, Temperatur- und Alterungsverhalten des Werkstoffs. Durch Modifizierung bekannter Polymere können diese Eigenschaften verändert bzw. optimiert werden [2, 3]. Eine weitere Möglichkeit das Eigenschaftsbild von Polymeren zu verbessern ist das Verschneiden diverser Polymere. In diesen sogenannten *Blends* können positive Wechselwirkungen zwischen den Polymertypen ausgenutzt werden und zu günstigen Eigenschaftskombinationen führen [4].

Neben dem Polymer werden für die Herstellung von Elastomeren verschiedene Klassen von Additiven eingesetzt. Eine besondere Bedeutung kommt hierbei den Füllstoffen und dem eingesetzten Vernetzungssystem zu. Diese beeinflussen maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Elastomers. Die wichtigsten Vernetzungssysteme in

der Kautschukindustrie sind die beschleunigte Schwefelvernetzung und die peroxidische Vernetzung. Die Entwicklungsschwerpunkte liegen hier insbesondere in der Bereitstellung neuer Beschleuniger, Verzögerer und Vernetzungschemikalien.

In vielen Fällen können erst durch die Zugabe von Füllstoffen gewünschte Zielwerte bzw. spezielle Eigenschaften, wie beispielsweise elektrische oder thermische Leitfähigkeit, Farbe und Permeabilität von Elastomeren erreicht werden [5-8]. In erster Linie dienen Füllstoffe jedoch der Verstärkung von Elastomeren.

Die verstärkende Wirkung von Füllstoffen ist auf mehrere Effekte zurückzuführen. Diese sind die hydrodynamische Verstärkung, Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen. Abhängig vom eingesetzten Füllstoff und seinem Gehalt in der Mischung variiert der Anteil des jeweiligen Effektes an der Verstärkung [7, 9]. Die am häufigsten eingesetzten Füllstoffe in der Kautschukindustrie sind Ruße und Kieselsäuren. Sowohl Ruße als auch Kieselsäuren sind aktive Füllstoffe und bilden im Polymer durch Selbstaggregation fraktale Netzwerke. Während Ruße in der Regel mit Polymeren sehr gut kompatibel sind, ist diese Eigenschaft bei Kieselsäuren durch ihre polare, hydrophile Oberfläche nicht gegeben. Zur Verbesserung der Polymer-Kieselsäure-Wechselwirkungen wird die Oberfläche von Kieselsäuren oftmals modifiziert und dabei durch Herabsetzung der Polarität der Oberfläche besser einarbeitbar gemacht. Durch die Verwendung von organofunktionellen Silanen in kieselsäuregefüllten Kautschukmischungen wird die Viskosität der Mischung herabgesetzt und die Dispersion gesteigert. Bestimmte bifunktionelle Silane, wie Bis[3-(Triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfan (TESPT) oder Vinyltriethoxysilan (VTEO) ermöglichen eine kovalente Verknüpfung von modifizierter Kieselsäure und Polymer. Dies äußert sich in höheren Zugfestigkeiten, höheren Spannungswerten, höheren Abriebwiderständen, niedrigeren Druckverformungsresten und niedrigeren Rollwiderständen [7, 10, 11]. Zudem resultiert aus der kovalenten Verknüpfung von Kieselsäure und Polymer eine geringere Wärmeentwicklung im Elastomer [7]. So führte der Einsatz von TESPT in der Vergangenheit zu einer deutlichen Verbesserung des Rollwiderstandes und des Nassrutschverhaltens von Reifenlaufflächen ohne dabei die Lebensdauer einzuschränken [10, 12]. Dieses Beispiel zeigt die Relevanz der Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Polymer und Füllstoff. Lediglich durch die Modifizierung der Kieselsäureoberfläche wird ein Produkt

erhalten, das eine höhere Sicherheit und einen geringeren Energieverbrauch gewährleistet.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, neuartige Hybridfüllstoffe für die Elastomertechnik zu synthetisieren und zu charakterisieren. Die Entwicklung solcher Hybridfüllstoffe dient vor allem dazu, die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff zu verbessern. Ausgehend von kommerziell verfügbaren Kieselsäuren ist dies anhand zweier verschiedener, voneinander unabhängiger Lösungsansätze untersucht worden.

Der erste Lösungsansatz befasst sich mit der Einführung kovalent aufgepfropfter Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen. Die eingeführten Peroxidgruppen sind in der Lage während der Vulkanisation mit dem Polymer zu reagieren und Kieselsäure und Polymer kovalent miteinander zu verknüpfen. Hierbei bietet die Peroxidfunktionalität eine Alternative zu bekannten Organosilanen wie beispielsweise TESPT oder VTEO. Gegenüber diesen werden aufgrund der hohen Reaktivität der aufgepfropften Peroxidgruppen veränderte physikalische Eigenschaften des Vulkanisats erwartet. Des Weiteren kann eine lokale Übervernetzung in unmittelbarer Umgebung der Kieselsäurepartikel stattfinden, wodurch ein gradueller Modulanstieg von niedrigen zu hohen Moduli zwischen Polymer und Füllstoff erreicht wird. Der graduelle Modulanstieg kann sich ähnlich wie bei Haftsystemen, die einen graduellen Modulanstieg zwischen Polymer und Festigkeitsträger aufweisen, positiv auf das Eigenschaftsbild auswirken.

Bifunktionelle Silane mit einer Peroxidfunktionalität sind kommerziell nicht verfügbar. Eine *in-situ* Silanisierung der Kieselsäure während des Mischprozesses ist nicht ratsam, da die zur Silanisierung notwendigen Temperaturen zur vorzeitigen Zersetzung der Peroxidgruppen führen können [13].

Das Aufbringen der Peroxidgruppen auf der Kieselsäuroberfläche erfolgt nach unterschiedlichen Lösungsansätzen. Eine Möglichkeit bietet das im Arbeitskreis BINNEWIES entwickelte Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung, bei dem die Kieselsäuroberfläche mittels Siliciumtetrachlorid aktiviert und anschließend mit einem Nucleophil umgesetzt wird [14-16]. Die Verwendung von Hydroperoxiden als Nucleophil führt zu einem siliciumorganischen Peroxid auf der Kieselsäuroberfläche [17]. Eine weitere Möglichkeit der Darstellung von kovalent aufgepfropften



Peroxidgruppen auf Kieselsäuren ist die Verwendung von bifunktionellen Organosilanen, bei denen nach erfolgter Silanisierung der Kieselsäure in einem Folgeschritt die Peroxidfunktionalität eingeführt werden kann.

Im Fokus stehen die Synthese und Charakterisierung der entsprechend modifizierten Kieselsäuren. Weiterhin soll in *Bound-Rubber*-Bestimmungen die Anbindung an modelhaft ausgewählte Polymere untersucht und in Probemischungen ihr Potential als Verstärkungsfüllstoff beurteilt werden.

Der zweite Lösungsansatz befasst sich mit der Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren. Ziel ist es, einen Hybridfüllstoff in Form von Kern-Mantel-Partikeln zu synthetisieren, deren Kern die Kieselsäure und die Ummantelung der Ruß bildet. Die Symbiose der beiden Füllstoffe soll im Hinblick auf vorteilhafte Eigenschaften für eine Anwendung in der Elastomertechnik untersucht werden.

Erste Untersuchungen zu dieser Aufgabenstellung wurden bereits in der Dissertation von MÜLLER [18] und in der dieser Arbeit vorangegangenen Diplomarbeit durchgeführt [19]. Grundlage für die dort durchgeführten Arbeiten waren Chlorsiloxan-Partikel (CSN-Partikel) die in einer Gasphasensynthese nach einem in der Arbeitsgruppe BINNEWIES entwickelten Verfahren hergestellt wurden. CSN-Partikel sind amorphe Partikel aus Silicium-, Sauerstoff- und Chloratomen, welche sich durch eine hohe Dichte oberflächennaher Chloratome auszeichnen. Diese Chloratome sind durch nucleophile Reagenzien substituierbar [14, 15]. Die durch Substitution erhaltenen organofunktionalisierten CSN-Partikel wurden als Ausgangsmaterial einer Pyrolyse unterzogen. Als Pyrolyseprodukt wurden carbonisierte Kieselsäuren gewonnen.

Da CSN-Partikel kommerziell nicht verfügbar sind, gilt es das entwickelte Verfahren auf handelsübliche Kieselsäuren zu übertragen. Hierzu wird die Kieselsäureoberfläche mittels Siliciumtetrachlorid aktiviert und in einem Folgeschritt mit einem Nucleophil substituiert. Im Vergleich zu den organofunktionalisierten CSN-Partikeln ist hier der deutlich geringere Funktionalisierungsgrad problematisch.

Aufgabe ist es, durch Anpassung des Herstellungsprozesses bzw. Einstellung der Syntheseparameter, eine carbonisierte Kieselsäure ausgehend von kommerziell verfügbaren Edukten bereitzustellen und den niedrigen Funktionalisierungsgrad zu kompensieren.

Während im ersten Lösungsansatz durch die aufgepfropften Peroxidfunktionalitäten polymeraktive Gruppen auf der Füllstoffoberfläche immobilisiert werden, bedient sich der zweite Lösungsansatz der Kombination zweier Füllstoffklassen. Hier steht die Synthese des Füllstoffs im Fokus der Untersuchungen. Das Potential carbonisierter Kieselsäuren als Verstärkungsfüllstoff wird anhand von Probemischungen in modelhaft ausgewählten Polymeren beurteilt.

Beide Lösungsansätze bieten Alternativen zu konventionellen Füllstoffen. Durch die jeweilige Modifizierung der Füllstoffoberfläche soll eine Optimierung der Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Polymer und Füllstoff erzielt werden. Dies geschieht bei peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren durch Reaktion der Peroxidgruppen mit der umgebenden Polymermatrix. Demgegenüber sollen die carbonisierten Kieselsäuren in Analogie zu unbehandelten Kieselsäuren ein sehr stabiles Füllstoffnetzwerk ausbilden und gleichzeitig wie Ruße eine gute Kompatibilität zum Polymer aufweisen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Elastomere

#### 2.1.1 Einführung und Historie

Die Bezeichnung Kautschuk (von „caa-o-chu“ = tränender Baum) wurde ursprünglich für das elastische Material verwendet, das sich aus dem Saft bestimmter Pflanzenarten gewinnen lässt. Dieser Begriff wurde erweitert auf eine Vielzahl, sowohl natürlich als auch synthetisch hergestellter, makromolekularer Verbindungen. Hierbei werden unter einem Kautschuk vernetzbare, meist amorphe Polymere mit viskoelastischen Eigenschaften verstanden, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur liegt. Kautschuk zeigt bei erhöhten Temperaturen oder unter Einfluss deformierender Kräfte ein zunehmend viskoses Fließverhalten. Hierdurch ist eine formgebende Verarbeitung möglich [7, 20].

Der Grundstein für die Kautschukindustrie wurde von CHARLES DE LA CONDAMINE im Jahr 1736 gelegt, als dieser eine Kautschukprobe an die Pariser Akademie der Wissenschaften schickte. In dem beiliegenden Brief beschrieb er die Gewinnung des neuen Materials und aus diesem hergestellte Gegenstände. Hierauf folgten weitere Berichte und erste Experimente mit dem neuen Werkstoff, der durch seine elastischen und wasserabweisenden Eigenschaften ein breites Interesse geweckt hatte. Großtechnischen Anwendungen standen neben der schwierigen Verarbeitung vor allem die Klebrigkeit, das Erweichen bei Wärme, das Versteifen in der Kälte sowie die schnelle Alterung im Wege.

Eine Revolution erlebte die Kautschukindustrie 1839 durch die Entwicklung der Heißvulkanisation von CHARLES GOODYEAR und deren Weiterentwicklung durch THOMAS HANCOCK 1843. Durch die weitmaschige Vernetzung der Kautschukketten während der Vulkanisation konnten die durch das viskose Verhalten verursachten negativen Eigenschaften des Kautschuks deutlich reduziert werden. Erhalten wurde eine neue Werkstoffklasse - die Elastomere.

Elastomere sind weitmaschig vernetzte, hochpolymere Werkstoffe, die oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur ein gummielastisches Verhalten aufweisen. Aufgrund der Vernetzungsstellen, die während der Vulkanisation zwischen den einzelnen

Makromolekülen gebildet werden, können Elastomere nicht viskos fließen. Ihr gummielastisches Verhalten verlieren sie erst am thermischen Zersetzungspunkt.

Der Entdeckung der Vulkanisation folgten schnell weitere Forschungsergebnisse und neue Produkte, wie z. B. der erste Vollgummireifen und der erste Luftreifen im Jahr 1845. Dies hatte zur Folge, dass die steigende Nachfrage an Kautschuk aus den natürlichen Ressourcen nicht mehr gedeckt werden konnte. Somit wurde zu Beginn des 20. Jahrhunderts mit der Plantagenbewirtschaftung zur Kautschukgewinnung begonnen. Zeitgleich wurde die synthetische Herstellung von Kautschuk angestrebt und 1911 mit der Herstellung von Poly-2,3-dimethylbutadien durch die Fa. Bayer in technischem Maßstab realisiert. In den folgenden Jahren entstand eine Vielzahl weiterer Synthesekautschuke [7, 9].

### 2.1.2 Polymere Werkstoffklassen

Elastomere bilden eine weitere Werkstoffklasse neben den bekannten klassischen Werkstoffen Metall, Holz, Glas, Keramik, Kunststoffe und Beton. Von diesen heben sie sich durch ihr einzigartiges gummielastisches Verhalten ab und bieten ein ideales Material für dynamisch beanspruchte Produkte. Gleichzeitig können sie dabei als Dichtungsmaterial, zur Schwingungsdämpfung aber auch zur Kraftübertragung dienen [21].

Ein wesentlicher Unterschied zu den klassischen Werkstoffen liegt in dem niedrigen E-Modul von Elastomeren, der als Materialkennwert das Spannungs-Dehnungsverhalten eines Werkstoffs beschreibt. Dieser ist vom Betrag um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als beispielsweise bei Metallen oder Gläsern. Tabelle 2.1 zeigt exemplarisch die E-Moduli verschiedener Werkstoffe.

**Tabelle 2.1:** Vergleich der E-Moduli und maximalen Dehnungen verschiedener Werkstoffe [20]

Werkstoff	Beispiel	E-Modul / MPa	Maximale Dehnung / %
Stahl	-	$2 \cdot 10^5$	0,1
Glas	Glasfaser	$6 \cdot 10^4$	5
Faser	Nylon 66	$4 \cdot 10^3$	20
Thermoplast	ABS	$2 \cdot 10^3$	3
Elastomer	SBR, rußverstärkt	4	500

Neben dem niedrigen E-Modul zeichnen sich Elastomere durch ihre große Dehnbarkeit aus. Die Dehnungen können bei entsprechend hoher Belastung ein Vielfaches der Ausgangslänge betragen.

Verglichen mit anderen Werkstoffen ist die Ursache für das elastische Verhalten von Elastomeren in einem anderen Mechanismus der Energiespeicherung begründet.

Es wird zwischen zwei Formen von Elastizität unterschieden, der Energie- und der Entropieelastizität. Energieelastisches Verhalten liegt bei Materialien vor, bei denen die Lage der Atome oder Moleküle im Raum exakt definiert ist. Bei der Belastung eines solchen Materials wird eine Änderung der Atomabstände und Bindungswinkel erzwungen, wobei die innere Energie um den Betrag der für die Deformation aufgewendeten Arbeit zunimmt. Bei Entlastung wird die als potentielle Energie gespeicherte Deformationsarbeit zurückgewonnen und die Atomabstände und Bindungswinkel relaxieren in ihren Ausgangszustand. Ist dies nicht der Fall und die Lage der Atome zueinander wird dauerhaft verändert, wird das Material als plastisch bezeichnet. Die Energieelastizität ist auf kleine Deformationen mit geringen Dehnungen bei hohen E-Moduli begrenzt. Ideal energieelastisches Verhalten kann mit Hilfe des HOOKSCHEN Gesetzes beschrieben werden. Glas oder Stahl sind Beispiele für energieelastische Materialien.

Die Elastizität von Elastomeren beruht bei üblicher Anwendungstemperatur, das heißt oberhalb der Glasübergangstemperatur, auf der Entropieelastizität. Unterhalb der Glasübergangstemperatur sind Elastomere energieelastisch. Elastomere bestehen aus langen miteinander verhakten und verknäuelten Makromolekülen, bei denen die einzelnen Kettensegmente bereits bei Raumtemperatur intramolekulare Bewegungen (MIKRO-BROWNSCHE Bewegungen) ausführen können. Infolgedessen durchlaufen die Kettensegmente permanent Konformationsänderungen, wobei nach außen eine Gleichgewichtslage vorliegt. Ohne äußere Krafteinwirkung befinden sich die Makromoleküle in einem statistisch ungeordneten Zustand maximaler Entropie. Durch Ausübung einer Zugkraft auf das Elastomer findet eine Streckung und somit eine Orientierung der Kettensegmente statt. Die Vernetzung der Makromoleküle verhindert dabei, dass die Makromoleküle aneinander abgleiten. Die Orientierung der Makromoleküle zerstört die statistisch ungeordnete Gleichgewichtslage und die Entropie nimmt ab. Wird das Elastomer entlastet, kehren die Makromoleküle in ihren

verknäuelten, statistisch ungeordneten Gleichgewichtszustand zurück. Triebkraft ist dabei die Entropiezunahme [7, 22].

Das Verhalten von Elastomeren ist nicht ideal entropieelastisch. Bei der Belastung von Elastomeren tritt immer ein gewisser Anteil plastischer Verformung auf. Ursache hierfür ist der Bruch von Vernetzungsstellen, wodurch die Makromoleküle zumindest teilweise aneinander abgleiten. Dieser Vorgang wird als viskoses Fließen und Elastomere infolge dessen als viskoelastisch bezeichnet.

Neben Elastomeren existieren weitere polymere Werkstoffklassen: die Thermoplaste, Duroplaste und thermoplastische Elastomere. Die Klassifizierung polymerer Werkstoffe erfolgt anhand ihres Temperaturverhaltens bzw. ihres mechanischen Verhaltens bei Gebrauchstemperatur (Tabelle 2.2).

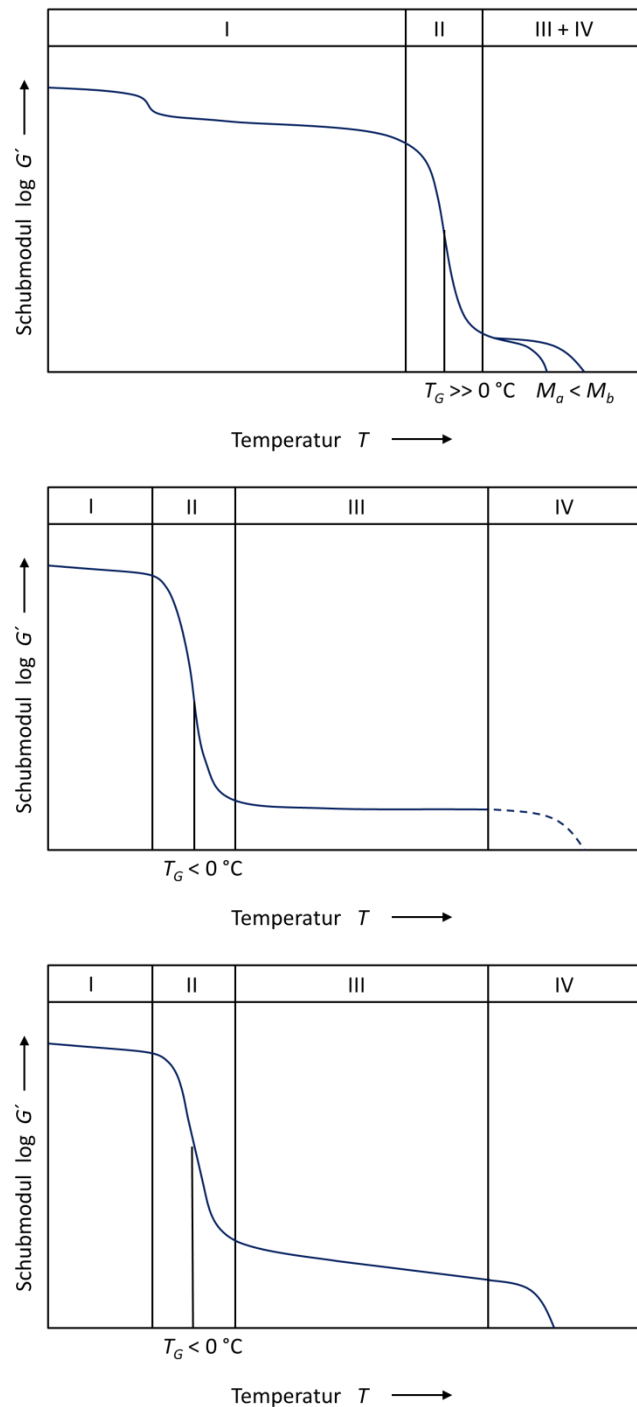
**Tabelle 2.2:** Klassifizierung polymerer Werkstoffe anhand ihrer Glasübergangstemperatur  $T_G$ , Elastizität und Vernetzung [23]

Elastomere	thermoplastische Elastomere	Thermoplaste	Duroplaste
$T_G < 0\text{ °C}$	$T_G < 0\text{ °C}$	$T_G \gg 0\text{ °C}$	kein $T_G$
entropieelastisch	vorwiegend entropieelastisch	vorwiegend energieelastisch	energieelastisch
weitmaschig chemisch vernetzt	meist physikalisch vernetzt	unvernetzt	engmaschig chemisch vernetzt

Das mechanische Verhalten polymerer Werkstoffe lässt sich durch Auftragung des Schubmoduls  $G'$  als Funktion der Temperatur in vier Bereiche gliedern (Abbildung 2.1). Der erste dieser Bereiche ist der energieelastische Bereich (I). Durch die niedrigen Temperaturen finden hier keine Mikro-BROWN'schen Bewegungen statt. Der polymere Werkstoff ist glasartig eingefroren. Auf den energieelastischen Bereich folgt ein Übergangsbereich (II). In diesem nimmt die Beweglichkeit der Kettensegmente mit steigender Temperatur zu. Der Schubmodul hat in diesem Bereich eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und nimmt stark ab. Der Wendepunkt ist hierbei definiert als Glasübergangstemperatur  $T_G$ . Im entropieelastischen Bereich (III) weist der Schubmodul niedrige Werte auf. Die Beweglichkeit der Kettensegmente nimmt mit steigender Temperatur stark zu und geht bei nicht chemisch vernetzten Werkstoffen in viskoses Fließen über. Der letzte Bereich ist der Zersetzungs- oder Fließbereich (IV).

Aufgrund der hohen Temperaturen kommt es letztendlich zum Abbau von Vernetzungsstellen und Makromolekülen - der polymere Werkstoff zersetzt sich.

In Abbildung 2.1 sind die vier beschriebenen Bereiche für Thermoplaste, Elastomere und thermoplastische Elastomere schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Schubmodul  $G'$  für amorphe Thermoplaste (oben), Elastomere (mitte) und thermoplastischer Elastomere (unten) [23]

Thermoplaste sind nicht vernetzte lineare oder verzweigte Polymere, welche in homogen amorphe und teilkristalline Typen unterteilt werden. Die Glasübergangstemperatur von amorphen Thermoplasten liegt deutlich über dem Gebrauchstemperaturbereich, der sich im energieelastischen Bereich erstreckt. Beim Erhitzen von amorphen Thermoplasten über die Glasübergangstemperatur hinaus, erweichen diese und werden viskos. Diese Eigenschaft wird für ihre Verarbeitung ausgenutzt. Teilkristalline Thermoplaste haben harte Kristallite mit hoher Dichte in einer amorphen Matrix mit geringer Dichte. Gegenüber amorphen Thermoplasten ist ihre Duktilität höher. Ihr Gebrauchstemperaturbereich liegt zwischen dem Glasübergangspunkt und dem Schmelzbereich der Kristallite. Die Kristallite erhalten auch oberhalb des Glasübergangspunktes die Festigkeit, während die amorphen Bereiche dem Werkstoff eine gewisse Flexibilität und Zähigkeit verleihen. Steigt die Temperatur über den Schmelzbereich der Kristallite, erweicht der Werkstoff und wird viskos.

Duroplaste sind chemisch engmaschig vernetzte Polymere. Ihr Gebrauchstemperaturbereich liegt im energieelastischen Bereich. Bei Temperaturerhöhung treten bei ihnen, bis zum Zersetzungspunkt im Übergangsbereich, keine sprunghaften Eigenschaftsänderungen auf [24].

Elastomere zeigen unterhalb der Glasübergangstemperatur energieelastisches Verhalten. Im Übergangsbereich nimmt ihr Schubmodul schon bei geringer Temperaturerhöhung deutlich ab und die Dehnbarkeit steigt sprunghaft an. Der Gebrauchstemperaturbereich von Elastomeren liegt über der Glasübergangstemperatur im entropieelastischen Bereich. Sie weisen bei hohen Temperaturen aufgrund ihrer Vernetzungsstellen keine Erweichung und nahezu kein viskoses Fließen auf. Stattdessen kommt es direkt zur Spaltung von Vernetzungsstellen und Kettensegmenten.

Thermoplastische Elastomere vereinen die Gebrauchseigenschaften von Elastomeren und die Verarbeitungseigenschaften von Thermoplasten in einem Werkstoff. Sie bestehen aus einer miteinander unverträglichen Kombination von weichen, dehnbaren Segmenten und harten, kristallisierbaren Segmenten. Eine solche Struktur ist durch Herstellung von *Blends* aus Elastomeren und Thermoplasten mit sehr fein verteilten Domänen oder durch Block-Copolymere realisierbar. Trotz der fehlenden chemischen Vernetzung haben thermoplastische Elastomere aufgrund ihrer besonderen Struktur



viskoelastische Eigenschaften. Sie weisen einen den Elastomeren nahezu identischen Kurvenverlauf des Schubmoduls bis zum Schmelzbereich der vernetzend wirkenden Kristallite auf. Nach dem Aufschmelzen der Kristallite verhalten sie sich annähernd wie Thermoplaste. Im Gegensatz zu Elastomeren sind thermoplastische Elastomere weniger thermisch und dynamisch belastbar [9, 25].

### 2.1.3 Kompositwerkstoffe

Der Begriff Komposit bezeichnet Kombinationen von mindestens zwei Stoffen, die im Verbund andere Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen aufweisen als die einzelnen Komponenten. Anders als bei Legierungen behalten die einzelnen Komponenten im Komposit ihre ursprüngliche amorphe oder kristalline Struktur. Die Eigenschaften eines Kompositwerkstoffs ergeben sich aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten, ihrer Geometrie und Anordnung zueinander und aus den Wechselwirkungen an ihren Grenzflächen.

Somit gehören auch Elastomere zur Gruppe der Kompositwerkstoffe. Bei Elastomeren werden die Basiseigenschaften durch die Wahl des Kautschuks bestimmt. Allerdings genügen die nur durch Vernetzung des Kautschuks erzielten Wertenniveaus nicht dem geforderten breiten Eigenschaftsspektrum moderner Elastomere. Dieses kann erst unter Verwendung einer großen Palette von Zuschlagsstoffen, wie beispielsweise Vernetzer, Beschleuniger, Aktivatoren, Verzögerer, Füllstoffe, Weichmacher, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel erreicht werden.

Die Schwierigkeit bei der Mischungsherstellung besteht darin, aus der Fülle verschiedener Komponenten diejenigen auszuwählen und im richtigen Verhältnis einzusetzen, welche am Ende die an das Produkt gestellten Anforderungen gewährleisten. Hierbei kann bereits das Austauschen oder Modifizieren einer Komponente zu erheblichen Eigenschaftsveränderungen führen.

Durch gezielte Modifizierung der Oberfläche von Füllstoffen können die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen Polymer und Füllstoff optimiert werden. Bei ausreichend hohen Füllgraden führt dies zu veränderten mechanischen und dynamischen Eigenschaften und eröffnet einen Weg zu neuen leistungsfähigeren Werkstoffen.

## 2.2 Füllstoffe

### 2.2.1 Einführung und Historie

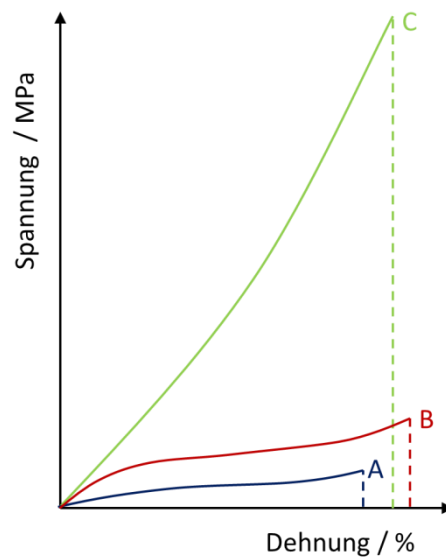
In den ersten Jahren der Kautschukindustrie limitierten negative Eigenschaften des Kautschuks dessen Einsatzgebiete. Eine dieser negativen Eigenschaften war seine Klebrigkeit. Um sie zu verringern wurden bereits seit Mitte des 19. Jahrhunderts Mineralstoffe, wie Kaoline, Talk oder Kreide zum Kautschuk gegeben. Aufgrund der zunehmenden Nachfrage an Kautschukprodukten wurden Mineralstoffe später auch zur Kostensenkung als Streckmittel eingesetzt.

Die bis zu diesem Zeitpunkt problematische Einarbeitung der Füllstoffe wandelte sich mit der Entwicklung erster Knetmaschinen (1820, T. HANCOCK) und Walzwerke (1836, E. M. CHAFFEE). Ein großtechnischer Einsatz von Füllstoffen wurde möglich.

In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde die verstärkende Wirkung von Zinkoxid entdeckt. Ebenso wurde 1868 erstmals eine verstärkende Wirkung von Rußen auf Kautschuk in einem Patent beschrieben [7].

Die verstärkende Wirkung von Füllstoffen auf Kautschukmischungen und Vulkanisate ist definiert als Zunahme von Steifigkeit, Modul, Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Weiterreißwiderstand, Ermüdungswiderstand und Abriebwiderstand bzw. allgemein als Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Eine praktikablere Definition der Verstärkung ist die Erhöhung der Betriebslebensdauer eines Elastomerprodukts [26].

Füllstoffe werden anhand ihrer Wechselwirkung mit dem Kautschuk in zwei Kategorien eingeteilt - aktive und inaktive Füllstoffe. Inaktive Füllstoffe führen zu einer Verdünnung der Kautschukmischung. Bei ihnen liegen geringe Kautschuk-Füllstoff- und schwache interpartikuläre Wechselwirkungen vor. Obwohl sie nicht verstärkend wirken, kann ihr Einsatz Vorteile, wie beispielsweise eine bessere Verarbeitbarkeit, bringen. Bei aktiven Füllstoffen beruht die verstärkende Wirkung auf der Bildung von Füllstoff-Füllstoff- und/oder Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen. In Abbildung 2.2 ist die verstärkende Wirkung sowohl durch einen inaktiven als auch durch einen aktiven Füllstoff schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der verstärkenden Wirkung von Füllstoffen anhand eines Spannungs-Dehnungs-Diagramms für: (A) ungefülltes Elastomer, (B) Elastomer mit inaktivem Ruß und (C) Elastomer mit aktivem Ruß [9]

Neben der chemischen Zusammensetzung eines Füllstoffs spielt auch die Morphologie der Füllstoffpartikel eine zentrale Rolle für seine Aktivität. Diese nimmt zumeist mit zunehmender Partikelgröße des Füllstoffs ab.

Der Stellenwert von Füllstoffen hat sich somit vom billigen Streckmittel zum High-Tech Produkt mit genau spezifizierten physikalischen und chemischen Eigenschaften gewandelt. Hierbei wurde Zinkoxid schnell als wichtigster Füllstoff von Industrierußen abgelöst. Allein durch die Zugabe von Ruß konnte die Laufleistung ungefüllter Reifenlauf Flächen aus Naturkautschuk (NR) von 2000 km auf über 50000 km erhöht werden [9].

Industrieruße zeigen hervorragende verstärkende Effekte in Elastomeren. Dennoch wurde während des zweiten Weltkrieges großer Aufwand betrieben, Industrieruße durch helle synthetische Füllstoffe zu ersetzen. Anlass war die Rohstoffknappheit für die Herstellung von Industrierußen. 1939 gelang die Darstellung von gefälltem Calciumsilikat, das ebenfalls verstärkende Eigenschaften aufwies. Hierauf folgte die Entwicklung weiterer verstärkender heller Füllstoffe [7].

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Füllstoffe mit verschiedensten Eigenschaften entwickelt. Dies sind allen voran Ruße und gefällte bzw.

pyrogene Kieselsäuren, aber auch Schichtsilikate, Layered Double Hydroxides (LDH), Carbon Nanotubes (CNT), Graphene, mikrokristalline Zellulose, uvm. [27, 28].

### 2.2.2 Ruße

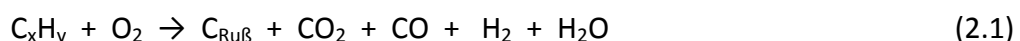
Industrieruße sind die mengenmäßig größte industriell hergestellte Füllstoffklasse. Im Gegensatz zu den als Nebenprodukt bei unvollständigen Verbrennungen gebildeten Kaminrußen bilden Industrieruße eine Rohstoffklasse mit genau definierten Zusammensetzungen sowie chemischen und physikalischen Eigenschaften. Im Folgenden werden Industrieruße kurz als Ruße bezeichnet.

Die Herstellung von Rußen erfolgt durch eine kontrollierte thermische oder thermisch oxidative Zersetzung von Kohlenwasserstoffen. Eine Übersicht über die Herstellungsverfahren und Rohstoffe liefert Tabelle 2.3.

**Tabelle 2.3:** Verfahren zur Herstellung von Industrierußen [7, 9, 29]

chemischer Prozess	Herstellungsverfahren	Rohstoffe	Primärpartikelgröße / nm
thermisch oxidative Spaltung	Furnace-Verfahren	aromatische Öle aus Erdöl oder Steinkohlenteer	10 - 80
	Flammruß-Verfahren	aromatische Öle aus Erdöl oder Steinkohlenteer	60 - 200
	Channel-Verfahren	Erdgas	10 - 30
	Gasruß-Verfahren	Erdgas	10 - 30
thermische Spaltung	Thermalruß- Verfahren	Erdgas	250 - 500
	Acetylenruß- Verfahren	Acetylen	30 - 45

Die thermisch oxidative Rußbildung lässt sich durch die allgemeine Reaktionsgleichung:



beschreiben. Die rein thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen zu Rußen kann ebenfalls in einer allgemeinen Reaktionsgleichung formuliert werden:



Durch die verschiedenen Herstellungsverfahren können Rußtypen mit zum Teil beträchtlichen Unterschieden in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften erhalten werden.

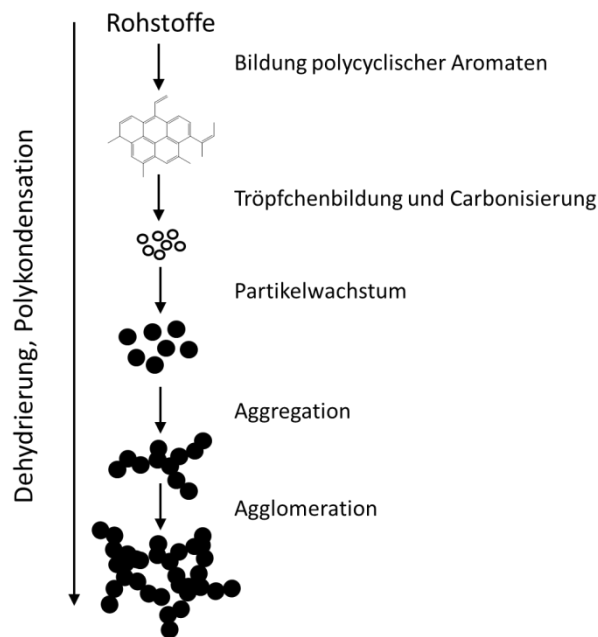
Gegenwärtig werden 95 % der weltweit produzierten Ruße nach dem kontinuierlich arbeitenden Furnaceruß-Verfahren hergestellt. Dieses zeichnet sich vor allem durch seine Wirtschaftlichkeit aus. Ausbeuten von 20 bis 70 % sind realisierbar. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit durch Wahl der Prozessparameter (Luft/Rohstoff-Verhältnis, Temperatur, Verweilzeit, Druck, Zugabe von Metallsalzen, etc.) die Primärpartikelgröße und die Größenverteilung, das Aggregationsverhalten und die spezifische Oberfläche gezielt einstellen zu können.

Aufgrund der besonderen Stellung des Furnaceruß-Verfahrens sollen dessen Prozessschritte im Folgenden kurz erläutert werden.

Der Reaktor besteht aus vier aneinandergereihten Zonen. In der Verbrennungszone wird ein Erdgas/Luft-Gemisch verbrannt, um die benötigte Energie für die Rußbildung zu erzeugen. In den heißen Gasstrom wird in der Mischzone der Rohstoff eingespritzt. Das heiße Gasgemisch gelangt von hier in die Reaktionszone, in der das Ausgangsmaterial pyrolysiert wird. In der Quenchzone werden die gebildeten Rußpartikel und das Reaktorgas schlagartig abgekühlt. Durch Verschieben der Quenchzone lässt sich die Reaktion in beliebigen Stadien der Rußbildung stoppen und so verschiedene Produkte herstellen [7, 9, 29].

Der Bildungsmechanismus von Rußen ist nicht vollständig aufgeklärt. Im Wesentlichen kann jedoch zwischen drei Phasen differenziert werden. Als erstes werden aus dem Ausgangsmaterial  $C_2$  bis  $C_4$  Radikale gebildet, die dann zu höhermolekularen polycyclischen Aromaten mit einer graphitähnlichen Struktur, jedoch wesentlich geringerer Flächenausbreitung, rekombinieren. Sie bilden den Kern der späteren Rußpartikel. Hierbei werden verschiedene Bildungstheorien in der Literatur diskutiert. Zum einen wird eine Kondensation gasförmiger Kohlenwasserstoffe zu kleinen Tröpfchen und deren Carbonisierung durch Dehydrierungen und Aromatisierungen als Mechanismus vorgeschlagen. Eine andere Theorie beschreibt sowohl radikalische als auch ionische Wachstumsmechanismen an Rußkeimen [30, 31, 32]. Die Rußkernpartikel wachsen durch Anlagerung weiterer höhermolekularer Kohlenwasserstoffe oder durch Zusammenschluss mit anderen Rußkernpartikeln.

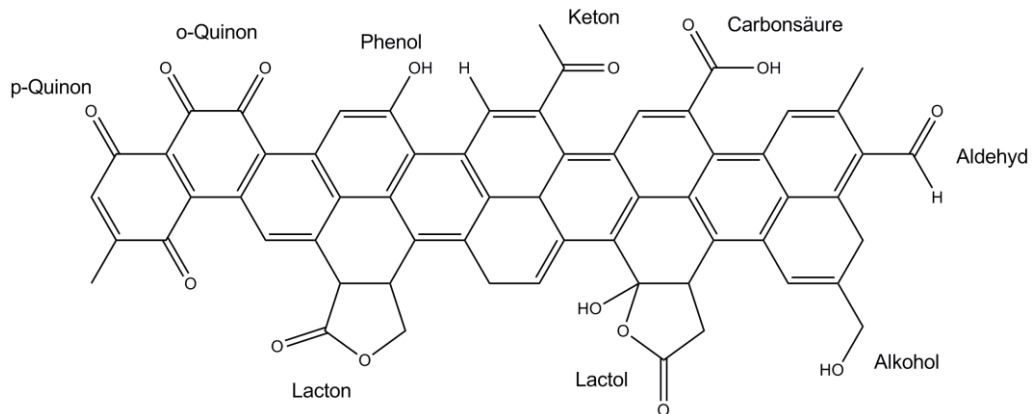
Durch fortschreitende Dehydrierungen und Polykondensationen entstehen letztendlich Primärpartikel. Im zweiten Schritt schließen sich die Primärpartikel zu fest verwachsenen Aggregaten (Primärstruktur) zusammen. Kleine Primärpartikel haben eine größere Kontaktfläche, was zu einer Erhöhung der Aggregation führt. Aufgrund von VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Aggregaten verbinden sich diese in einem dritten Schritt reversibel zu Agglomeraten (Sekundärstruktur). Während des Einmischens in einen Kautschuk können Agglomerate durch die auftretenden Scherkräfte wieder zu kleineren Aggregaten abgebaut werden. Ein Abbau der Aggregate zu Primärpartikeln ist hingegen nicht möglich [7, 9]. In Abbildung 2.3 ist der Bildungsmechanismus von Ruß schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Bildungsmechanismus von Rußagglomeraten [9]

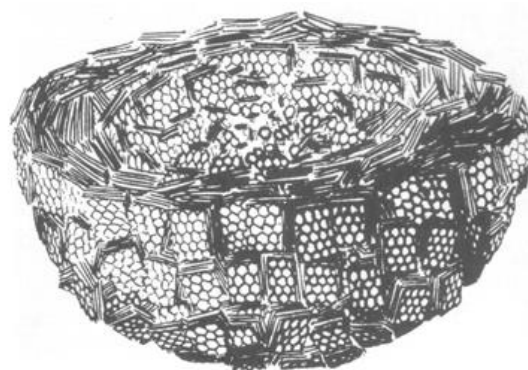
Neben Kohlenstoff besteht die elementare Zusammensetzung der Ruße aus Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Die exakte Zusammensetzung wird dabei durch das Herstellungsverfahren, die Prozessparameter und die verwendeten Rohstoffe bestimmt. Die Fremdelemente sind überwiegend auf der Oberfläche der Rußpartikel und dort insbesondere an den Kanten der Graphitkristallite in Form von funktionellen Gruppen lokalisiert. Von den Fremdelementen ist vor allem Sauerstoff mit seinen funktionellen Gruppen für das Eigenschaftsbild des Rußes mitverantwortlich.

Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf Rußoberflächen.



**Abbildung 2.4:** Potentielle sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf Rußen [33]

Die Anordnung der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche ist durch die Mikrostruktur der Rußpartikel zu erklären. Die Primärpartikel bestehen sowohl aus amorphem Kohlenstoff als auch aus graphitähnlichen Mikrokristalliten, die ihrerseits aus drei oder mehr parallel angeordneten Graphenschichten aufgebaut sind. Dabei ist aufgrund von Defekten in der Kristallstruktur der Schichtabstand in den Mikrokristalliten größer als in Graphit. Der Kern der Primärpartikel ist ungeordnet und weist einen hohen amorphen Anteil auf. Auf ihm sind die Mikrokristallite parallel zur Oberfläche in einer turbostatischen Struktur aufgewachsen (Abbildung 2.5). Der kristalline Anteil nimmt somit radial zu. Die Kanten der Mikrokristallite sind hierbei als Defektstellen zu betrachten, deren freie Valenzen durch funktionelle Gruppen oder Fremdatome abgesättigt werden.



**Abbildung 2.5:** Querschnitt eines polykristallinen Rußpartikels [9]

Durch diverse Verfahren der Nachbehandlung können nachträglich Fremdatome von der Rußoberfläche entfernt oder auch eingeführt werden.

Bereits bei Temperaturen ab 200 °C wird im Vakuum oder unter Schutzgasatmosphäre Kohlenstoffdioxid und Wasser abgespalten und somit der Sauerstoffanteil auf der Rußoberfläche reduziert. Bei höheren Temperaturen werden hingegen hauptsächlich Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff freigesetzt. Des Weiteren können Ruße durch Tempern ab ca. 1500 °C unter Sauerstoffausschluss graphitisiert werden. Hierbei wird der Anteil der idealen hexagonalen Struktur erhöht und Defekte im Kristallgitter reduziert. Infolge der thermischen Nachbehandlung kann es zu einer beträchtlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche kommen. Mit der Graphitisierung von Rußen nimmt ihre Aktivität, also die Fähigkeit, Wechselwirkungen mit dem Polymer einzugehen, ab.

Im Gegensatz zur sauerstofffreien thermischen Nachbehandlung wird durch eine oxidative Nachbehandlung der Sauerstoffanteil auf der Rußoberfläche erhöht. Dies geschieht durch die Bildung zusätzlicher sauerstoffhaltiger Funktionalitäten, wodurch die Aktivität des Rußes gesteigert wird. Die oxidative Nachbehandlung von Rußen kann bei erhöhten Temperaturen unter Luft, mit Hilfe von Salpetersäure oder durch Einwirkung von Ozon erfolgen. Hierbei kann der Sauerstoffanteil auf bis zu 15 % erhöht werden [7, 34].

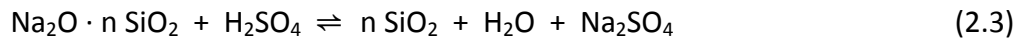
### 2.2.3 Kieselsäuren

Nach den Industrierußen bilden Kieselsäuren die zweite große Füllstoffklasse für Elastomere. Kieselsäuregefüllte Elastomere haben in den letzten Jahrzehnten stark an Bedeutung gewonnen und erfahren seitdem stetig wachsende Absatzzahlen.

Kieselsäuren sind amorphe, feindisperse Siliciumdioxide der allgemeinen Formel  $(\text{SiO}_2)_m \cdot n \text{H}_2\text{O}$ . Die Herstellung von Kieselsäuren kann nach verschiedenen Prozessen sowohl nasschemisch, als auch thermisch erfolgen. Die hierbei erhaltenen Produkte unterscheiden sich zum Teil stark in ihren Eigenschaften.

Gefällte Kieselsäuren werden aus konzentrierten Alkalisilikatlösungen durch Zugabe einer Säure gewonnen.





Hierbei kommt es zunächst zur Bildung von Oligomeren der Orthokieselsäure, die im Folgenden zu Primärpartikeln kondensieren und dann Aggregate bilden. Als Nebenprodukt fällt das Alkalisalz der eingesetzten Säure an. Dieses wird ausgewaschen und die gefällte Kieselsäure im Anschluss getrocknet. Die Reaktion lässt sich über verschiedene Parameter wie Konzentration, Reaktionsdauer, Temperatur und pH-Wert steuern. Der anschließende Trockenprozess kann ebenfalls einen großen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben [34, 35].

Pyrogene Kieselsäuren werden großtechnisch in einer Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid hergestellt. Hierzu wird Siliciumtetrachlorid verdampft, mit trockener Luft und Wasserstoff vermischt und bei Temperaturen von 1000 - 2500 °C in einer Knallgasflamme umgesetzt.



Intermediär wird hierbei Wasser gebildet, das unmittelbar mit dem Siliciumtetrachlorid zu Orthokieselsäure bzw. Metokieselsäuren reagiert. Als Nebenprodukt wird Chlorwasserstoff gebildet. Die Molekülverbindungen kondensieren in der Knallgasflamme augenblicklich zu Primärpartikeln, die ihrerseits zu Aggregaten verschmelzen. Beim Abkühlen agglomerieren die Aggregate. Während die durch VAN-DEER-WAALS-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehaltenen Agglomerate wieder durch ausreichenden Energieeintrag getrennt werden können, sind die Primärpartikel in den Aggregaten irreversibel miteinander verbunden [34].

Die Produkteigenschaften sind bei beiden Verfahren innerhalb bestimmter Grenzen durch Anpassung der Prozessparameter variabel. Trotzdem unterscheiden sich pyrogene und gefällte Kieselsäuren in ihren Eigenschaften voneinander. Einige charakteristische Eigenschaften synthetischer Kieselsäuren sind in Tabelle 2.4 dargestellt.

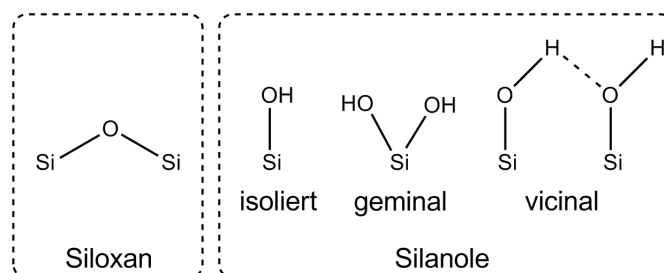
**Tabelle 2.4:** Eigenschaften synthetischer Kieselsäuren [36]

Eigenschaft	gefällte Kieselsäuren	pyrogene Kieselsäuren
BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	30-800	50-400
Silanolgruppendichte / $\text{SiOH} \cdot \text{nm}^{-1}$	5-6	2,5-3,5
Primärpartikelgröße / nm	5-100	7-50
Aggregatgröße / $\mu\text{m}$	1-40	< 1
Agglomeratgröße / $\mu\text{m}$	3-100	1-100
pH-Wert	5-9	3,5-4,5
Feuchte 105 °C, 2 h / %	3-7	< 2,5
Glühverlust / %	3-7	1-3

Besonders auffällig ist die engere Größenverteilung der Primärpartikel, als auch der Aggregate pyrogener Kieselsäuren. Ursache sind die sehr gleichmäßigen Bildungsbedingungen, die bei pyrogenen Kieselsäuren enge Größenverteilungen und einheitliche Morphologien bedingen. Pyrogene Kieselsäuren bestehen aus sphärischen Primärpartikeln, die kettenförmige Aggregate bilden. Die Primärpartikel gefällter Kieselsäuren sind auch sphärisch, lagern sich jedoch in wesentlich größeren Aggregaten zusammen. Hierdurch weisen sie teilweise eine Porenstruktur auf.

Die Eigenschaften von Kieselsäuren werden maßgeblich durch ihre polare, acide Oberfläche bestimmt. Verursacht wird dieses Verhalten durch Silanolgruppen. Diese befinden sich zusätzlich zu den Siloxangruppen auf der Kieselsäureoberfläche und können dort in verschiedenen Konfigurationen auftreten (Abbildung 2.6). Während Siloxangruppen hydrophob sind, weisen die polaren Silanolgruppen ein hydrophiles Verhalten auf.

Im Gegensatz zu Fällungskieselsäuren liegen auf pyrogenen Kieselsäuren wegen der geringeren Silanolgruppendichte vornehmlich isolierte Silanolgruppen vor.

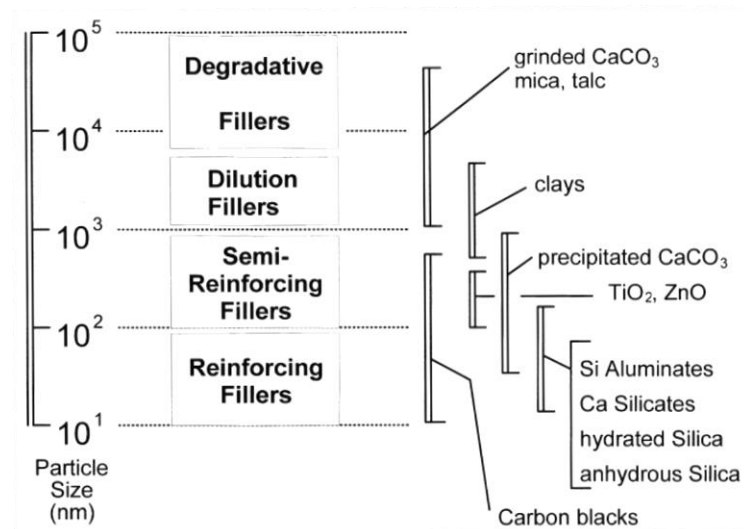
**Abbildung 2.6:** Funktionelle Gruppen auf Kieselsäuren und deren verschiedenen Konfigurationen [37]

Aufgrund der Silanolgruppen treten starke Wechselwirkungen zwischen den Kieselsäurepartikeln auf, wodurch in Elastomeren ein stabiles Füllstoff-Netzwerk ausgebildet wird. Andererseits bringt die chemische Oberflächenbeschaffenheit von Kieselsäuren verschiedene Probleme für die Anwendung in Elastomeren mit sich. So können Wechselwirkungen mit basischen Mischungsbestandteilen wie Beschleunigern oder Aminen stattfinden. Außerdem erschweren die starken interpartikulären Wechselwirkungen die Dispersion des Füllstoffs und erhöhen die Viskosität der Rohmischung [7].

Um die genannten Probleme zu minimieren, kann die Oberfläche von Kieselsäuren auf verschiedene Arten mit organischen Verbindungen modifiziert werden. Von besonderem Interesse ist hierbei die Verwendung von Organosilanen, die neben der Hydrophobierung der Oberfläche auch dazu dienen können, über kautschukaktive Gruppen kovalente Bindungen zwischen Polymer und Füllstoff zu knüpfen. In Kapitel 2.4 werden verschiedene Methoden der Oberflächenfunktionalisierung ausführlich erläutert.

#### **2.2.4 Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen**

Der Begriff der Verstärkung wurde bereits in Kapitel 2.2.1 als Summe aller Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen eingeführt. Verstärkungseffekte sind sowohl im vernetzten als auch unernetzten Zustand vorhanden. Die verstärkende Wirkung von Füllstoffen in Elastomeren ist seit langem bekannt. Dennoch sind die hierfür verantwortlichen Mechanismen nicht vollständig geklärt. Es kann jedoch über verschiedene Faktoren die verstärkende Wirkung von Füllstoffen abgeschätzt werden. Diese sind der Extensitätsfaktor, der Intensitätsfaktor und der geometrische Faktor. Der Extensitätsfaktor ist als die effektive Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer definiert [7]. Füllstoffe mit kleinem Primärpartikeldurchmesser (10 - 100 nm) und großer spezifischer Oberfläche haben bessere verstärkende Eigenschaften und höhere Aktivitäten, als ein chemisch identischer Füllstoff mit großem Primärpartikeldurchmesser. Die Aktivität des Füllstoffs nimmt demzufolge mit zunehmendem Primärpartikeldurchmesser kontinuierlich ab. Abbildung 2.7 gibt eine grobe Einteilung der Aktivität von Füllstoffen anhand ihrer Primärpartikelgröße.



**Abbildung 2.7:** Klassifizierung von Füllstoffen nach ihrer Partikelgröße [38]

Der geometrische Faktor beschreibt die Struktur der Füllstoffpartikel. Sie wird definiert durch die Größe der Partikel, deren Form und Größenverteilung. Hierbei werden nicht die Primärpartikel sondern die Aggregate betrachtet, da diese im Mischprozess nicht weiter abgebaut werden können. Die Gestalt der Aggregate kann der Verformung eines Elastomers entgegenwirken, indem die Ausrichtung der Molekülketten unter Zug gestört wird [7]. Im Elastomer orientierte anisotrope Füllstoffe, wie Fasern oder Schichtsilikate, können je nach Belastungsrichtung zu unterschiedlichen Verstärkungswirkungen führen.

Der Intensitätsfaktor beschreibt die Oberflächenaktivität der Füllstoffe und ist die entscheidende Größe zur Beschreibung der Füllstoff-Polymer und Füllstoff-Füllstoff Wechselwirkungen. Die Oberflächenaktivität eines Füllstoffs wird bestimmt durch funktionelle Gruppen und freie Radikale auf seiner Oberfläche. Diese sind verantwortlich für die Physi- und Chemisorption von Polymermolekülen an seiner Oberfläche. Die Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffpartikeln bzw. zwischen Füllstoff und Polymer können sowohl chemische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol Wechselwirkungen als auch verhältnismäßig schwache VAN-DER-WAALS-Kräfte sein. Durch sie wird die Beweglichkeit der Makromoleküle in unmittelbarer Nähe zur Füllstoffoberfläche eingeschränkt. Der Grad der Immobilisierung der Polymerketten ist hierbei abhängig von der Intensität der wirkenden Kraft und dem Abstand der Polymerkette zur Füllstoffoberfläche [7]. Die

Immobilisierung von Polymerketten ist entropisch ungünstig. Die Triebkraft für die Immobilisierung ist die freiwerdende Adsorptionsenthalpie, die vom Betrag größer sein muss als die Entropieabnahme [39].

Die mit der Füllstoffoberfläche in Wechselwirkung tretenden Polymerketten lassen sich in verschiedenen Gruppen klassifizieren. Polymer, das in Poren und Zwischenräumen der Partikel eingeschlossen ist, wird als *Occluded Rubber* bezeichnet. Dieses kann formal gesehen zum Füllstoff gezählt werden, da es vom übrigen Polymernetzwerk abgeschirmt ist. Unter dem Begriff *Rubber Shell* wird das gesamte an der Füllstoffoberfläche immobilisierte Polymer verstanden. Die Immobilisierung kann dabei sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein.

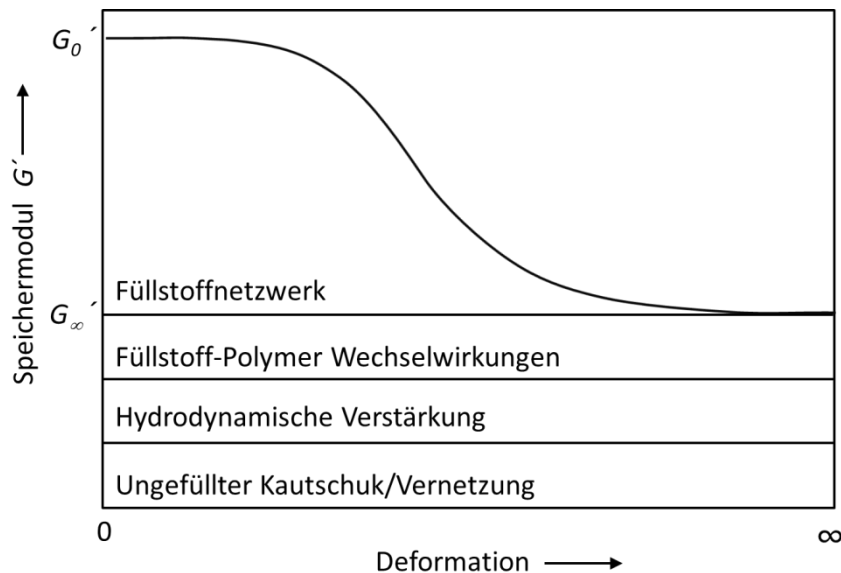
Von den beiden beschriebenen Gruppen wird der sogenannte *Bound Rubber* unterschieden. Dieser ist definiert als der mit einem geeigneten Lösungsmittel nicht extrahierbare Anteil an Polymer einer unvulkanisierten Mischung.

Die adsorbierte Polymermenge steht im direkten Zusammenhang mit der Oberflächenaktivität und der Struktur des Füllstoffs und korreliert dadurch mit dessen verstärkender Wirkung. Bevorzugt adsorbiert werden länger-kettige Makromoleküle, da diese mehr freie Adsorptionsplätze auf der Oberfläche belegen können und somit fester gebunden sind. Der *Bound Rubber* Gehalt ist stark abhängig von der chemischen Natur des Polymers und des Füllstoffs. Ebenso kann er sensibel auf Veränderungen der Mischtemperatur, des Mischvorgangs sowie der Lagerzeit der Rohmischung reagieren. Für vergleichbare Ergebnisse sind identische Prozessparameter bei der Mischungsherstellung Voraussetzung [40-45].

Die Perkolationsschwelle ist ein wichtiges Kriterium für die Verstärkung. Sie beschreibt die Mindestmenge Füllstoff die nötig ist, um ein durchgängig perkoliertes Füllstoffnetzwerk in der Polymermatrix auszubilden. Unterhalb der Perkolationsschwelle erfährt das Elastomer neben den Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen durch den Füllstoff lediglich eine hydrodynamische Verstärkung. Diese beruht auf interpartikuläre Stöße der Füllstoffpartikel. Mathematische Modelle können die hiermit einhergehende Viskositätszunahme näherungsweise beschreiben, sollen hier jedoch nicht im Detail betrachtet werden.

Oberhalb der Perkolationsschwelle ändert sich der Mechanismus der Verstärkung. Durch die hohe Füllstoffkonzentration kann ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk

aufgebaut werden, in dem die einzelnen Füllstoffpartikel über VAN-DER-WAALS-Kräfte in Wechselwirkung treten. Hier ist der Speichermodul des Elastomers die Summe aus Kautschuknetzwerk, hydrodynamischer Verstärkung, Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen und dem Füllstoffnetzwerk (Abbildung 2.8).



**Abbildung 2.8:** Abhängigkeit des Moduls gefüllter Elastomere von der Deformation (PAYNE-Effekt) [46]

Der Modul des gefüllten Elastomers zeigt eine Abhängigkeit von der Deformationsamplitude. Die Abnahme des Speichermoduls mit zunehmender Deformation wird als PAYNE-Effekt bezeichnet [47]. In unbelastetem Zustand hat das Elastomer den höchsten Speichermodul  $G_0'$ . Dieser nimmt bei Erhöhung der Deformationsamplitude auf den konstanten Wert  $G_\infty'$  durch die Zerstörung des Füllstoffnetzwerks ab. Die Differenz dieser beiden Werte liefert den Anteil des Füllstoffnetzwerks an der Verstärkung. Aus Abbildung 2.8 wird deutlich, dass bei kleinen Deformationen der Modul entscheidend durch interpartikuläre Wechselwirkungen bestimmt wird. Einen Einfluss haben aber auch die Dispersion des Füllstoffs und die Temperatur. Bei sehr hohen Deformationsamplituden wird der Modul vor allem durch die hydrodynamische Verstärkung, Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen und dem Polymernetzwerk bestimmt. In Abhängigkeit ihrer interpartikulären Wechselwirkungen ist der Modulanstieg für verschiedene Füllstoffe unterschiedlich ausgeprägt. Unmodifizierte Kieselsäuren weisen beispielsweise aufgrund der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen einen größeren PAYNE-Effekt auf als Ruße.

Bei vielfach wiederholten großen Verformungen eines Elastomers kann beobachtet werden, dass die für eine konstante Dehnung benötigte Kraft mit steigender Zyklenzahl abnimmt. Ursache sind der Zusammenbruch des Füllstoffnetzwerks, das Abgleiten von Polymerketten auf Füllstoffoberflächen und der Bruch überdehnter Makromoleküle oder Vernetzungsknoten. Dieser Effekt wird als MULLINS-Effekt bezeichnet [48].

Neben den beschriebenen Effekten kann in einem gefüllten Polymer durch Diffusionsprozesse eine Veränderung der Dispersion und der Füllstoffmorphologie erfolgen. Dieser Effekt wird als Füllstoffflockulation oder Reagglomeration beschrieben. Besonders ausgeprägt ist die Diffusion von Füllstoffpartikeln bei Füllstoffen mit hohen interpartikulären und geringen Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen. Ebenso haben Polymere mit geringer Molmasse und Viskosität, sowie hohe Temperaturen und kleine gut dispergierte Füllstoffpartikel einen positiven Einfluss auf die Füllstoffflockulation. Der Füllstoff bildet im Polymer zunächst Cluster und aus diesen wiederum ein Füllstoffnetzwerk aus, das durch VAN-DER-WAALS-Kräfte stabilisiert wird. Aus der Füllstoffflockulation können deutlich erhöhte Moduli und Viskositäten resultieren [49-51].

## **2.3 Vernetzungssysteme**

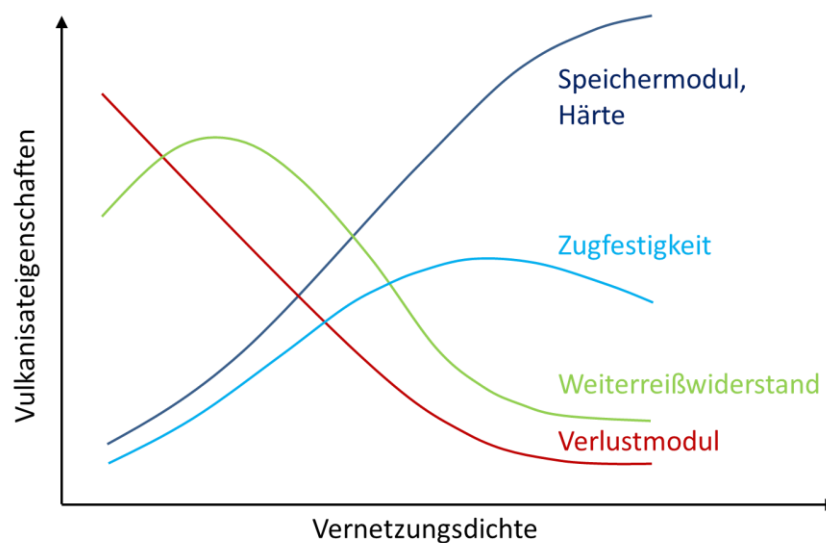
### **2.3.1 Einführung**

Die Vernetzung (historisch: Vulkanisation) ist der Prozessschritt, bei dem durch weitmaschige Verknüpfung der Polymerketten des Kautschuks Elastomere hergestellt werden. In der Regel erfolgt die Vernetzung bei hohen Temperaturen und Drücken in speziellen Formen. Hierbei erhält der Werkstoff seine Formstabilität und charakteristische Elastizität.

Die Auswahl des jeweiligen Vernetzungssystems erfolgt auf Basis des eingesetzten Kautschuks und der an das Produkt gestellten Anforderungen. Die Bildung des Elastomer-Netzwerks kann auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Zum einen können polymerfremde Vernetzungsstellen wie beispielsweise Schwefel, Diamine oder Bisphenole eingebaut werden. Zum anderen können die Kautschukketten z. B. durch peroxidische Vernetzung, Strahlenvernetzung oder metalloxydischer Vernetzung direkt

miteinander verknüpft werden. Nicht jedes Vernetzungssystem kann universell für jeden Kautschuk eingesetzt werden.

Die bei der Vernetzung gebildeten Netzknoten haben durch ihre chemische Struktur und ihre Häufigkeit einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Elastomers. Durch Variation der Vulkanisationszeit und -temperatur kann in Abhängigkeit von der Vernetzerkonzentration die Vernetzungsdichte beeinflusst werden. Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung der Vernetzung ist die Zugabe von Beschleuniger und Verzögerer. Die physikalischen Eigenschaften des Elastomers hängen unterschiedlich stark von der Vernetzungsdichte ab. So werden für die Härte, das Spannungs-Verformungs-Verhalten, den Weiterreißwiderstand, die bleibende Verformung, u. a. eine starke Abhängigkeit von der Vernetzungsdichte beobachtet. Hingegen ist ihr Einfluss beispielsweise auf die Gasdurchlässigkeit, den Abrieb, das Kälteverhalten usw. relativ gering. Abbildung 2.9 zeigt den Zusammenhang zwischen Vernetzungsdichte und einigen Elastomereigenschaften.



**Abbildung 2.9:** Abhängigkeit verschiedener Elastomereigenschaften von der Vernetzungsdichte [7]

Bei der Vernetzung muss beachtet werden, dass das Vernetzungssystem sensibel auf äußere Einflüsse, wie andere Mischungsbestandteile oder die Mischbedingungen, reagieren kann. Der zeitliche Verlauf der Vernetzung lässt sich als Reaktionsisotherme veranschaulichen (siehe dazu Kapitel 6.1.1). Allgemein ist der Vernetzungsverlauf



unterteilt in die Induktionsphase (*Scorch-Phase*), Vernetzungsphase und Nachheizphase [7, 9].

### 2.3.2 Vernetzung mit Schwefel

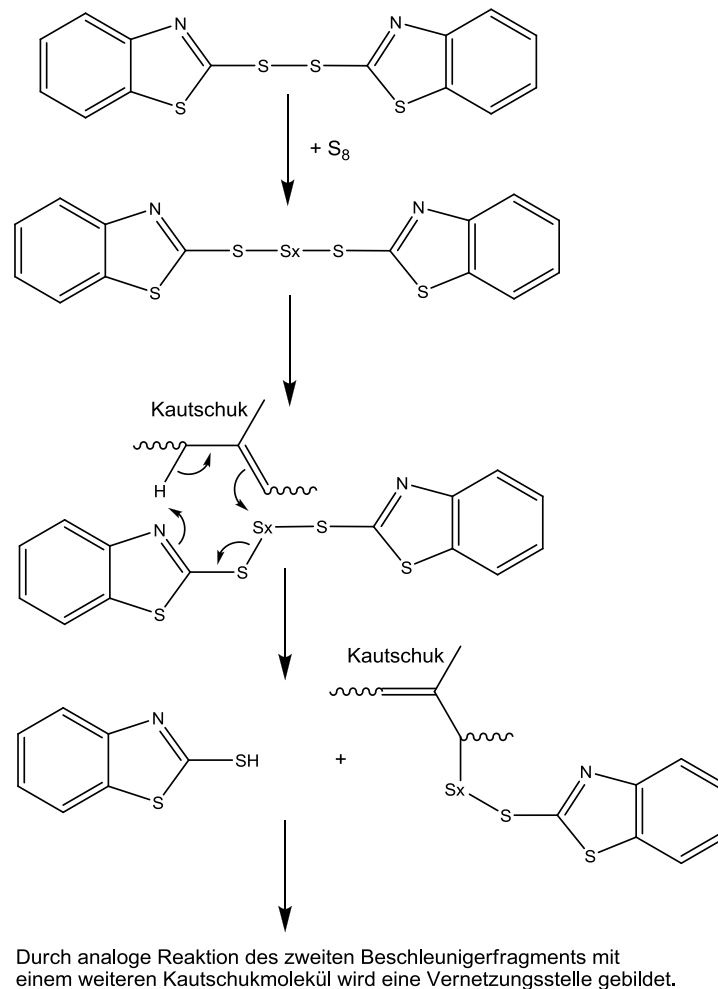
Das bedeutendste Vernetzungsmittel für Kautschuk ist Schwefel. Doppelbindungen in der Polymerkette sind die wichtigste Anforderung an den Kautschuk für eine Schwefelvernetzung. Um den Standards moderner Elastomerprodukte zu genügen, ist der alleinige Einsatz von Schwefel als Vernetzungsmittel jedoch unzureichend. Stattdessen werden in der Regel Kombinationen verschiedener Chemikalien zur gezielten Einstellung bestimmter Vulkanisations- und Produkteigenschaften genutzt.

Neben Schwefel kann das Vernetzungssystem Beschleuniger, Aktivatoren oder Verzögerer enthalten. Zudem kann der Schwefel teilweise oder ganz durch Schwefelspender ersetzt werden [7, 21].

Bei der nicht beschleunigten Schwefelvernetzung sind hohe Schwefelkonzentrationen, hohe Temperaturen und lange Heizzeiten nötig. Dennoch werden nur mäßige Vernetzungsgrade erreicht. Durch Zugabe von Vulkanisationsbeschleunigern kann die Vernetzungsdichte deutlich erhöht und das Eigenschaftsbild des Vulkanisats beeinflusst werden. Als Beschleuniger werden verschiedene basische organische Verbindungen (z. B. Xanthogenate, Thiurame, Thiazole, uvm.) verwendet, durch welche die Spaltung des Schwefel  $S_8$ -Ringes beschleunigt wird. Der zugrunde liegende Mechanismus ist bis heute nicht vollständig geklärt und Gegenstand aktueller Forschung. Durch Untersuchungen an Modellverbindungen konnten jedoch konkrete Vorstellungen über den Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung gewonnen werden [7].

In einem ersten Schritt findet die Insertion des Beschleunigermoleküls in den aufgebrochenen Schwefel  $S_8$ -Ring statt. Das hierdurch entstandene Schwefel-Beschleuniger Molekül ist das eigentliche Vernetzungsmittel. In einem cyclischen Übergangszustand wird von der Kautschukkette ein allylisches Wasserstoffatom auf das Schwefel-Beschleuniger Molekül übertragen und gleichzeitig ein Fragment des Schwefel-Beschleuniger Komplexes mit polysulfidischer Kette an die Doppelbindung des Kautschuks addiert. Die neu gebildete Gruppe wird als *Pendant-Group* bezeichnet

und kann in einem analogen Schritt mit einer weiteren Kautschukette reagieren [7, 21, 52]. In Abbildung 2.10 ist der Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung schematisch dargestellt.



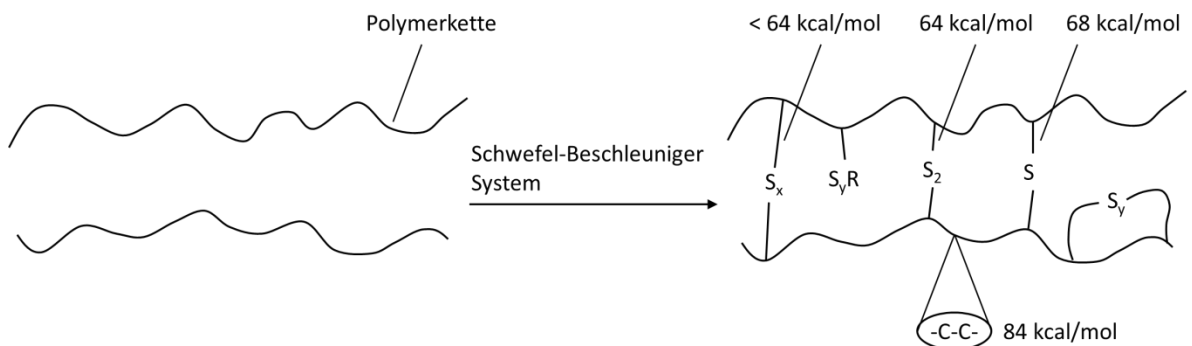
**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus der beschleunigten Schwefelvernetzung mit 2,2'-Dibenzothiazylsulfid [52]

Um die beschleunigende Wirkung vollständig auszuschöpfen, benötigen viele Beschleuniger die Zugabe von Metalloxiden. Von diesen zeigt Zinkoxid die höchste Aktivität. Eine zusätzliche Aktivierung erfolgt bei der Verwendung von Fettsäuren (z. B. Stearinsäure) oder Zinkstearat. Diese bilden mit dem Schwefel-Beschleuniger-ZnO System kautschuklösliche Komplexe. Im Allgemeinen führt eine Erhöhung des pH-Wertes zu einer Aktivierung der Vernetzung [7].

Vulkanisationsverzögerer werden eingesetzt, um den Vulkanisationsbeginn (Fließperiode) zu verzögern. Dies kann beispielsweise nötig sein, damit gepresste

Artikel gut in die Form fließen und diese vollständig ausfüllen, bevor sie soweit anvulkanisieren, dass sie nicht mehr formbar sind.

Nicht nur die Vernetzungsdichte hat einen Einfluss auf das Eigenschaftsbild des Elastomers, sondern auch die Netzknotenstruktur. Durch den Einbau von Schwefelketten werden Schwefelnetzknoten mit unterschiedlicher Struktur erhalten. Die Schwefelnetzknoten können sowohl mono-, di- als auch polysulfidisch sein und werden in gewissen Bereichen durch die Vulkanisationsbedingungen und das jeweilige Vernetzungssystem definiert.



**Abbildung 2.11:** Mögliche Strukturen polysulfidischer Netzknoten bei der Schwefelvernetzung und deren Aktivierungsenergien [21]

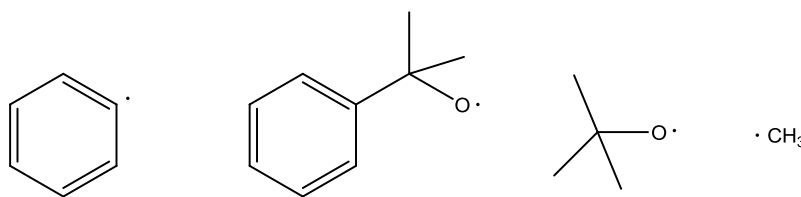
In der Regel variiert die Schwefelkettenlänge zwischen einem und sechs Schwefelatomen je Netzknoten. Die zur Spaltung des Netzknotens nötige Energie nimmt hierbei mit zunehmender Länge der Schwefelkette ab. Dieser Umstand bildet die Ursache für Effekte wie die Reversion. Diese beschreibt den Abbau der Vernetzungsdichte durch thermische Alterung [7]. Gleichzeitig führen die polysulfidischen Bindungen zu einigen verbesserten Eigenschaften bei Elastomeren. So werden verbesserte Werte für Bruch- und Weiterreißigenschaften erzielt, da sich nach dem Bruch des Netzknotens an anderer Stelle ein neuer Netzknoten bilden kann. Auf diese Weise werden lokale Spannungsspitzen im Elastomer abgebaut. Monosulfidische Bindungen hingegen verbessern die Temperaturbeständigkeit. Neben den polysulfidischen Netzknoten liegen im Elastomer nach Vernetzungsende weiterhin cyclische Schwefelketten und nicht abreagierte *Pendant-Groups* vor [21].

### 2.3.3 Vernetzung mit Peroxiden

Die peroxidische Vernetzung ist nach der beschleunigten Schwefelvernetzung die zweitwichtigste Methode zur Vernetzung von Kautschuken. Besondere Bedeutung hat die peroxidische Vernetzung erst mit der Entwicklung gesättigter Synthetikautschuke erlangt, da diese nicht mit Schwefel vernetzbar sind. Im Gegensatz zur Schwefelvernetzung werden bei der peroxidischen Vernetzung keine polymerfremden Netzknoten erzeugt, sondern die Polymerketten direkt miteinander verbunden. Die Peroxidvernetzung ist ein nahezu universell einsetzbares Verfahren. Nur wenige Kautschuktypen (z. B. Butylkautschuk) sind nicht oder nur schlecht peroxidisch vernetzbar.

Gegenwärtig ist eine breite Palette verschiedener Peroxide kommerziell verfügbar. Die Auswahl eines geeigneten Peroxids erfolgt anhand seiner Zerfallstemperatur, der Zerfallsprodukte, der Einmischbarkeit und möglicher Wechselwirkungen mit anderen Mischungskomponenten. Die Halbwertszeit des Peroxids sollte bei der Vulkanisationstemperatur max. zehn Minuten betragen [7]. Üblicherweise werden organische und nur selten anorganische Peroxide (z. B. Zinkperoxid) eingesetzt.

Der molekulare Aufbau organischer Peroxide ist für deren Reaktivität ein entscheidender Faktor. Bevorzugt in der Kautschuktechnik eingesetzt werden Peroxide, welche die in Abbildung 2.12 gezeigten Radikale bilden.



**Abbildung 2.12:** Bevorzugt genutzte Radikale in der Kautschuktechnik [9]

Organische Peroxide können sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch aufgebaut sein. Symmetrische Peroxide bilden bei ihrer homolytischen Spaltung zwei äquivalente Radikale. Asymmetrische Peroxide zerfallen hingegen in zwei verschiedene Radikale, von denen das reaktivere Radikal primär das Vernetzungsverhalten bestimmt.

Des Weiteren wird zwischen Peroxiden ( $R'-O-O-R''$ ), Persäureestern ( $R'-CO-O-O-R''$ ) und Diacylperoxiden ( $R'-CO-O-O-CO-R''$ ) unterschieden. Durch die Gegenwart der

Carbonsäuregruppe nehmen die Säureempfindlichkeit und die Zersetzungstemperatur bei Diacylperoxiden gegenüber Persäureestern und Peroxiden ab, die Sauerstoffempfindlichkeit hingegen steigt [9].

Eine andere peroxidische Verbindungsklasse stellt die Gruppe der Hydroperoxide dar. Diese sind für die Kautschukindustrie ohne Interesse, da sie nicht nur sehr geringe Vernetzungsausbeuten ergeben, sondern häufig durch ihre Rolle in Alterungsprozessen sogar zum Abbau des Polymers führen [7, 9].

Die Zersetzung von Peroxiden kann durch Hitze, Licht bzw. energiereiche Strahlung oder durch Reaktion mit anderen Stoffen ausgelöst werden. Grundsätzlich kann die Spaltung sowohl heterolytisch als auch homolytisch verlaufen, wobei für die peroxidische Vernetzung eine homolytische Spaltung Voraussetzung ist.

Der Mechanismus der peroxidischen Vernetzung wird in vier Stufen unterteilt. Der erste Schritt ist die Initiierung, bei der die Peroxygruppe durch thermische Anregung homolytisch in Radikale zerfällt. Die Zerfallsreaktion des Peroxids bildet den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Vernetzung und entspricht einer Reaktion 1. Ordnung.

$$-\frac{d[ROOR]}{dt} = k \cdot [ROOR] \quad (2.5)$$

[ROOR] ist dabei die Peroxidkonzentration und  $k$  die Geschwindigkeitskonstante. Die Integration bis zur 50 prozentigen Zersetzung des Peroxids ergibt die Halbwertszeit  $t_{1/2}$ .

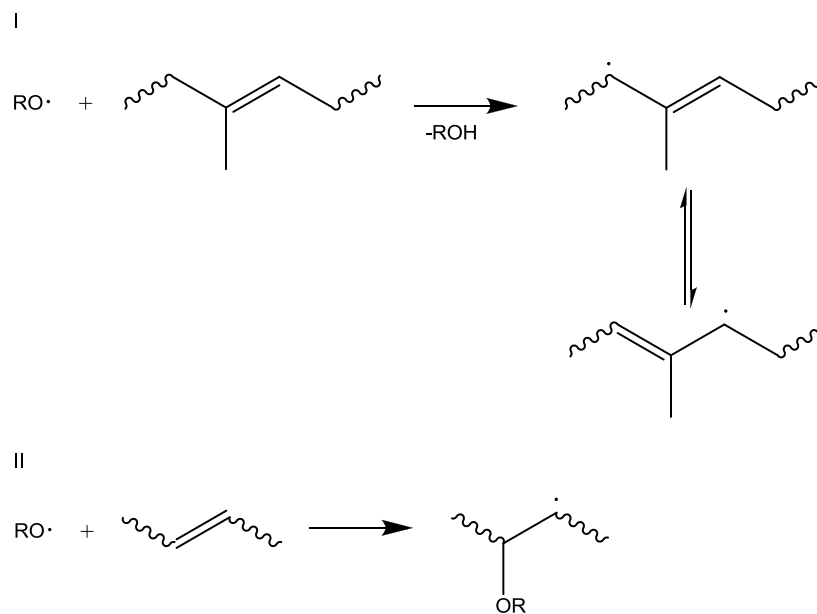
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.6)$$

Die Geschwindigkeit der Zerfallsreaktion ist temperaturabhängig und wird mit der ARRHENIUS-Gleichung beschrieben.

$$k(T_2) = k(T_1) \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $E_A$  die Aktivierungsenergie und  $R$  die allgemeine Gaskonstante [7].

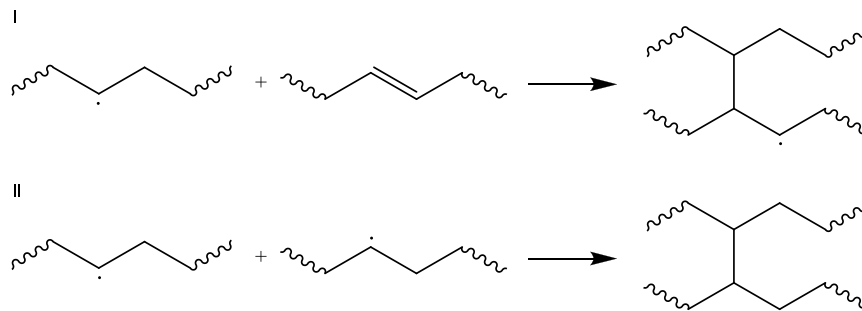
Auf die Initiierung folgt die Radikalübertragung auf die Polymerkette in Form von Additions- und Substitutionsreaktionen (Abbildung 2.13). Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus der Polymerkette ist sowohl bei ungesättigten als auch bei gesättigten Kautschuktypen möglich und erfolgt entsprechend der Stärke der jeweiligen C-H-Bindung. Die Stabilität des gebildeten Polymerradikals nimmt in der Reihenfolge primäres-C-Atom < sekundäres-C-Atom < tertiäres-C-Atom < allylisches-C-Atom zu. Konjugierte Doppelbindungen führen zu mesomerie-stabilisierten Radikalen. Ebenso können Aromaten, Heteroatome oder sterische Behinderungen zu einer Stabilisierung des Polymerradikals führen. Hingegen ist die Additionsreaktion des Peroxidradikals nur bei ungesättigten Kautschuktypen möglich.



**Abbildung 2.13:** I) Substitution eines Wasserstoffatoms aus einer ungesättigten Polymerkette, II) Additionsreaktion eines Peroxidradikals

Bei ungesättigten Kautschuktypen konkurrieren die Radikalübertragungsreaktionen miteinander. Wie groß der Anteil der jeweiligen Radikalübertragungsreaktion ist, hängt vom eingesetzten Kautschuk ab.

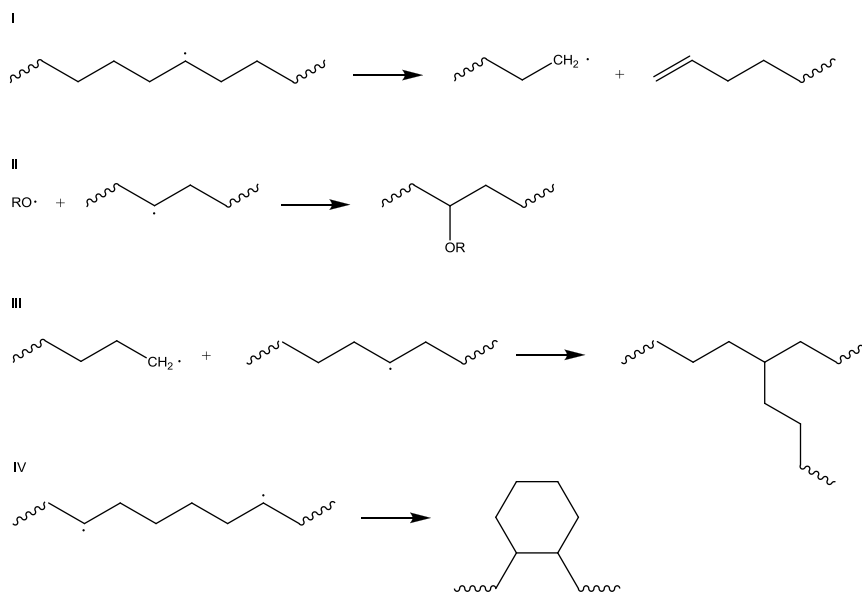
Auf die Radikalübertragung folgen die eigentlichen Vernetzungsreaktionen (Abbildung 2.14). Bei diesen handelt es sich um bimolekulare Reaktionen zwischen Polymerradikalen bzw. zwischen Polymerradikal und ungesättigter Polymerkette.



**Abbildung 2.14:** Vernetzungsreaktionen: I) Radikal bleibt erhalten, II) Abbruchreaktion

Die während der Vernetzung stattfindenden Reaktionen sind abhängig von der Radikalkonzentration und -stabilität. Ebenso beeinflussen sterische Effekte und der chemische Aufbau des Kautschuks die Vernetzung.

Den letzten Schritt der Peroxidvernetzung bilden die Abbruchreaktionen (Abbildung 2.15), die durch Rekombinationen die Radikalkonzentration reduzieren oder durch vernetzungsinaktive Reaktionen die Vernetzung stören [7].



**Abbildung 2.15:** Abbruchreaktionen: I) Kettenspaltung, II) Radikalkombination, III) Seitenkettenbildung, IV) Zyklisierung

Im Gegensatz zur Schwefelvulkanisation sind für die peroxidische Vernetzung keine beschleunigend wirkenden Additive bekannt. Ebenso ist keine Aktivierung durch Metalloxide oder Fettsäuren möglich. Es können jedoch sogenannte Coagenzien eingesetzt werden. Bei diesen handelt es sich um Verbindungen mit mindestens zwei

exponierten Doppelbindungen. Coagenzien werden ähnlich wie Schwefelketten als Brückenglieder in das Netzwerk zwischen Kautschukketten eingebaut. Im Gegensatz zu Schwefel bilden Coagenzien kohlenstoffhaltige Netzbrücken und ähneln somit in ihrem chemischen Aufbau dem Kautschuk. Durch den Einsatz von Coagenzien wird die Vernetzung beeinflusst indem vernetzungsinactive Reaktionen zurückgedrängt werden. Infolgedessen steigt die Vernetzungsausbeute und es kann mit geringeren Peroxidkonzentrationen gearbeitet werden. Dieses Verhalten beruht auf der schnellen Bildung stabiler Radikale durch Reaktion mit den Polymerradikalen. Beispiele für Coagenzien sind Triallylcyanurat, Trimethylolpropantrimethacrylat oder Ethylen-glycoldimethacrylat [7, 21].

Eine gezielte Anpassung der Scorchzeit gestaltet sich ungleich schwieriger als bei der Schwefelvulkanisation, da die Peroxidzersetzung keine Induktionsphase aufweist. Durch die Zugabe von Radikalfängern kann der Vulkanisationsbeginn geringfügig verzögert werden. Hierdurch werden aber gleichzeitig die Vernetzungsdichte und die Vulkanisateigenschaften verschlechtert. Die beste Alternative bietet daher der kombinierte Einsatz von Radikalfängern und Coagenzien [9].

Neben der gewünschten Vernetzungsreaktion können bei der peroxidischen Vernetzung verschiedene Nebenreaktionen auftreten. So ist eine Luftheizung bei der Peroxidvernetzung nicht möglich, da sich hierbei Sauerstoff durch seine biradikalische Struktur an Radikale addiert und neue, relativ reaktionsträge Radikale bildet [53]. Der Einsatz acider Füllstoffe kann ebenfalls zu Problemen führen, da diese eine heterolytische Spaltung der Peroxide begünstigen. Gleichfalls können mit anderen Mischungsbestandteilen unerwünschte Nebenreaktionen auftreten [7]. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Zerfallsprodukte des Peroxids selbst Abbaureaktionen im Vulkanisat beschleunigen können.

Die Vorteile der Peroxidvernetzung liegen vor allem in der guten Wärmebeständigkeit und den niedrigen Druckverformungsresten der Vulkanisate. Weitere Vorteile sind die schnell verlaufende Vernetzung bei hohen Temperaturen, die einfache Covulkanisation mit anderen Polymeren, der einfache Mischungsaufbau, die Mischungslagerung ohne Gefahr der Anvulkanisation und die fehlende Reversion trotz hoher Vulkanisationstemperaturen. Ebenso treten gewöhnlich keine Verfärbungen oder Ausblühungen auf. Nachteilig wirkt sich die peroxidische Vernetzung auf die dynamischen Eigenschaften



des Vulkanisats und auf die Zugfestigkeit, sowie auf den Weiterreißwiderstand aus. Durch potentielle Wechselwirkungen mit anderen Mischungsbestandteilen werden die verwendbaren Rohstoffe eingeschränkt und somit Flexibilität beim Rezeptaufbau eingebüßt. Weitere Nachteile sind lange Vulkanisationszeiten bei niedrigen Temperaturen, die schwierige Einstellung der Scorch- und Ausvulkanisationszeit, die Empfindlichkeit der Reaktion gegenüber Sauerstoff und die höheren Kosten [9].

## 2.4 Modifizierung anorganischer Oberflächen

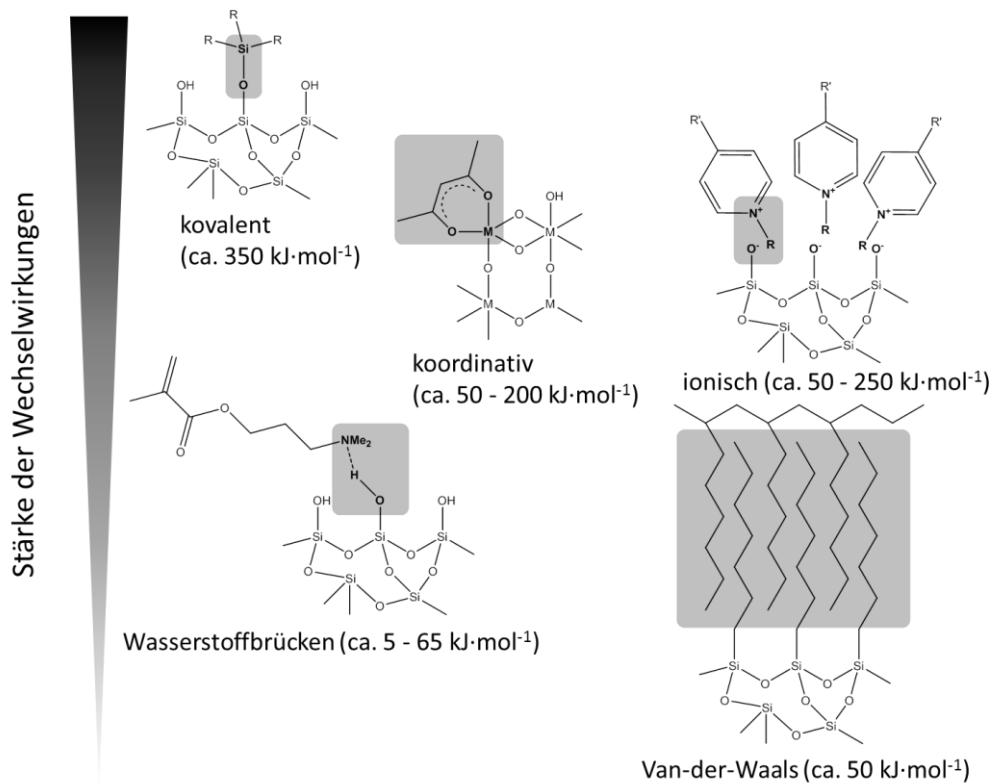
### 2.4.1 Anorganisch-organische Hybridmaterialien

Die zunehmende Anzahl Publikationen zum Thema Hybridmaterialien in den letzten Jahren zeigt, dass der Trend zur Herstellung neuer Materialien in Richtung der Hybridmaterialentwicklung verläuft. Durch sie können Materialien zur Verfügung gestellt werden, die in der Lage sind, Eigenschaftslücken der klassischen Materialien zu schließen [54].

Die Bezeichnung Hybridmaterial wird auf eine Vielzahl verschiedener Materialien angewendet. Eine allgemein gültige bzw. verbindliche Definition existiert nicht. In der Literatur werden Hybridmaterialien als Stoffgemische beschrieben, die auf mikroskopischer Ebene aus zwei miteinander kombinierten Phasen bestehen, bei denen eine Phase organischer und die andere anorganischer Herkunft ist [55]. Hierbei werden nur wenige Einschränkungen vorgenommen. Beispielsweise können Hybridmaterialien sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche aufweisen, starke bzw. schwache Wechselwirkungen zwischen ihren Bestandteilen haben oder auch Stoffe verschiedenster Morphologie in sich vereinen. Ebenso ist nicht festgelegt, ob die Matrix des Hybridmaterials aus der organischen oder anorganischen Komponente bestehen muss. Aufgrund dieser Tatsache wurde versucht, Hybridmaterialien anhand der Wechselwirkungen zwischen organischer und anorganischer Komponente zu klassifizieren [55, 56].

Als *class I* Hybride werden solche Hybridmaterialien bezeichnet, die lediglich schwache Wechselwirkungen zwischen den Phasen wie VAN-DER-WAALS-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder schwache elektrostatische Wechselwirkungen aufweisen.

*Class II* Hybride zeigen hingegen starke chemische Wechselwirkungen zwischen den Phasen. Der Übergang von *class I* zu *class II* Hybriden ist aufgrund der variierenden Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Phasen fließend [55, 56].



**Abbildung 2.16:** Relative Stärke der in Hybridmaterialien auftretenden Wechselwirkungen zwischen den Phasen [55]

Eine weitere Möglichkeit Hybridmaterialien zu klassifizieren sind die unterschiedlichen auftretenden Strukturen.

Durch die Verwendung des Zweiphasensystems in Hybridmaterialien können die Eigenschaften der Ausgangsstoffe aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Phasen erheblich verändert werden. Hierbei ist das Eigenschaftsbild nicht nur als Summe der Eigenschaften der Ausgangsstoffe zu betrachten.

Ein großer Vorteil von Hybridmaterialien ist das riesige Spektrum potentieller Kombinationen aus organischen und anorganischen Verbindungen zur Synthese neuer multifunktionaler Materialien mit anwendungsspezifischen Eigenschaften. In ihnen können die ungleichen Eigenschaften organischer und anorganischer Stoffe kombiniert bzw. in einer Art *fine-tuning* optimiert werden. Im einfachsten Fall erfolgt durch die

Phasenkombination eine Kompatibilisierung zu einem entsprechenden Matrixmaterial. Von deutlich größerem Interesse ist jedoch die Einstellung bestimmter Eigenschaften, wie z. B. spezifische optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften. Die gewünschten Eigenschaften können dabei sowohl von der organischen, als auch von der anorganischen Komponente oder von beiden stammen.

Ebenso ist die Stabilisierung organischer Materialien in Hybridmaterialien durch die Einbindung in die anorganische Komponente vorteilhaft [55].

Große Bedeutung hat in Hybridmaterialien die gezielte Modifizierung der Grenzphase, bzw. die Funktionalisierung anorganischer Oberflächen, da durch diese die physikalischen und chemischen Eigenschaften des resultierenden Materials erheblich beeinflusst werden [56, 57].

#### **2.4.2 Konventionelle Methoden der Oberflächenmodifizierung**

Kenntnisse über die chemische Zusammensetzung und Struktur von Oberflächen sind essentiell, um Rückschlüsse auf die Reaktivität und das chemische Verhalten eines Feststoffs treffen zu können, da diese konkrete Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix eingehen. Der Einfluss der Grenzphase steigt mit zunehmender Oberfläche des Feststoffs und ist dementsprechend groß bei nanoskaligen Feststoffen, welche sich durch ein sehr großes Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen auszeichnen.

Die Oberfläche von anorganischen Feststoffen kann vereinfacht als große Fehlstelle oder Defekt betrachtet werden. Die an ihr befindlichen Ionen oder Atome weisen ungesättigte Valenzen auf und neigen dazu, diese Restvalenzen durch Bestandteile der umgebenden Matrix abzusättigen. Dies gilt sowohl für kristalline als auch für amorphe Feststoffe, da die Nahordnung bei beiden identisch ist. In den meisten Fällen ist die umgebende Matrix Luft, so dass besonders häufig Restvalenzen auf Oberflächen als Carbonate, Hydroxide oder Oxide abgesättigt werden. Kenntnisse über die chemische Beschaffenheit der Grenzphase können für eine passgenaue Oberflächenmodifizierung ausgenutzt werden. So kann beispielsweise die Kompatibilität von hydrophilen Materialien mit einer hydrophoben Matrix (z. B. Polymere oder unpolare Lösungsmittel) durch eine Oberflächenmodifizierung deutlich verbessert werden [58].

Auch die Möglichkeit einer direkten kovalenten Verknüpfung des Feststoffs mit der Matrix kann auf diese Weise realisiert werden.

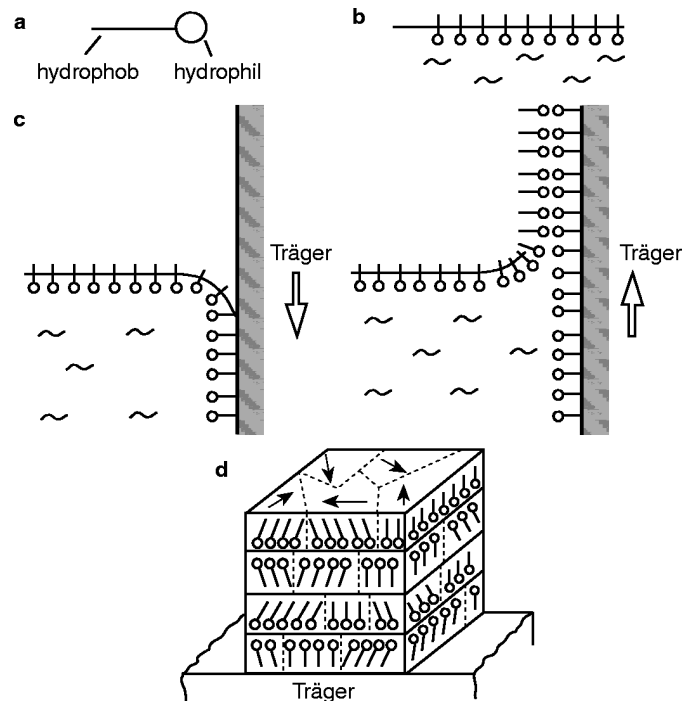
Im Folgenden soll eine kurze Übersicht gängiger Methoden zur Modifizierung von Oberflächen gegeben werden. Hierbei ist zu beachten, dass nicht alle der genannten Methoden für partikuläre Feststoffe geeignet sind.

Die chemische Lösungsabscheidung (*Chemical Solution Deposition*) fasst verschiedene einfache Methoden der Oberflächenbeschichtung zusammen. Diese haben gemein, dass das Substrat in einem ersten Schritt mit der Lösung benetzt und im zweiten Schritt die aufgebrauchte Schicht fixiert wird. Beispiele solcher Verfahren sind das *dip coating*, *spin coating* oder auch einfache Sprühprozesse [57].

Das *dip coating* stellt ein besonders einfaches Verfahren dar, bei dem das Substrat in die Beschichtungslösung kurz eingetaucht und anschließend getrocknet wird. Neben der bestechenden Einfachheit der Methode birgt sie den Nachteil, dass der Adhäsionsprozess nicht direkt steuerbar ist und somit die Bildung definierter Schichtdicken stark erschwert ist. Des Weiteren liegt die Beschichtung lediglich physisorbiert vor, so dass diese durch Desorption oder Umorientierungen gestört werden kann [60, 61].

Beim *spin coating* wird durch Auftropfen der Beschichtungslösung auf das rotierende Substrat ein homogener Film erzeugt [60]. Auch wenn hier über verschiedene Parameter die Schichtdicke besser eingestellt werden kann, ergeben sich dennoch ähnliche Probleme wie beim *dip coating*.

Das LANGMUIR-BLODGETT-KUHN-Verfahren (LBK-Verfahren) kann gegenüber dem *dip coating* dazu benutzt werden, dünne Schichten orientierter Moleküle mit definierter Schichtdicke auf einem Substrat abzuscheiden. Dies wird technisch erreicht, indem als Adsorbat eine amphiphile Substanz auf einer flüssigen Subphase (häufig Wasser) gespreitet wird. Durch justierbare Barrieren wird eine monomolekulare Lage des Adsorbats auf der Subphase eingestellt. Diese kann dann durch ein- bzw. mehrfaches Eintauchen und Herausziehen des Substrats auf dessen Oberfläche übertragen werden [57, 62, 63, 64]. In Abbildung 2.17 ist die Herstellung von LBK-Schichten schematisch dargestellt.



**Abbildung 2.17:** Herstellung von LBK-Schichten: a) amphiphiles Molekül, b) gespreitete monomolekulare Schicht der amphiphilen Verbindung, c) Eintauchen und Herausziehen des Substrats, d) gute Orientierung der Moleküle mit Bildung von Domänen [64]

Durch den hohen technischen Aufwand und der begrenzten Auswahl geeigneter amphiphiler Verbindungen wird das LBK-Verfahren auf wenige Anwendungen begrenzt. Hinzu kommt, dass auch hier nur eine physisorbierte Beschichtung der Oberfläche vorliegt, die nur eine begrenzte thermische und mechanische Stabilität aufweist.

Ein weiteres flexibles Verfahren ist die Bildung selbstorganisierender Monoschichten (SAM = *self assembling monolayers*). Diese entstehen durch Anordnung oberflächenaktiver Verbindungen über eine reaktive Kopfgruppe auf Festkörperoberflächen mittels spontaner Adsorption aus einer Lösung oder Gasphase. Der Begriff „spontan“ bezieht sich hierbei sowohl auf den Adsorptionsvorgang als auch auf die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche durch Selbstorganisation. Die Anbindung der oberflächenaktiven Verbindung kann durch Physisorption oder Chemisorption erfolgen, wobei kovalent gebundene Verbindungen gegenüber physisorbierten mechanisch und langzeitstabiler sind. In den meisten Fällen erfolgt die Bildung von kovalenten Bindungen über Kondensations- oder Säure-Base-Reaktionen. Neben der Kopfgruppe bestehen die oberflächenaktiven Verbindungen aus einem organischen

*Spacer*, der zudem eine reaktive Endgruppe tragen kann. Intermolekulare Wechselwirkungen der *Spacer* ermöglichen eine Stabilisierung der Beschichtung und führen zu hochgradig geordneten Strukturen [57, 65, 66].

Als Substrate sind Metalle bzw. deren native Oxide aber auch verschiedene Halbleiter geeignet. Die oberflächenaktiven Verbindungen sind nicht universell anwendbar, sondern nur für bestimmte Substrate geeignet. Tabelle 2.5 zeigt eine kleine Übersicht potentieller Substrat-Ankergruppen Kombinationen [65, 66].

**Tabelle 2.5:** Beispiele möglicher Substrat-Ankergruppen Kombinationen für SAM [66]

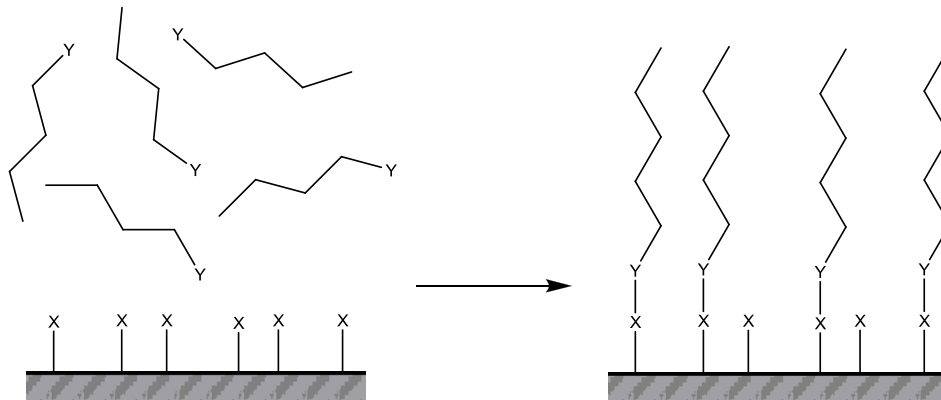
	Metalle bzw. deren native Oxide					Halbleiter	
	Ag	Al	Au	Cu	Pt	GaAs	Si-OH
Silane		x					x
Thiole	x		x	x	x	x	
Disulfide			x				
Amide					x		
Carbonsäuren	x	x					
Phosphonsäuren		x					x
Nitrile			x				
Isonitrile					x		

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Oberflächenmodifizierungen mit Silanen an gefällten Kieselsäuren durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden deshalb Silane und der Mechanismus der Silanisierung detaillierter erläutert.

Eine kovalente Bindung zwischen Substraten und oberflächenaktiven Verbindungen kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Zwei grundlegende Methoden sind das Aufpfropfen von Molekülen auf Oberflächen (*grafting-to*) oder die Ausbildung von Polymerketten aus einer Monomerlösung direkt auf der Feststoffoberfläche (*grafting-from*) [57].

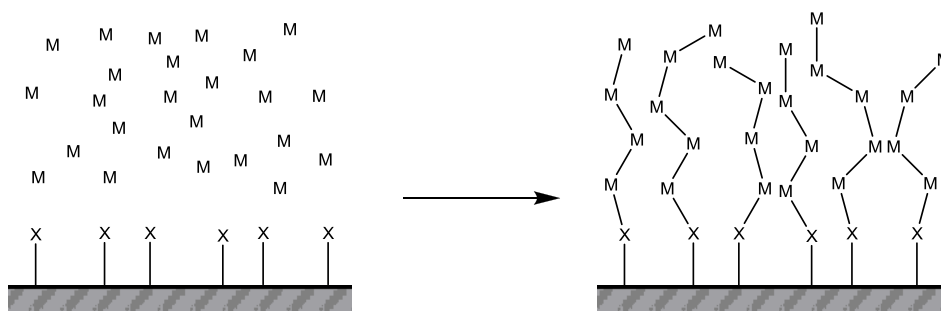
Bei der *grafting-to*-Methode (Abbildung 2.18) findet eine Reaktion zwischen funktionellen Gruppen auf der Substratoberfläche und funktionellen Gruppen des Funktionalisierungsreagenz statt. Hierbei wirkt sich die Dichte funktioneller Gruppen der Substratoberfläche limitierend auf den Grad der Funktionalisierung aus. Zusätzlich tritt mit zunehmender Belegung der funktionellen Gruppen des Substrats aufgrund

sterischer Hinderung Diffusionshemmung auf. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist der geringe präparative Aufwand [57, 67].



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung des *grafting-to* Verfahrens

Beim *grafting-from*-Verfahren (Abbildung 2.19) wird die Beschichtung auf dem Substrat stückweise aus einzelnen Monomeren aufgebaut. Als Bindungsstelle mit dem Substrat dienen auf ihm immobilisierte Initiatorgruppen oder -atome. Durch ein gleichmäßiges Wachstum der Beschichtung und bei Verwendung kleiner Monomere, ist die sterische Hinderung vergleichsweise gering [57, 67].

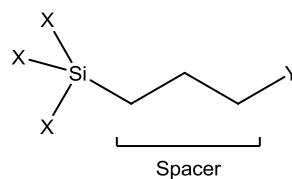


**Abbildung 2.19:** Schematische Darstellung des *grafting-from* Verfahrens

### 2.4.3 Oberflächenmodifizierung mit Organosilanen

Bifunktionelle Organosilane bieten die Möglichkeit, inkompatible anorganische und organische Materialien, wie Kieselsäuren und Polymere, über kovalente Bindungen chemisch miteinander zu verbinden. Um dies zu ermöglichen, verfügen bifunktionelle Organosilane über hydrolysierbare Gruppen und über eine polymeraktive Gruppe, die

über einen Spacer mit dem Siliciumatom verbunden ist (Abbildung 2.20). Über die hydrolysierbaren Gruppen erfolgt die Anbindung des Organosilans auf der Füllstoffoberfläche. Als hydrolysierbare Gruppen werden in der Kautschuktechnologie überwiegend Alkoxygruppen und von diesen bevorzugt Ethoxygruppen eingesetzt. Methoxygruppen weisen zwar eine höhere Reaktivität auf, führen jedoch durch die Bildung von Methanol zu arbeitssicherheitstechnischen Problemen [10, 68].



X = hydrolysierbare Gruppen

Y = polymeraktive Gruppe

**Abbildung 2.20:** Allgemeine Struktur bifunktioneller Organosilane

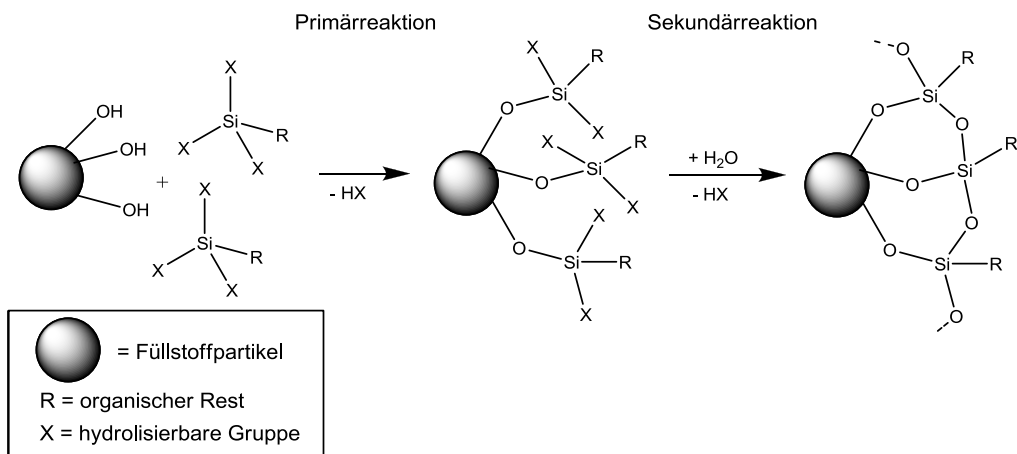
Als Spacer kommen in der Regel unverzweigte Alkylketten zum Einsatz. In den gegenwärtig kommerziell erhältlichen Organosilanen werden besonders häufig Propylspacer verwendet. Der Spacer führt zu einer Hydrophobierung der polaren Füllstoffoberfläche und erhöht dadurch die Kompatibilität zwischen Polymer und Füllstoff. Außerdem werden die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen geschwächt und der PAYNE-Effekt reduziert [69].

Endständig am Spacer befindet sich die polymeraktive Gruppe. Dies können zum Beispiel Vinyl-, Amino-, Methacryl-, Epoxy-, Thiocyanat- oder Thiolgruppen sein. Über sie wird eine spätere kovalente Bindung zum Polymer möglich, woraus die zum Teil starken Verstärkungseffekte silanisierter Kieselsäuren resultieren [70]. Die Wahl eines geeigneten Organosilans erfolgt auf Basis der chemischen Beschaffenheit des Polymers und des eingesetzten Vernetzungssystems.

Der Mechanismus der Silanisierung wird kontrovers diskutiert. Grundsätzlich wird dieser in zwei Schritte unterteilt, der Primär- und der Sekundärreaktion (Abbildung 2.21). Bei der Primärreaktion erfolgt die Umsetzung des organofunktionellen Silans mit den Silanolgruppen der Kieselsäure. Hierbei werden zwei mögliche Reaktionswege postuliert. Der erste Reaktionsweg sieht eine direkte Kondensationsreaktion zwischen Alkoxy- und Silanolgruppe vor. Der zweite geht davon aus, dass zunächst die

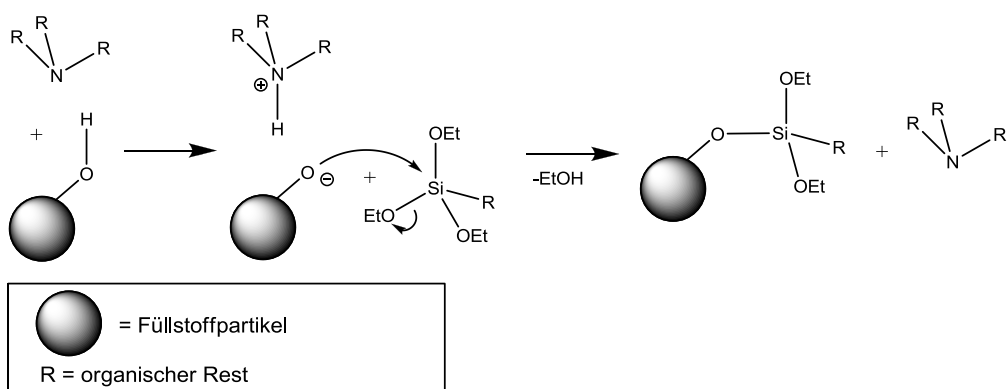


Alkoxygruppe hydrolysiert wird und erst anschließend eine Kondensation mit der Silanolgruppe stattfindet. In der langsameren Sekundärreaktion kommt es zur Quervernetzung der auf der Oberfläche immobilisierten Silanmoleküle [37, 71, 72].



**Abbildung 2.21:** Reaktionsmechanismus der Silanisierungsreaktion

Unter sauren oder basischen Bedingungen, durch erhöhte Wasserkonzentrationen und hohe Temperaturen lassen sich Primär- und Sekundärreaktion beschleunigen. So erfolgt durch die Zugabe von tertiären Aminen eine Aktivierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche [37, 73]. Der Mechanismus der Aktivierung von Silanolgruppen durch tertiäre Amine ist in Abbildung 2.22 dargestellt.



**Abbildung 2.22:** Katalyse der Silanisierung durch tertiäre Amine

Ebenso ist eine Autokatalyse bei Organosilanen mit vorhandener Aminofunktionalität möglich [37, 73].

Füllstoffe können nach drei verschiedenen Methoden mit dem organofunktionellen Silan zur Reaktion gebracht werden:

- In-situ-Verfahren:

Das organofunktionelle Silan wird der Kautschukmischung im Mischer während der Dispersionsphase des Füllstoffs zugesetzt (Reaktionstemperatur: 140 - 160 °C).

- Nassverfahren:

Zu einer wässrigen Füllstoffsuspension wird das Silan gegeben und anschließend bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht (Reaktionstemperatur: 80 °C).

- Trockenverfahren:

In einem Mischer werden Füllstoff und Silan miteinander vermischt und anschließend bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht (Reaktionstemperatur: 120 °C) [7, 9].

In der Kautschuktechnologie hat sich das in-situ Verfahren etabliert, da hierbei ohne weitere Verfahrensschritte während des Mischprozesses silanisiert werden kann. Nachteil des in-situ Verfahrens sind die dafür benötigten hohen Temperaturen. Diese sind notwendig, um den Ablauf der Sekundärreaktion gewährleisten zu können.

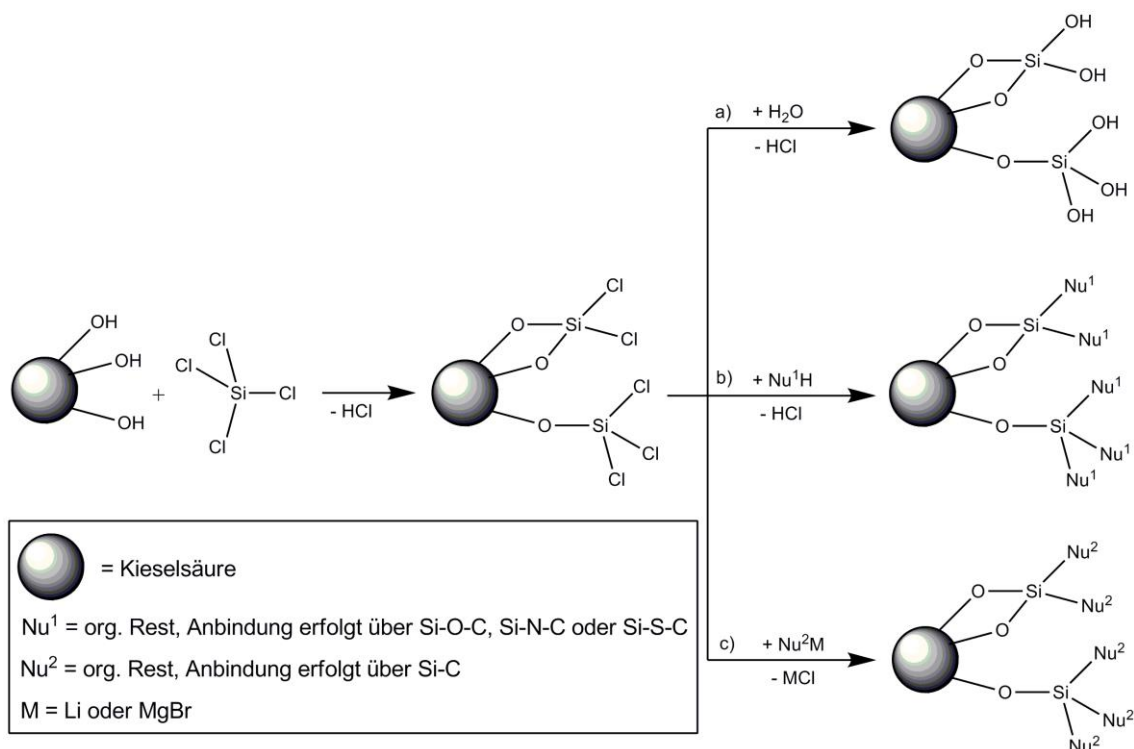
Die Oberflächenfunktionalisierung von Kieselsäuren mit Silanen hat verschiedene Vorteile. Wie bereits erwähnt, wird durch die Hydrophobierung der polaren Kieselsäuroberfläche dem ausgeprägten Agglomerationsverhalten der Kieselsäure entgegengewirkt und die Dispergierbarkeit erhöht. Die Viskosität der Mischung wird folglich reduziert und auch die Störung der basischen Schwefelvernetzung durch die aciden Silanolgruppen wird weitestgehend aufgehoben [9, 10].

Durch die Abnahme der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen wird ein schwächeres Füllstoffnetzwerk gebildet, was sich in einem reduzierten PAYNE-Effekt äußert.

Des Weiteren kann der Einsatz bifunktioneller Organosilane mit polymeraktiven funktionellen Gruppen zu einer kovalenten Anbindung zwischen Füllstoff und Polymer führen. Dies äußert sich in höheren Zugfestigkeiten, höheren Spannungswerten, höheren Abriebwiderständen, niedrigeren Druckverformungsresten und einem niedrigeren Rollwiderstand [7, 9]. Durch die geringere innere Reibung kommt es außerdem zu einer geringeren Wärmeentwicklung im Werkstoff.

### 2.4.4 Oberflächenmodifizierung mit Siliciumtetrachlorid

Eine äußerst flexible Methode der Oberflächenfunktionalisierung bietet ein im Arbeitskreis BINNEWIES entwickeltes Verfahren. Bei diesem wird in einem zweistufigen Prozess zunächst die Oberfläche des zu beschichtenden Substrats mit Siliciumtetrachlorid als Kupplungsreagenz unter Abspaltung von Chlorwasserstoff aktiviert. Geeignete Substrate sind Materialien mit nucleophil substituierbaren Gruppen (bevorzugt Hydroxygruppen) auf der Oberfläche. Die so generierten Si-Cl-Gruppen können im zweiten Prozessschritt durch Nucleophile substituiert werden (Abbildung 2.23). Somit lassen sich Produkteigenschaften wie Hydrolyseverhalten, Polarität, usw. durch die Auswahl der Nucleophile variieren. In Bezug auf Kieselsäuren liefert der Einsatz metallorganischer Verbindungen hydrolysestabile Produkte, während bei Verwendung von Alkoholen, Aminen und Thiolen die Hydrolysestabilität stark vom sterischen Anspruch des organischen Restes und vom Heteroatom abhängt [14, 15].



**Abbildung 2.23:** Schematische Darstellung der Oberflächenaktivierung mittels Siliciumtetrachlorid und anschließender Umsetzung mit verschiedenen Nucleophilen: a) Hydrolyse, b) Bildung hydrolyseempfindlicher Produkte, c) Bildung hydrolysestabiler Produkte

Eine permanente Hydrolysestabilität ist mit Alkoholen, Aminen und Thiolen nur sehr schwer realisierbar. Die Hydrolyseempfindlichkeit muss jedoch kein Nachteil sein, sondern kann genutzt werden, um das Nucleophil zeitverzögert in einer wässrigen Umgebung freizusetzen [74].

Die Attraktivität des Verfahrens liegt vor allem in der Vielfalt der zur Verfügung stehenden Nucleophile. Allein die Gruppe der Alkohole bietet bereits mehr Möglichkeiten zur Oberflächenfunktionalisierung als zurzeit Organosilane kommerziell verfügbar sind.

Durch die richtige Wahl des Nucleophils können mit diesem Verfahren die Eigenschaften von Materialien gezielt auf spezifische Anwendungen maßgeschneidert werden. Ein weiterer positiver Aspekt dieser Methode ist, dass theoretisch eine Verdreifachung der reaktiven Gruppen auf der Oberfläche möglich ist. Tatsächlich wird dies je nach Oberflächenbeschaffenheit des Substrats und sterischem Anspruch des Nucleophils limitiert. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass Siliciumtetrachlorid-Moleküle mit mehreren nucleophilen Oberflächengruppen reagieren.

Die Effektivität von Oberflächenfunktionalisierungen nach dieser Methode ist abhängig von der Partikelgröße und der Dichte nucleophiler Gruppen auf dem Substrat. Sind nur wenige nucleophile Gruppen auf der Oberfläche vorhanden, kann es zweckmäßig sein, die Oberfläche mit Säuren, Basen oder Oxidationsmitteln zu behandeln. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der nucleophilen Gruppen ist die Durchführung einer Reaktionskaskade. Hierzu wird nach dem ersten Prozessschritt hydrolysiert, anschließend erneut mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, usw. bis genügend Si-Cl-Gruppen vorhanden sind [75].

Die Zugabe einer Base (z. B. Triethylamin oder Pyridin) im zweiten Prozessschritt verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der Produkte [15]. Trotzdem werden nur bei sehr kleinen, sterisch anspruchslosen Nucleophilen hohe Funktionalisierungsgrade erreicht. Somit muss überprüft werden, inwiefern nicht umgesetzte Si-Cl-Gruppen in der späteren Anwendung schädlich sein können.

### 3 Einführung kovalent aufgepfropfter Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen

#### 3.1 Motivation und Zielsetzung

Für die Entwicklung eines neuartigen Hybridfüllstoffs war die Zielsetzung eine Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften Peroxidfunktionalitäten durch eine Oberflächenfunktionalisierung zu generieren. Wie bereits in Kapitel 2.4.3 erwähnt, ist es üblich, den Spacer von Organosilanen mit einer polymeraktiven Gruppe auszustatten, um während der Vulkanisation eine chemische Anbindung des Polymers auf dem Füllstoff zu gewährleisten. Dieses Ziel ist mit verschiedenen funktionellen Gruppen zu erreichen. Bisher sind jedoch keine peroxidmodifizierten Kieselsäuren für die Anwendung in der Kautschuktechnik beschrieben worden.

Das zurzeit am häufigsten verwendete Organosilan in der Kautschuktechnik ist TESPT, welches überwiegend im Reifensektor eingesetzt wird. In vielen anderen Elastomerprodukten finden sich ebenfalls Organosilane, die oft auf spezielle Anwendungen maßgeschneidert sind. In der Regel werden die Organosilane direkt während des Mischprozesses mit dem Füllstoff zur Reaktion gebracht. Dies ist mit bifunktionellen Organosilanen, die eine Peroxidfunktionalität im Molekül tragen, nur schwer realisierbar. Zum einen ist die Handhabung konzentrierter Peroxide aus sicherheitstechnischen Gründen wenn möglich zu vermeiden und zum anderen könnte es zu einer frühzeitigen Zersetzung der Peroxidgruppe durch die hohen Temperaturen bei der *in-situ* Silanisierung kommen.

Diese Probleme werden durch eine Vorsilanisierung mit anschließender Einführung der Peroxidfunktionalität umgangen. Durch die Immobilisierung des Peroxids auf der Füllstoffoberfläche wird der Peroxidgehalt so gering gehalten, dass keine sicherheitstechnischen Bedenken bestehen. Zudem wirkt die Immobilisierung stabilisierend auf das Peroxid. Um die Stabilität während der Verarbeitung zu gewährleisten, sollten die Zersetzungstemperaturen idealerweise zwischen 160 °C und 180 °C liegen. Analog zu phlegmatisierten Peroxiden wird eine ausreichende Lagerstabilität für die funktionalisierten Füllstoffpartikel erwartet.

Die Motivation für die Darstellung peroxidfunktionalisierter Kieselsäuren ist, dass diese nahezu universell in der Kautschuktechnik eingesetzt werden könnten. Sie sind weitestgehend unabhängig vom Vernetzungssystem und sowohl in gesättigten als auch in ungesättigten Polymeren einsetzbar. Darüber hinaus kann durch die hohen Peroxidgehalte in unmittelbarer Umgebung der Füllstoffpartikel eine lokale Übervernetzung stattfinden. Hierdurch wird ein gradueller Modulanstieg zwischen Polymer und Füllstoff erreicht. Dieser Effekt könnte interessante mechanische und dynamische Eigenschaften der Vulkanisate bewirken. Allgemein werden höhere Zugfestigkeiten, Spannungswerte, Rückprallelastizitäten, Härten und Abriebwiderstände, sowie niedrigere Druckverformungsreste erwartet.

Ein Nachteil der peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren sind die höheren Kosten für die Ausgangsmaterialien.

Zusammengefasst bieten peroxidfunktionalisierte Kieselsäuren eine interessante Alternative zu den bisher verfügbaren Organosilanen.

### 3.2 Konzeptionierung der Versuche

Die Einführung kovalent gebundener Peroxidgruppen auf Kieselsäuren kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden. In der vorliegenden Arbeit sollen fünf unterschiedliche Varianten untersucht werden.

Aufgrund der bisher im Arbeitskreis BINNEWIES durchgeführten Arbeiten bezieht sich der Lösungsansatz der ersten Variante auf eine Oberflächenfunktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid. Wie bereits in Abschnitt 2.4.4 beschrieben, erfolgt hierbei nach der Oberflächenaktivierung in einem zweiten Schritt die Substitution mit einem Nucleophil, in diesem Fall einem Hydroperoxid. Als Produkt wird ein siliciumorganisches Peroxid (Si-O-O-R) erhalten. Durch die Zersetzung der Peroxidgruppe werden die Radikale direkt auf der Kieselsäuroberfläche gebildet und nicht an einem Spacer.

Die übrigen vier Varianten basieren auf dem Ansatz die Kieselsäure zu silanisieren und in Folgeschritten am Spacer des Organosilans die Peroxidfunktionalität zu erzeugen. Durch Variation der Spacer und der Syntheserouten können auf diese Weise Peroxide unterschiedlicher Reaktivität generiert werden.

Bei Variante zwei wird 11-Bromundecyltrimethoxysilan (BUTMS) als Ausgangsmaterial verwendet. Nach erfolgter Vorsilanisierung kann das endständige Bromatom durch das Peroxoanion eines Hydroperoxids substituiert werden. Als Produkt wird ein immobilisiertes Dialkylperoxid erhalten.

Als dritte Variante ist eine Vorsilanisierung mit Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) vorgesehen. Die erhaltene modifizierte Kieselsäure wird im Folgenden mit Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid umgesetzt. Hierdurch werden auf der Kieselsäuroberfläche reaktive Carbonsäurechloridgruppen eingeführt, die im letzten Reaktionsschritt mit einem Hydroperoxid zur Reaktion gebracht werden. Als Produkt wird eine peroxidfunktionalisierte Kieselsäure erhalten, die bei ihrer Zersetzung resonanzstabilisierte Radikale bildet.

In Variante vier soll mit kommerziell günstig verfügbaren Ausgangsmaterialien eine Kieselsäure mit radikalbildenden Gruppen ausgestattet werden. Hierzu wird analog zur dritten Variante mit APTMS, das unter anderem als Dynasilan® AMMO im Handel verfügbar ist, vorsilanisiert. Anschließend wird mit 2,4-Dichlorbenzoylperoxid (DCB) umgesetzt, das großtechnisch als Vernetzer für Silikonkautschuke verwendet wird. Auf diese Weise können sowohl Peroxid- als auch N-Benzoyloxyaminfunktionalitäten, die ebenfalls bei Erhitzung in Radikale zerfallen, auf der Kieselsäuroberfläche erhalten werden.

Die fünfte Variante greift zurück auf ein bifunktionelles Organosilan, das (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan (ACTMS), welches seinerseits eine polymeraktive Gruppe aufweist. Nach erfolgter Vorsilanisierung wird die Peroxidfunktionalität durch eine Additionsreaktion zwischen einem Hydroperoxid und der Doppelbindung eingeführt. Der Vorteil dieser Syntheseroute liegt darin, dass selbst bei einer unvollständigen Umsetzung der Acrylgruppen, diese für eine kovalente Verknüpfung von Polymer und Füllstoff genutzt werden können.

Des Weiteren soll die Funktionalisierung der Füllstoffe so weit optimiert werden, dass auf der Füllstoffoberfläche genügend Peroxidgruppen vorhanden sind, um eine gute Anbindung zwischen Polymer und Füllstoff zu ermöglichen. Mit Hilfe von *Bound-Rubber*-Bestimmungen soll die Anbindung des Polymers auf der Füllstoffoberfläche nachgewiesen werden. Zur Beurteilung des Potentials der modifizierten Kieselsäure als Verstärkungsfüllstoff werden Probemischungen in Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

(EPDM) angefertigt und anschließend die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate untersucht.

Für eine gute Vergleichbarkeit werden bei allen Varianten die gleichen Ausgangsmaterialien eingesetzt. Dies ist zum einen die gefällte Kieselsäure Ultrasil® VN3, die als Substrat dient, und tert.-Butylhydroperoxid (TBHP), über welches die Peroxidgruppe eingeführt wird. Je nach Synthesebedingungen wird das TBHP hierbei als wasserfreie Lösung in Decan oder als wässrige Lösung eingesetzt.

### 3.3 Synthese siliciumorganischer Peroxide auf Kieselsäuroberflächen mittels Siliciumtetrachlorid

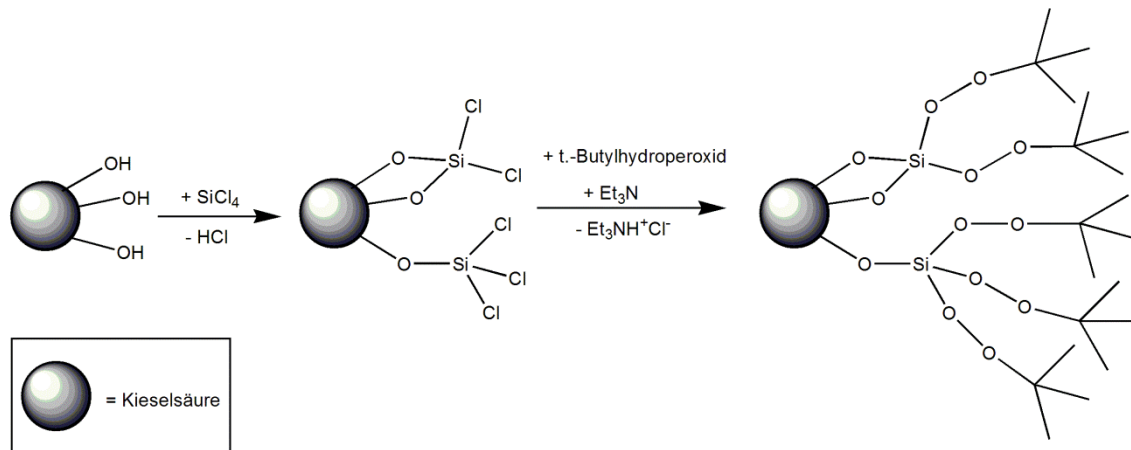
In der Fachliteratur ist eine Vielzahl siliciumorganischer Peroxide bekannt. Diese lassen sich unterteilen in Silylhydroperoxide ( $R_3SiOOH$ ), Disilylperoxide ( $R_3SiOOSiR_3$ ) und Alkylsilylperoxide ( $R_3SiOOCR_3$ ). Die Anwendungsbereiche dieser Verbindungen liegen in der radikalischen Polymerisation und in der Vulkanisation [76].

Die Darstellung siliciumorganischer Peroxide kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Für die Synthese von Alkylsilylperoxiden der allgemeinen Formel  $R_3SiOOCR_3$  ist die gebräuchlichste Methode die nucleophile Substitution von Halogensilanen mit Alkylhydroperoxiden [77, 78].



Analog zu diesem Verfahren sollen Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen eingeführt werden, indem diese zunächst mit Siliciumtetrachlorid aktiviert werden. Anschließend werden die gebildeten hochreaktiven Si-Cl-Gruppen entsprechend Gleichung 3.1 durch ein Hydroperoxid substituiert. Des Weiteren wird durch den Einsatz von Triethylamin der freigesetzte Chlorwasserstoff abgefangen und das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschoben. Die stattfindende Komplexbildung zwischen tertiärem Amin und Hydroperoxid stört die Reaktion nicht, da der gebildete Komplex ebenfalls in der Lage ist, das Chloratom nucleophil zu substituieren [77]. Die Syntheseroute der ersten Variante ist in Abbildung 3.1 dargestellt.





**Abbildung 3.1:** Syntheseroute zur Einführung von kovalent gebundenen Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen

Durch die Immobilisierung von Peroxidgruppen auf der Kieselsäuroberfläche soll ein Verstärkungsfüllstoff hergestellt werden, der während der Vulkanisation eine kovalente Bindung zwischen Polymer und Füllstoff ermöglicht.

In der Literatur finden sich verschiedene Artikel, die eine vergleichbare Funktionalisierung von Kieselsäuren beschreiben [17, 79, 80]. Allerdings wird bei den dort ausgeführten Ansätzen ein anderes Anwendungsziel verfolgt. So beschreiben beispielsweise JIANG und IRGUM die Darstellung einer zwitterionischen stationären Phase zur Trennung von organischen und anorganischen Anionen, Kationen und Ampholyten. Als Ausgangsmaterial für die Synthese des Säulenmaterials verwenden JIANG und IRGUM eine Kieselsäure deren Oberfläche in einem ersten Schritt mit Thionylchlorid aktiviert wird. Die erzeugten Si-Cl-Gruppen werden anschließend mit einem Hydroperoxid umgesetzt. Über diese bindet im letzten Schritt das zwitterionische Monomer in einer Polymerisationsreaktion kovalent auf der Kieselsäuroberfläche an [79].

BACHMANN et al. beschreiben ebenfalls die Funktionalisierung einer Kieselsäure zur Herstellung einer stationären Phase für die HPLC. Zur Aktivierung der Kieselsäuren benutzen sie verschiedene Reagenzien. Diese sind Thionylchlorid, Siliciumtetrachlorid und Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid. Nach erfolgter Aktivierung werden die Kieselsäuren auch hier mit einem Hydroperoxid umgesetzt. Die erhaltenen Produkte werden in Polymerisationsreaktionen mit Styrol eingesetzt, wodurch Kieselsäuren mit aufgepfropften Polystyrolketten generiert werden [17].

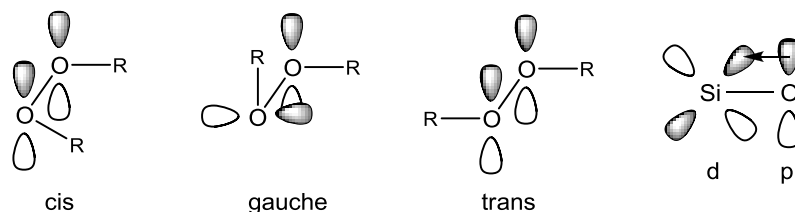
Neben den beiden genannten Verfahren sind weitere bekannt, bei denen Polymere über einen radikalischen Mechanismus auf Kieselsäuren aufgepfropft werden. So polymerisieren SUCKEVERIENE et al. beispielsweise Styrol mit Benzoylperoxid in Gegenwart von Kieselsäurenanopartikeln. Anschließend werden die Kieselsäurepartikel mit Xylol extrahiert und als Produkt eine Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften Polymerketten erhalten [80].

Allgemein betrachtet wird die Chemie der Peroxide bestimmt von der Schwäche der O-O-Bindung. Hinzu kommt bei siliciumorganischen Peroxiden als weiterer Faktor die sehr stabile Si-O-Bindung. Reines Bis(trimethylsilyl)peroxid ist beispielsweise bis 150 °C stabil. In Gegenwart von Wasser hydrolysiert es jedoch schnell unter Freisetzung von Wasserstoffperoxid [77].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen von Alkylsilylperoxiden wurde ausschließlich mit TBHP gearbeitet. Dieses ist eines der stabilsten bekannten Hydroperoxide. Selbst bei Temperaturen von 50 bis 75 °C zeigt es keine nennenswerte Zersetzung und ist somit in den Synthesen gut handhabbar [81, 82].

Im Folgenden sollen die Unterschiede zwischen organischen und siliciumorganischen Peroxiden betrachtet werden.

Die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome in organischen Peroxiden sind in einem 2p-Orbital und in einem Orbital mit 2s-Charakter lokalisiert. Bei siliciumorganischen Peroxiden kann es zur Überlappung des doppelt besetzten 2p-Orbitals des Sauerstoffs mit einem freien 3d-Orbital des Siliciums kommen (Abbildung 3.2). Hierdurch wird die Elektronendichte im 2p-Orbital des Sauerstoffs herabgesetzt und die Destabilisierung durch die p-p-Wechselwirkungen reduziert. Die Folge ist eine Verkürzung und Stabilisierung der O-O-Bindung [77].



**Abbildung 3.2:** Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare in organischen und siliciumorganischen Peroxiden [77]

Aufgrund der in Bezug auf C-O-Bindungen längeren Si-O-Bindung wird auch der Einfluss sterischer Effekte verringert und dadurch die Stabilität des siliciumorganischen Peroxids erhöht [77].

Bei Betrachtung der Reaktivität kommt hinzu, dass Siloxylradikale deutlich schneller an Doppelbindungen addieren als ihre Kohlenstoffanaloga [83].

Die Kombination der relativ hohen Stabilität der siliciumorganischen Peroxidgruppe und ihre hohe Reaktivität gegenüber Doppelbindungen macht Kieselsäuren mit kovalent gebundenen Peroxidgruppen als möglichen Füllstoff in der Kautschuktechnik interessant.

### 3.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit des Siliciumtetrachlorids, der oberflächenaktivierten Kieselsäure und des Produktes erfordert wasserfreie Bedingungen während der Synthese. Aus diesem Grund werden sämtliche Synthesen in getrockneten Gefäßen und unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Für die Darstellung von Kieselsäuren mit kovalent aufgepfropften siliciumorganischen Peroxiden wird die Kieselsäure in einem Schlenkkolben vorgelegt und in einem ersten Reaktionsschritt mit Siliciumtetrachlorid bzw. mit einer Siliciumtetrachlorid-Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel suspendiert. Hierbei erfolgt die Zugabe des Siliciumtetrachlorids bzw. der Siliciumtetrachlorid-Lösung im Argongegenstrom. Die Suspension wird für 16 Stunden im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Es wird permanent ein schwacher Argonstrom zur Aufrechterhaltung der Schutzgasatmosphäre durch die Apparatur geleitet. Nach dem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wird das im Überschuss eingesetzte Siliciumtetrachlorid und gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel durch Auskondensieren entfernt. Anschließend wird die oberflächenaktivierte Kieselsäure bei einem Unterdruck von  $10^{-2}$  mbar bei Raumtemperatur für eine Stunde getrocknet.

Die oberflächenaktivierte Kieselsäure wird im Eisbad auf 0 °C abgekühlt und in tert.-Butylmethylether (MTBE) suspendiert. Zu der Suspension werden Triethylamin (3 eq) und tert.-Butylhydroperoxid (1 eq; 5,5 M in n-Decan) gegeben und das Reaktionsgemisch für fünf Stunden bei 0 °C unter einem konstanten Argonstrom

gerührt. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf eine gefällte Kieselsäure mit durchschnittlich sechs Silanolgruppen/nm<sup>2</sup> und der Annahme, dass diese durch die Umsetzung mit Siliciumtetrachlorid verdreifacht werden. Es ist zu beachten, dass eine solche ideale Umsetzung der Silanolgruppen nicht realistisch ist und lediglich als Bezugssystem für die Ansatzberechnungen dienen soll.

Nach beendeter Reaktion wird die Suspension über eine Schlenkfritte (P4) abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Das erhaltene Produkt wird bei Raumtemperatur zunächst für zwei Stunden bei einem Unterdruck von 10<sup>-2</sup> mbar und anschließend für eine Dauer von 16 Stunden bei 10<sup>-5</sup> mbar an einer Diffusionspumpe getrocknet.

### 3.3.2 Charakterisierung mittels Siliciumtetrachlorid peroxidfunktionalisierter Kieselsäuroberflächen

In diesem Kapitel soll die Charakterisierung des peroxidfunktionalisierten Ultrasil® VN3 exemplarisch an einer repräsentativen Probe diskutiert werden. Die Aktivierung der Kieselsäuroberfläche dieser Probe wurde in Siliciumtetrachlorid ohne weitere Lösungsmittel durchgeführt. Die übrigen Reaktionsschritte wurden, wie im vorigen Kapitel erläutert, ausgeführt.

Für eine systematische Bezeichnung der Proben in dieser Arbeit werden folgende Kürzel zur Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte verwendet:

Substrat:	VN3
Vorbehandlung der Oberfläche:	SiCl <sub>4</sub>
<u>Einführung der Peroxidfunktionalität:</u>	<u>TBHP</u>
Probenbezeichnung:	VN3/SiCl <sub>4</sub> /TBHP

Zur Charakterisierung des erhaltenen Produkts wurden zunächst eine Kohlenstoffanalyse, eine Physisorptionsmessung und eine pH-Wert-Bestimmung durchgeführt. Außerdem wurde der Gehalt immobilisierter Peroxidgruppen mittels iodometrischer Titration erfasst. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.1

zusammengestellt. Als Referenz wurde unbehandeltes Ultrasil® VN3 eingesetzt, das analog zum funktionalisierten Material charakterisiert wurde.

**Tabelle 3.1:** Charakterisierung des über Siliciumtetrachlorid peroxidfunktionalisiertem Ultrasil® VN3

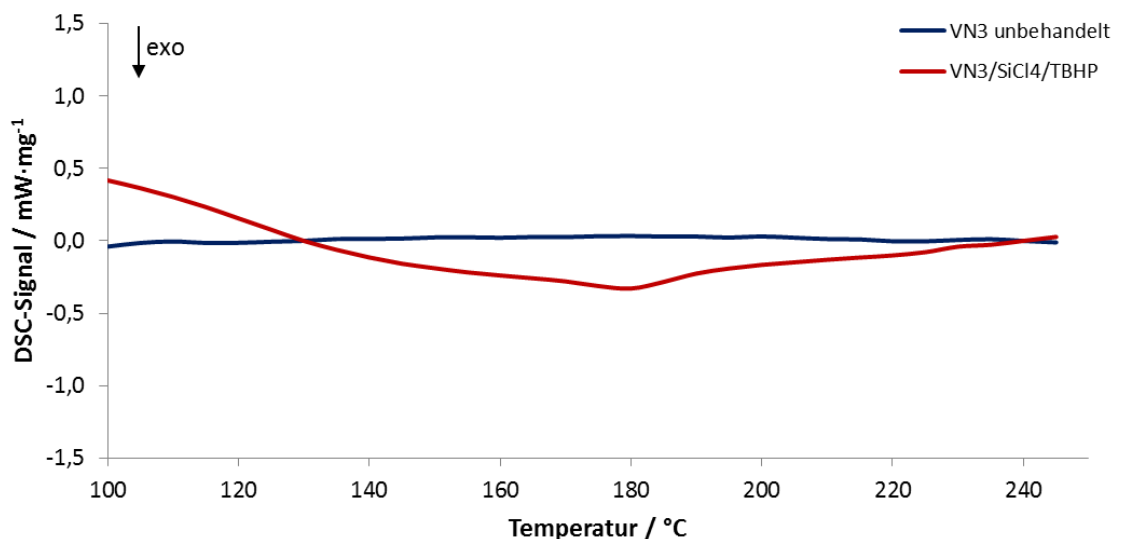
	VN3 unbehandelt	VN3/SiCl <sub>4</sub> /TBHP
w(C) / %	0,03	2,05
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,02	0,36
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	175	147
pH-Wert	5,48	1,64

Bei Betrachtung der in Tabelle 3.1 dargestellten Werte wird deutlich, dass die Einführung von Peroxidgruppen auf der Kieselsäuroberfläche erfolgreich war. Der Peroxidgehalt steigt von 0,02 mmol auf 0,36 mmol pro Gramm Füllstoff. Außerdem kann eine durch den tert.-Butylrest verursachte Zunahme des Kohlenstoffmassenanteils  $w(C)$  beobachtet werden. Ausgehend von der Annahme, dass der gesamte erfasste Kohlenstoff von den tert.-Butylresten stammt, würde dies einem Peroxidgehalt von 0,43 mmol pro Gramm Füllstoff entsprechen. Dieser Wert korreliert sehr gut mit dem analytisch bestimmten Peroxidgehalt. Der in Bezug auf die immobilisierten Peroxidgruppen geringfügig zu hohe Kohlenstoffmassenanteil kann auf Lösungsmittelreste in der Probe zurückgeführt werden.

Die Abnahme der spezifischen Oberfläche um ca. 30 m<sup>2</sup>/g kann darüber erklärt werden, dass durch die Siliciumtetrachloridbehandlung nicht nur die Oberfläche der Kieselsäure aktiviert wird, sondern auch Primärpartikel und Aggregate teilweise miteinander verwachsen.

Ursächlich für den niedrigen pH-Wert der funktionalisierten Probe sind nicht umgesetzte Chloratome der aktivierten Kieselsäure. Diese lassen sich zumindest qualitativ mittels EDX auf der Oberfläche durch einen Vergleich mit unbehandeltem Ultrasil® VN3 nachweisen. Die ermittelten Werte betragen für das unbehandelte Ultrasil® VN3 0,02 Massenprozent, für die funktionalisierte Probe 0,93 Massenprozent. Eine exakte Quantifizierung gestaltet sich jedoch schwierig. Die somit unvollständige Umsetzung der Chloratome ist auf die sterische Hinderung durch den tert.-Butylrest zurückzuführen.

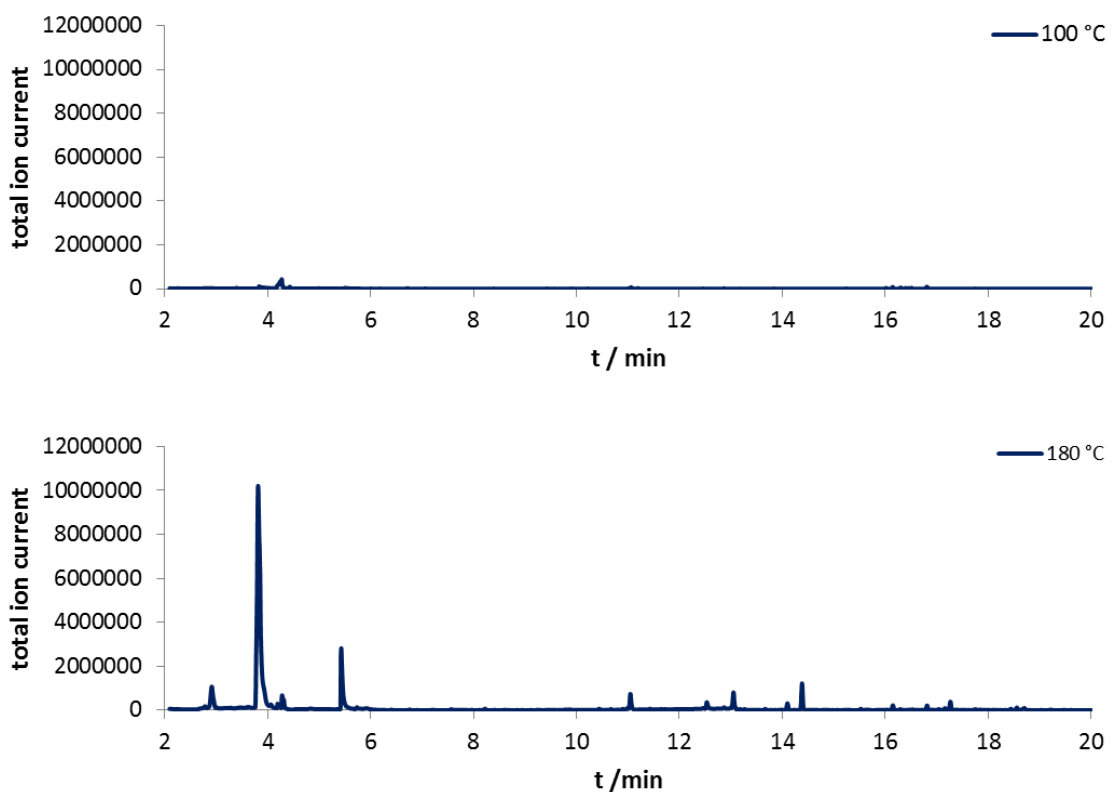
Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) wurde die Zersetzungstemperatur der neu gebildeten siliciumorganischen Peroxidfunktionalität bestimmt. Während das unbehandelte Ultrasil® VN3 im Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C weder endo- noch exotherme Prozesse aufweist, kann für das peroxidfunktionalisierte Ultrasil® VN3 im Bereich von 130 °C bis 230 °C ein gestrecktes schwaches exothermes Signal beobachtet werden (Abbildung 3.3). Die maximale Intensität des exothermen Signals liegt bei 180 °C. Die Zersetzungstemperatur des VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP liegt somit im gewünschten Temperaturbereich. Dennoch wäre ein engerer Zersetzungsbereich des Peroxids wünschenswert, um eine besser definierte Zersetzungstemperatur zu haben. Das unter 130 °C sichtbare endotherme Signal ist vermutlich auf Lösungsmittel- oder Triethylaminreste zurückzuführen.



**Abbildung 3.3:** DSC-Diagramm der Probe VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP im Vergleich zu unbehandeltem Ultrasil® VN3 (Gas: Ar, Aufheizrate: 5 K/min)

Die Zersetzungstemperatur von TBHP beträgt ca. 90 °C. Im Gegensatz hierzu beginnt die Zersetzung der aufgepfropften Peroxidgruppen erst bei ca. 130 °C. Dieser deutliche Anstieg der Zersetzungstemperatur ist durch die höhere Stabilität von Alkylsilylperoxiden im Vergleich zu Hydroperoxiden zu erklären und gibt einen Hinweis auf eine erfolgreiche kovalente Anbindung der Peroxidfunktionalität auf der Kieselsäureoberfläche.

Zur weiteren Untersuchung der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure wurde diese mittels Thermodesorption (TDS) analysiert. Hierfür wurde die Probe zunächst für 15 Minuten bei 100 °C und anschließend nochmals für 15 Minuten bei 180 °C geheizt. Nach jeder Heizphase wurde das in einer Kühlfalle aufgefangene Material mit Hilfe einer Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometer (GC/MS) untersucht. Abbildung 3.4 zeigt die Chromatogramme der beiden Desorptionschritte.



**Abbildung 3.4:** Chromatogramme der Thermodesorptionsmessungen von VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP bei 100 °C (oben) und 180 °C (unten)

Bei 100 °C werden praktisch keine Verunreinigungen detektiert. Bei einer Retentionszeit  $t_R$  von 4,3 Minuten wird lediglich ein sehr schwaches, nicht eindeutig identifizierbares Signal erhalten. Dies bestätigt die Beobachtung aus der DSC, dass kein ungebundenes TBHP mehr vorliegt. Weiterhin zeigt dies, dass die aufgepfropften Peroxidgruppen bei 100 °C für eine gewisse Zeit stabil sind und sich nur geringfügig zersetzen.

Bei 180 °C wird hingegen ein starkes Signal ( $t_R = 3,8$  Minuten) detektiert, das dem tert.-Butoxyradikal des siliciumorganischen Peroxids zugeordnet werden kann.

Außerdem konnte Triethylamin ( $t_R = 5,4$  Minuten) nachgewiesen werden. Neben diesen sind im Chromatogramm weitere Peaks vorhanden ( $t_R = 2,9$  Minuten, 11,0 Minuten, 13,1 Minuten, 14,4 Minuten) die nicht zweifelsfrei identifiziert werden können. Hierbei könnte es sich um Reaktionsprodukte handeln, die aus Reaktionen der gebildeten Radikale mit anderen Reagenzien hervorgegangen sind.

### 3.3.3 Einstellung der Produkteigenschaften

Die Anbindung des Polymers auf der funktionalisierten Kieselsäuroberfläche ist in erster Linie abhängig von deren Eigenschaften, wie beispielsweise Peroxidgehalt, pH-Wert und spezifischer Oberfläche. In diesem Kapitel soll eine Optimierung der peroxidmodifizierten Kieselsäure durchgeführt bzw. die Änderungen der Produkteigenschaften in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern betrachtet werden.

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel auf den oberflächenaktivierenden Schritt mit Siliciumtetrachlorid untersucht. Hierfür wurden Versuche in reinem Siliciumtetrachlorid und in Lösungen aus Siliciumtetrachlorid mit Tetrahydrofuran, Dichlormethan bzw. Cyclohexan durchgeführt.

Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Oberflächenaktivierung mit reinem Siliciumtetrachlorid erfolgte. Bei der Verwendung von 1:1 Gemischen aus Siliciumtetrachlorid und Dichlormethan bzw. Cyclohexan wurden etwas geringere Peroxidgehalte erhalten. Eine Aktivierung der Oberfläche in Gegenwart von Tetrahydrofuran ist nicht empfehlenswert. Tetrahydrofuran ist in der Regel mit dem Radikalfänger Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) stabilisiert, der ebenfalls mit Siliciumtetrachlorid reagieren kann. Dies spiegelt sich in erhöhten Kohlenstoffmassenanteilen wieder, die einen deutlich höheren Peroxidgehalt vermuten lassen, als tatsächlich vorliegt.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche wurden ausschließlich mit unverdünntem Siliciumtetrachlorid durchgeführt. Die variierten Versuchsparameter sind der Wassergehalt der Kieselsäure, die Reaktionstemperatur und die eingesetzte Stoffmenge Hydroperoxid.

Die erste Versuchsreihe wurde mit handelsüblichen Ultrasil® VN3 durchgeführt, das ohne Trocknung mit dem Siliciumtetrachlorid umgesetzt wurde. Das hier auf der Oberfläche adsorbierte Wasser reagiert mit Siliciumtetrachlorid intermediär zu



Chlorsiloxanen, die ihrerseits wieder mit der Oberfläche reagieren können. Hierbei wird zum einen eine frische Kieselsäuroberfläche generiert, zum anderen ist es möglich, dass sich verzweigte Strukturen auf der Oberfläche bilden, wodurch mehr reaktive Zentren für die folgende Substitution zur Verfügung stehen. Gleichzeitig besteht allerdings eine erhöhte Gefahr, die Kieselsäureaggregate in den Agglomeraten miteinander zu verbinden.

Die Versuche wurden wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben durchgeführt. Hierbei wurde während der Substitution bei verschiedenen Temperaturen gearbeitet (0 °C, 25 °C, 50 °C). Aufgrund der höheren Temperaturen wurden zwei Äquivalente TBHP statt einem eingesetzt. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass stets ausreichend TBHP für die nucleophile Substitution zur Verfügung steht. Die aus der ersten Versuchsreihe gewonnenen Daten sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

Die zweite Versuchsreihe ist analog zur ersten. Einziger Unterschied ist, dass hier nicht mit MTBE als Lösungsmittel gearbeitet wurde, sondern stattdessen die 5,5 molare TBHP-Lösung in n-Decan (10 eq TBHP) gleichzeitig als Lösungsmittel und Reagenz eingesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 3.3 erfasst.

**Tabelle 3.2:** Ergebnisse der ersten Versuchsreihe mit ungetrocknetem Ultrasil® VN3 bei verschiedenen Temperaturen und 2 eq TBHP in MTBE

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
w(C) / %	2,82	2,86	3,26
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,71	0,39	0,14
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	130	135	136
pH-Wert	1,77	2,30	7,81

**Tabelle 3.3:** Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe mit ungetrocknetem Ultrasil® VN3 bei verschiedenen Temperaturen und 10 eq TBHP ohne weitere Zugabe von MTBE

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
w(C) / %	2,93	2,48	3,01
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,75	0,42	0,45
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	135	134	138
pH-Wert	1,95	5,56	7,19

Mit steigender Reaktionstemperatur sinkt der Peroxidgehalt, wobei der Kohlenstoffmassenanteil geringfügig zunimmt. Die Ursache hierfür ist, dass mit steigender Temperatur der Zerfall des TBHP beschleunigt wird und zur Bildung von tert.-Butanol führt, das ebenfalls mit der aktivierten Kieselsäure reagieren kann. Des Weiteren kann nicht ausgeschlossen werden, dass bereits auf der Oberfläche immobilisierte Peroxidgruppen mit der umgebenden organischen Matrix reagieren.

Die Betrachtung des pH-Wertes zeigt, dass die funktionalisierten Kieselsäuren mit zunehmender Reaktionstemperatur einen höheren pH-Wert aufweisen. Dies kann zum einen dadurch verursacht werden, dass bei höheren Temperaturen mehr TBHP zerfällt und das hierbei gebildete Wasser mit Si-Cl-Gruppen der oberflächenaktivierten Kieselsäure reagiert. Zum anderen können sich die gebildeten siliciumorganischen Peroxidgruppen zersetzen, wodurch Si-Cl-Gruppen in Silanolgruppen überführt werden würden. Da hierdurch die sterische Hinderung restlicher Si-Cl-Gruppen auf der Oberfläche abnimmt, wäre außerdem ein höherer Umsatz bei der Substitution der verbliebenen Si-Cl-Gruppen zu erwarten.

Im Vergleich der Versuchsreihen sind in der zweiten Versuchsreihe ein deutlicher Anstieg des Peroxidgehalts und ebenfalls eine stärkere Zunahme des pH-Wertes zu beobachten.

Die spezifische Oberfläche ist bei allen Versuchen nahezu identisch und liegt im Bereich von 130 bis 138 m<sup>2</sup>/g.

Die dritte und vierte Versuchsreihe wurden analog zu den ersten beiden durchgeführt, mit dem Unterschied, dass hier das Ultrasi® VN3 über Nacht bei 150 °C und einem Unterdruck von 10<sup>-5</sup> mbar getrocknet wurde. Die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen sind in den Tabellen 3.4 und 3.5 aufgelistet.

**Tabelle 3.4:** Ergebnisse der dritten Versuchsreihe mit getrocknetem Ultrasil® VN3 bei verschiedenen Temperaturen und 2 eq TBHP in MTBE

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
w(C) / %	2,86	2,51	3,06
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,44	0,29	0,21
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	155	154	149
pH-Wert	2,92	5,06	6,20

**Tabelle 3.5:** Ergebnisse der vierten Versuchsreihe mit getrocknetem Ultrasil® VN3 bei verschiedenen Temperaturen und 10 eq TBHP ohne weitere Zugabe von MTBE

Temperatur	0 °C	25 °C	50 °C
w(C) / %	3,06	2,51	3,17
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,68	0,49	0,57
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	156	157	152
pH-Wert	2,58	5,42	5,82

Wie erwartet sind die Peroxidgehalte, die mit getrocknetem Ultrasil® VN3 erzielt werden können, geringer im Vergleich zum ungetrockneten Material. Allerdings sind hier die erhaltenen Produkte weniger acide und haben größere Oberflächen, die im Bereich von 149 bis 157 m<sup>2</sup>/g variieren. Die Kohlenstoffmassenanteile bleiben auf dem gleichen Niveau wie in den ersten beiden Versuchsreihen.

Die Versuche mit getrocknetem Ultrasil® VN3 liefern weniger saure Produkte und auch bessere Ergebnisse für die spezifische Oberfläche. Ein weiterer Vorteil ist, dass hier die Bildung von Chlorsiloxanen weitestgehend ausgeschlossen werden kann und als unberechenbarer Faktor entfällt. Die erhaltenen Peroxidgehalte sind allerdings bei ungetrocknetem Ultrasil® VN3 geringfügig höher.

Die unter Verwendung von zehn Äquivalenten TBHP synthetisierten Proben zeigen bessere Eigenschaften als die mit nur zwei Äquivalenten TBHP hergestellten. Diese Methode ist jedoch für die Synthese größerer Mengen peroxidfunktionalisierter Kieselsäure aufgrund der hohen Kosten für wasserfreies TBHP ungeeignet.

Für möglichst hohe Peroxidgehalte muss folglich bei 0°C mit ungetrocknetem Ultrasil® VN3 gearbeitet werden.

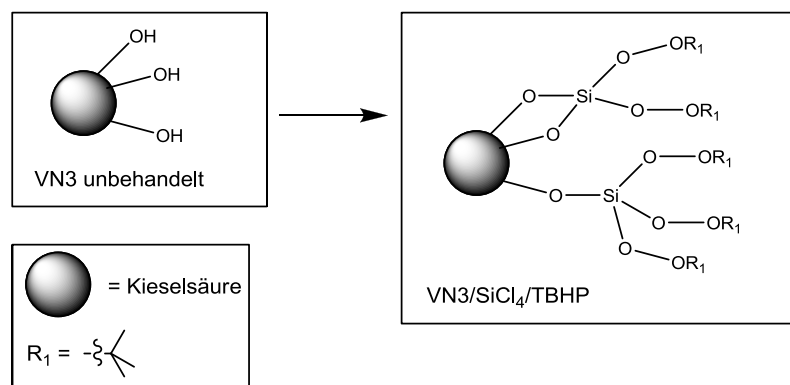
### 3.3.4 Bound-Rubber-Bestimmung an mittels Siliciumtetrachlorid peroxid-funktionalisierter Kieselsäure

Nachdem die Charakterisierung der Probe VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP gezeigt hat, dass die Synthese einer Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften siliciumorganischen Peroxidgruppen erfolgreich war, soll in diesem Kapitel die Reaktion zwischen einem Kautschuk und der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure betrachtet werden.

Hierzu wurden 5 phr der funktionalisierten Kieselsäure auf einem Walzwerk in einen EPDM (BUNA® EP G 3440) eingemischt. Als Referenz wurde eine analoge Mischung

mit unbehandeltem Ultrasil® VN3 angefertigt. Damit beide Mischungen miteinander vergleichbar sind, wurde mittels Elementaranalyse der Anteil des organischen Materials auf der Füllstoffoberfläche von Probe VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP bestimmt und die Rezepte auf den gleichen Gehalt Kieselsäure eingestellt. Die erhaltenen Rohmischungen wurden ohne weitere Additive oder Vernetzungschemikalien unmittelbar nach der Mischungsherstellung für 20 Minuten bei 180 °C geheizt.

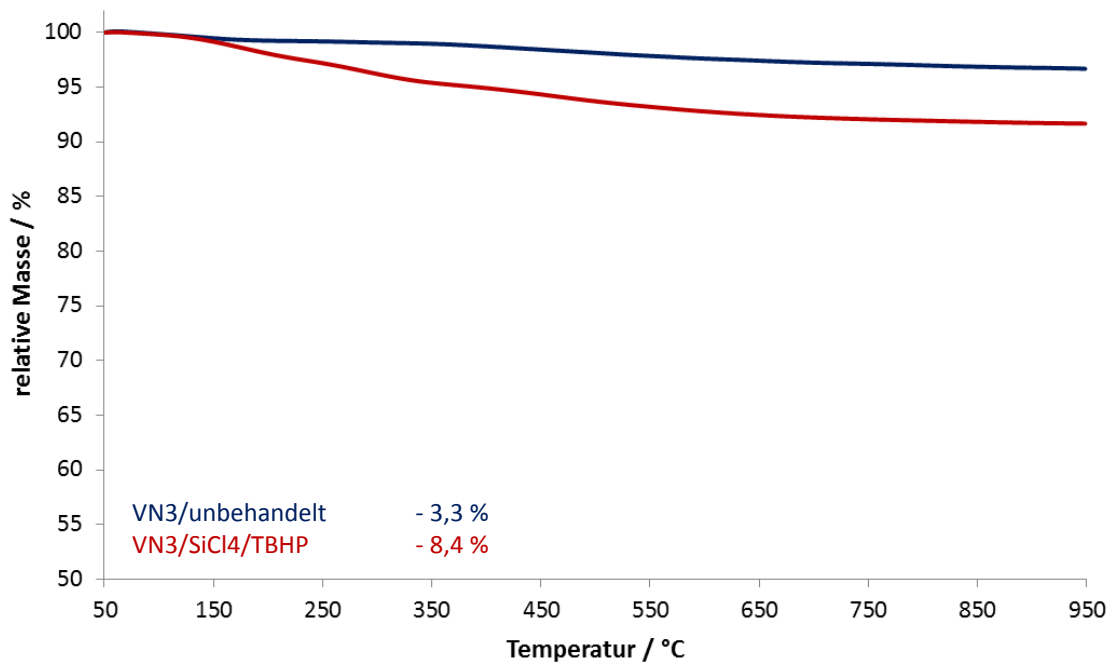
An den geheizten Probenmischungen wurden zum Nachweis einer Anbindung zwischen funktionalisierter Kieselsäure und Kautschuk *Bound-Rubber*-Bestimmungen durchgeführt. Die Durchführung der *Bound-Rubber*-Bestimmung wird im Anhang (Kapitel 6.1.3) ausführlich beschrieben. Das Schema in Abbildung 3.5 zeigt nochmals die Strukturen der eingemischten Füllstoffe.



**Abbildung 3.5:** Schema der für die *Bound-Rubber*-Bestimmung eingemischten Füllstoffe

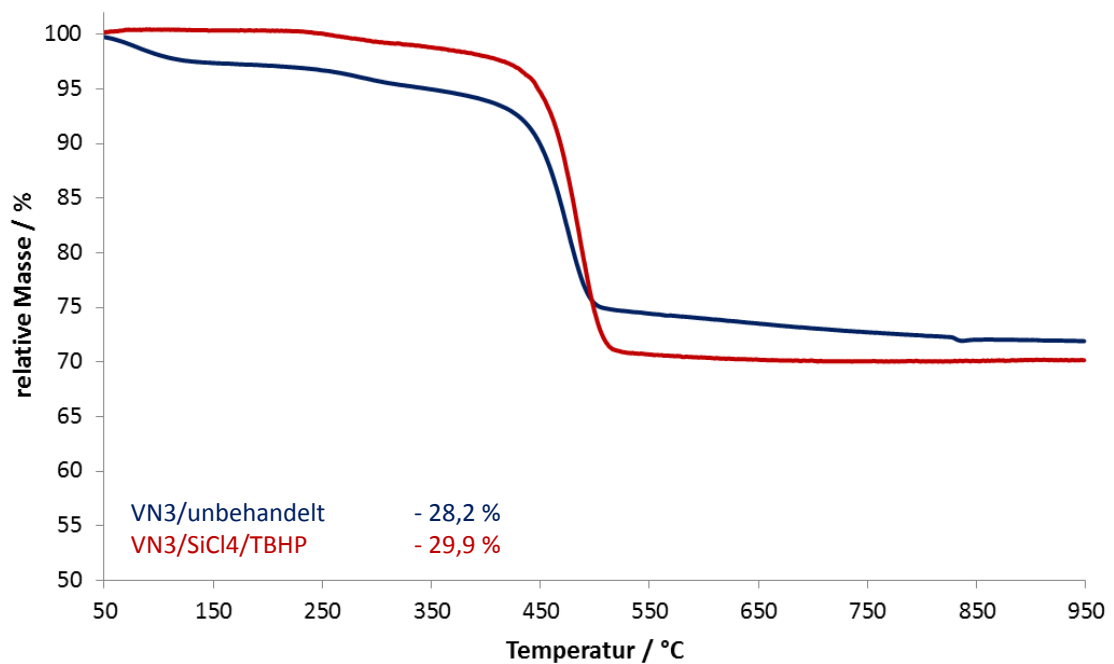
Die thermogravimetrische Analyse (TGA) der reinen Füllstoffe vor dem Einmischen (Abbildung 3.6) zeigt, dass der Massenverlust bei unbehandeltem Ultrasil® VN3 erwartungsgemäß geringer als bei der funktionalisierten Kieselsäure ist. Der Massenverlust des unbehandelten Ultrasil® VN3 von 3,3 % ist auf die Abgabe von Wasser zurückzuführen. Dieses liegt zum einen herstellungsbedingt physisorbiert auf der Kieselsäureoberfläche vor, zum anderen kann durch die Kondensation von oberflächennahen Silanolgruppen Wasser abgegeben werden.

Der Massenverlust der funktionalisierten Kieselsäure beträgt 8,4 % und wird verursacht durch die Abspaltung der tert.-Butoxygruppen von der Kieselsäureoberfläche. Des Weiteren tritt auch hier eine Kondensationsreaktion unter Bildung von Siloxangruppen auf.



**Abbildung 3.6:** TGA der in Abbildung 3.5 dargestellten Füllstoffe (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

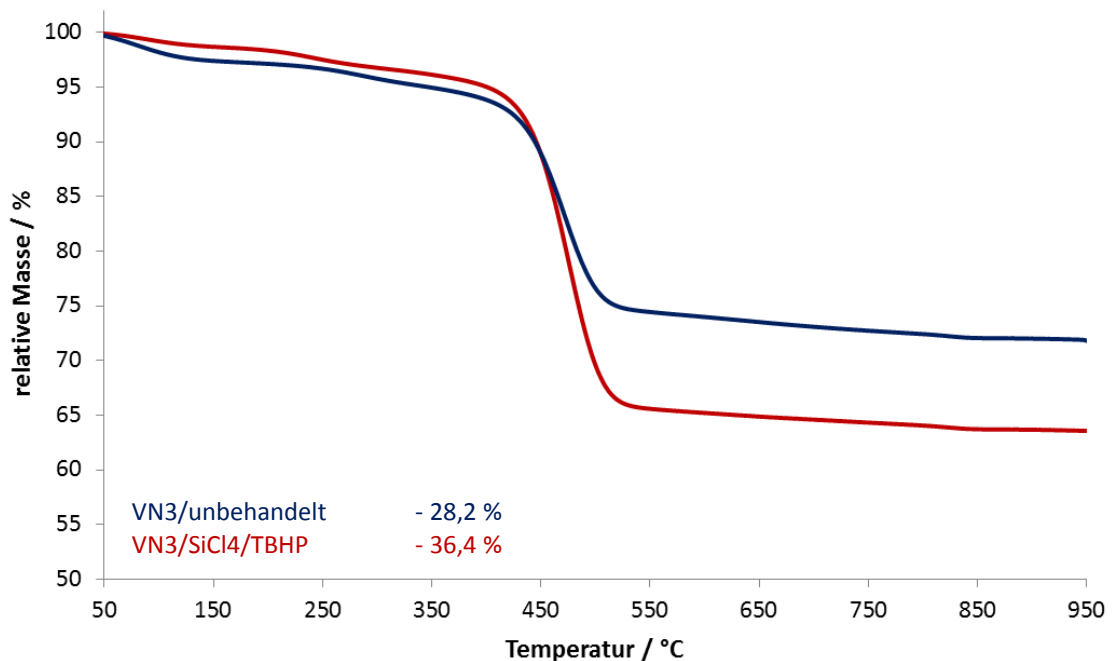
Die TGA der aus den ungeheizten Mischungen (Rohmischungen) durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel ist in Abbildung 3.7 dargestellt.



**Abbildung 3.7:** TGA der aus den Rohmischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Die aus den Rohmischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffe zeigen sowohl für das unbehandelte Ultrasil® VN3 als auch für die peroxidfunktionalisierte Probe ähnliche Massenverluste von 28,2 % und 29,9 %. Der hierbei detektierte Massenverlust stammt in beiden Proben von dem nicht mehr extrahierbaren Kautschuk, der entweder auf der Kieselsäuroberfläche immobilisiert oder als *occluded rubber* in Hohlräumen der Aggregate und Agglomerate eingeschlossen wurde.

Die *Bound-Rubber*-Bestimmung der Rohmischungen wurde zwar unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, dennoch kann eine teilweise Hydrolyse des siliciumorganischen Peroxids nicht vollständig ausgeschlossen werden. Das freigesetzte TBHP wäre dann unter den gegebenen Bedingungen in der Lage, eine Polymerisation zu initiieren, was bei den geringen Gehalten eine Gelbildung und somit in Bezug auf den Bound-Rubber einen zu hohen Massenverluste zur Folge hätte. Dennoch können im Vergleich der TGA-Messungen zwischen den durch Extraktion isolierten Füllstoffen aus der Rohmischung und der geheizten Mischung deutliche Unterschiede ausgemacht werden. Die thermogravimetrische Analyse der aus den geheizten Mischungen isolierten Füllstoffe ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

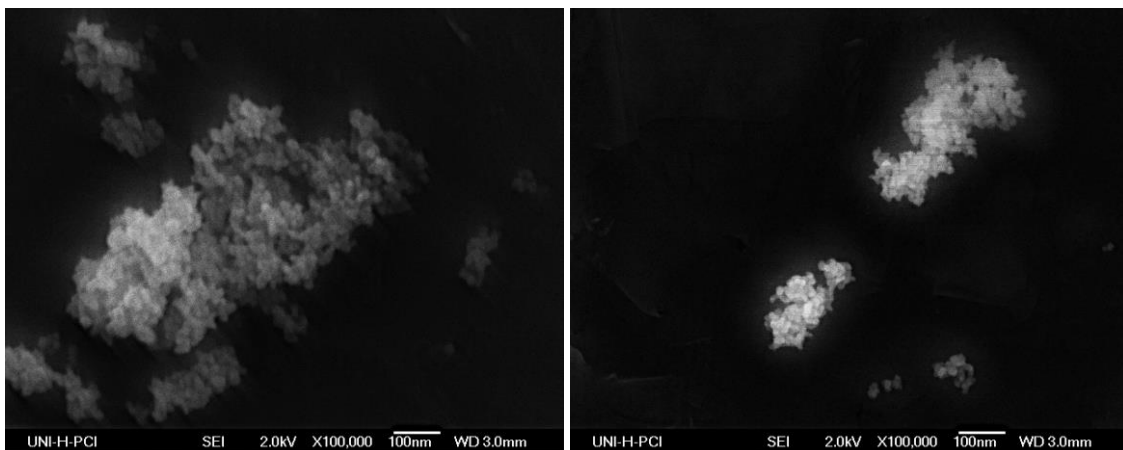


**Abbildung 3.8:** TGA der aus den geheizten Mischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Der Massenverlust des aus der geheizten Mischung isolierten unbehandelten Ultrasil® VN3 ist identisch mit dem aus der Rohmischung. Im Gegensatz hierzu ist bei der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure eine deutliche Zunahme des Massenverlustes sichtbar. Hieraus ist zu folgern, dass die siliciumorganischen Peroxidgruppen wie gewünscht zu einer Anbindung des Polymers auf der Kieselsäureoberfläche geführt haben.

Zur Untersuchung der Morphologie der herausgelösten Füllstoffe wurden von diesen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM-Aufnahmen) angefertigt.

Hierbei ist gut erkennbar, dass die ursprüngliche Morphologie des Ultrasil® VN3 trotz der Funktionalisierung und verschiedenen Verfahrensschritte erhalten bleibt (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Repräsentative REM-Aufnahmen herausgelöster Füllstoffpartikel aus den geheizten Mischungen: VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP (links), unbehandeltes Ultrasil® VN3 (rechts)

Ein exaktes Ausmessen der Partikelgrößen gestaltet sich schwierig. Dennoch hat es den Anschein, dass der mittlere Partikeldurchmesser der Probe VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP größer ist als beim unbehandelten Ultrasil® VN3. Dies kann sowohl auf die Oberflächenfunktionalisierung als auch auf eine Anbindung des Polymers auf der Kieselsäureoberfläche zurückgeführt werden.

Anhand der durchgeführten *Bound-Rubber*-Bestimmungen ist es gelungen nachzuweisen, dass die Einführung siliciumorganischer Peroxidgruppen auf einer Kieselsäure geeignet ist, um verbesserte Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zu

erzeugen. Inwiefern diese Funktionalisierung für die Herstellung von Elastomeren geeignet ist soll im folgenden Kapitel untersucht werden.

### 3.3.5 Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mittels Siliciumtetrachlorid peroxidfunktionalisierter Kieselsäuren

Aufgrund vielversprechender Ergebnisse der *Bound-Rubber*-Bestimmung wurden Probemischungen mit der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure angefertigt. In diesem Kapitel sollen Herstellung und Ergebnisse der Probemischungen diskutiert werden. Analog zu den vorausgegangenen Untersuchungen wird unbehandeltes Ultrasil® VN3 als Referenz verwendet. Die Rezeptur der Mischungen wurde auf ihre wesentlichen Bestandteile beschränkt, um Wechselwirkungen zwischen der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure und anderen Additiven ausschließen zu können. Dementsprechend wurde in den Mischungen lediglich Kautschuk, Füllstoff und Vernetzer eingesetzt. Wie in den *Bound-Rubber*-Bestimmungen wurde der amorphe EPDM BUNA® EP G 3440 benutzt. Als Vernetzer wurde das Peroxid 1,4-Bis(tert.-butylperoxyisopropylbenzol) (PERKADOX® 14-40 MB GR) verwendet. Die Rezepte der Probemischungen sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Zur Gewährleistung eines identischen Kieselsäuregehalts wurde mittels Elementaranalyse für die Probe VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP auf den Anteil reiner Kieselsäure ohne Oberflächenfunktionalisierung zurückgerechnet.

**Tabelle 3.6:** Mischungsübersicht der hergestellten Probemischungen

Mischungsbezeichnung	Ultrasil VN3	VN3/SiCl <sub>4</sub> /TBHP
BUNA EP G 3440	100 phr	100 phr
Ultrasil VN3	25 phr	
VN3/SiCl <sub>4</sub> /TBHP		25,85 phr
PERKADOX 14-40 MB GR	5 phr	5 phr

Die in Tabelle 3.6 gezeigten Rezepturen wurden auf einem Walzwerk zweistufig gemischt. Hierbei wurde in der ersten Stufe der Füllstoff im Polymer dispergiert und in der zweiten Stufe das Peroxid aufgemischt. Die Temperatur der Mischung wurde konstant unter 60 °C gehalten. Die erhaltene Rohmischung wurde über Nacht gelagert. Hierbei trat eine rötliche Verfärbung der Rohmischung mit der peroxid-



funktionalisierten Kieselsäure auf. Ursache hierfür ist vermutlich eine Hydrolyse des siliciumorganischen Peroxids unter Freisetzung von TBHP. Um die während der Lagerung stattfindende Hydrolyse zu unterbinden, wurde der Mischprozess modifiziert.

In dem modifizierten Mischprozess wurde der Füllstoff zunächst auf einem Walzwerk im Kautschuk dispergiert. Anschließend wurde dieser erste *Batch* in einen Innenmischer gegeben und bei einer hohen Drehzahl (90 rpm) auf über 140 °C für drei Minuten gehalten. Der fertige zweite *Batch* wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Im dritten *Batch* wurden schließlich 5 phr Peroxid im Innenmischer bei einer Drehzahl von 40 rpm aufgemischt.

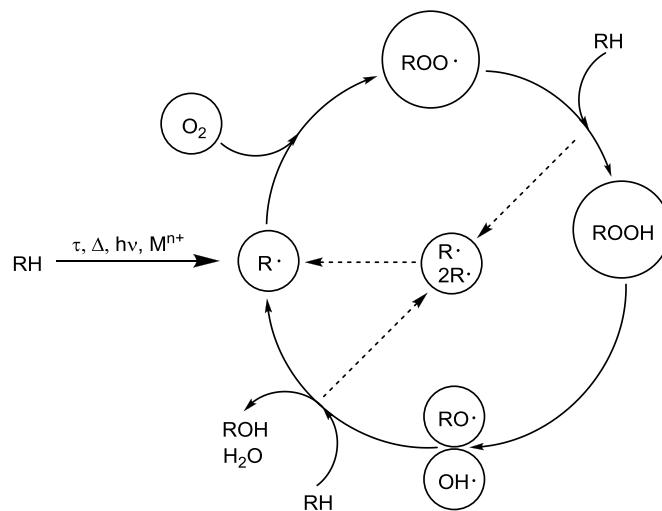
Unter den Mischbedingungen des zweiten *Batch* sollte das siliciumorganische Peroxid mit dem Polymer reagieren und zu einer Anbindung zwischen Polymer und Füllstoff führen, sodass im Folgenden eine normale Lagerstabilität gegeben sein sollte. Tatsächlich wurde jedoch nach dem zweiten *Batch* eine braune Verfärbung der Rohmischung mit peroxidfunktionalisierter Kieselsäure beobachtet. Demzufolge laufen auch hier unerwünschte Nebenreaktionen ab.

Da die Hydrolyse des siliciumorganischen Peroxids scheinbar ein großes Problem darstellt, wurde der für die nächste Probemischung eingesetzte EPDM für zwei Stunden bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Mischungsherstellung erfolgte in einem Innenmischer. Dieser wurde zunächst mit dem Polymer und Füllstoff beladen. Der Füllstoff wurde bei einer Drehzahl von 35 rpm im Polymer verteilt und im Anschluss das Peroxid zugegeben. Um eine langsame Hydrolyse des siliciumorganischen Peroxids während der Lagerung zu unterbinden, wurden die Rohmischungen unmittelbar nach dem Mischprozess für zehn Minuten bei 180 °C geheizt. Dabei musste festgestellt werden, dass aus der Mischung mit VN3/SiCl<sub>4</sub>/TBHP ein bräunlich verfärbtes, brüchiges Vulkanisat erhalten wurde. Dieses wies zudem eine Vielzahl von Blasen auf. Im Gegensatz dazu wurden diese Effekte bei der Referenz mit unbehandeltem Ultrasil® VN3 nicht beobachtet und sind somit auf die Oberflächenfunktionalisierung zurückzuführen.

Die Gründe für dieses negative Ergebnis liegen in den Eigenschaften der mittels Siliciumtetrachlorid peroxidfunktionalisierten Kieselsäure. Ein Problem bieten die nicht abreagierten Si-Cl-Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche, durch welche in Kontakt mit

Wasser Chlorwasserstoff freigesetzt wird. Dieser kann zu Störungen der peroxidischen Vernetzung führen.

Das weitaus größere Problem ist jedoch die Hydrolyseempfindlichkeit des siliciumorganischen Peroxids, wodurch das zuvor immobilisierte TBHP wieder freigesetzt wird. Hydroperoxide spielen in Alterungsprozessen eine wesentliche Rolle. Bei der thermo- und photooxidativen Alterung treten sie als Zwischenprodukt im Autooxidationszyklus (Abbildung 3.10) auf.



**Abbildung 3.10:** Autooxidationszyklus der thermo- und photooxidativen Alterung [84]

Dieser setzt mit der Bildung von Radikalen, verursacht durch Scherung ( $\tau$ ) während der Verarbeitung, thermischer Energie ( $\Delta$ ), energiereicher Strahlung ( $h\nu$ ) oder durch den Einfluss von redoxaktiven Metallionen ein. Das gebildete Polymerradikal kann mit Sauerstoff in seiner diradikalischen Triplett-Form zu einem Peroxyradikal weiterreagieren. Dieses abstrahiert seinerseits ein Proton von einem weiteren Polymermolekül unter Bildung eines neuen Polymerradikals. Durch die homolytische Spaltung des Hydroperoxids werden ebenfalls neue Polymerradikale gebildet und die Kettenreaktion setzt sich immer weiter fort. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Autooxidation ist die Bildung des Hydroperoxids [84]. Die Freisetzung von TBHP infolge der Hydrolyse des siliciumorganischen Peroxids kann demzufolge die Autooxidation des Polymers stark beschleunigen.

Für die in Variante eins funktionalisierte Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften siliciumorganischen Peroxidgruppen muss somit festgehalten werden, dass diese nicht

als Verstärkungsfüllstoff geeignet ist. Ursache hierfür ist vor allem die hohe Hydrolyseempfindlichkeit der siliciumorganischen Peroxidgruppen, welche auch durch die tert.-Butylgruppen nur unzureichend vor Wasser abgeschirmt werden. Dass die *Bound-Rubber*-Bestimmungen dennoch positiv ausgefallen sind, liegt an den dort geringeren Füllgraden und das die aufgebrachtten Peroxidgruppen nicht quantitativ hydrolisiert werden. Die auf der Kieselsäureoberfläche verbliebenen Peroxidgruppen führen durchaus zu einer kovalenten Anbindung des Polymers. Diese positiven Wechselwirkungen werden allerdings von den negativen Alterungserscheinungen überlagert.

### **3.4 Einführung von Alkylperoxidgruppen auf Kieselsäureoberflächen mittels Substitution von Bromalkylsilanen**

Die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Varianten basieren auf der Verwendung von Organosilanen und der Bildung von Dialkylperoxidgruppen. Auf diese Weise wird die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit siliciumorganischer Peroxidgruppen und der damit einhergehenden Probleme vermieden.

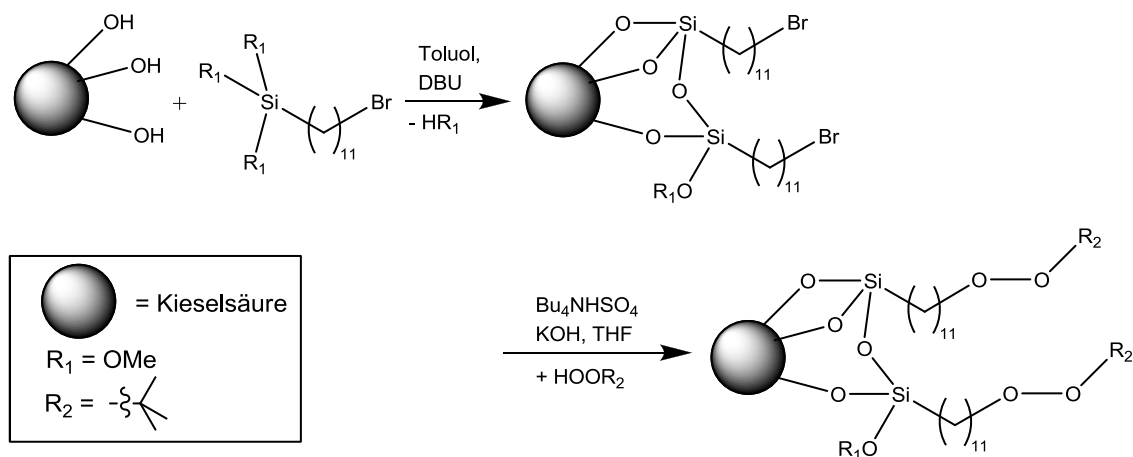
In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Darstellung von Silanen mit Peroxidfunktionalität bekannt. So werden in einer Patentschrift der Dow Corning Ltd. Peroxyorganosiliciumverbindungen, deren Herstellung und Verwendung beschrieben. Die Herstellung von Peroxysiliciumverbindungen erfolgt hier durch Umsetzung eines Organosiliciumchlorformiats mit Hydroperoxiden [13]. In einer Patentschrift der Union Carbide Corp. werden „Silylperacylverbindungen und deren Verwendung“ [85] genannt. Die Darstellung der Silylperacylverbindungen erfolgt dabei durch eine katalysierte Additionsreaktion von Hydrogensilanen an Acylperoxide oder durch Umsetzung von Silylisocyanaten mit Alkylhydroperoxiden. Des Weiteren werden in der Patentschrift die sehr guten haftungsvermittelnden Eigenschaften dieser Verbindungen hervorgehoben [85].

In der Kautschuktechnik sind diese Organosilane nur bedingt geeignet. Aufgrund der benötigten hohen Temperaturen bei *in-situ* Silanisierungen, kann es zu einer frühzeitigen Zersetzung der Peroxidfunktionalität kommen. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Peroxidfunktionalität ausschließlich nach erfolgter Silanisierung am

Spacer des Silans eingeführt. In der Literatur wird bereits ein „Verfahren zur Herstellung von aufgepfropften Peroxidgruppen enthaltenden mineralischen Füllstoffen für Polymere“ [86] beschrieben. Hier wird die Kieselsäure zunächst mit einem ungesättigten Organosilan (z. B. Vinyltriethoxysilan) silanisiert. Anschließend werden die Doppelbindungen in einer Ozonolyse in sekundäre Ozonide überführt, welche dann die polymeraktive Gruppe bilden [86].

Die in diesem Kapitel beschriebene Synthese beruht auf der Einführung von Peroxidgruppen durch eine nucleophile Substitution an Bromalkylsilanen. Hierfür wird in einem ersten Schritt die Kieselsäure mit dem Bromalkylsilan 11-Brom-undecyltrimethoxysilan (BUTMS) vorsilanisiert. Der Mechanismus der Silanisierung wurde bereits in Kapitel 2.4.3 ausführlich beschrieben.

Im zweiten Schritt erfolgt die Substitution zur Einführung der Peroxidfunktionalität über einen  $S_N2$  Mechanismus (Abbildung 3.11).



**Abbildung 3.11:** Einführung von Alkylperoxidgruppen auf Kieselsäureoberflächen mittels Substitution von Bromalkylsilanen

Für die Substitution ist ein Spacer am Organosilan mit ausreichender Kettenlänge und endständigem Bromatom notwendig. Hierdurch wird die sterische Hinderung minimiert. Des Weiteren ist die mögliche, in Konkurrenz zur  $S_N2$  stehende, Eliminierung (E2) zu beachten. Aufgrund der schwächeren Basizität des tert.-Perbutoxyanions im Vergleich zum tert.-Butoxyanion und der geringeren sterischen Hinderung des tert.-Perbutoxyanions treten vor allem die Produkte der  $S_N2$  Reaktion

auf. Außerdem kann durch den Einsatz von polaren aprotischen Lösungsmitteln (z. B. THF) die  $S_N2$  Reaktion begünstigt werden [87].

Auch wenn die Eliminierung unerwünscht ist, liefert sie dennoch eine endständige Doppelbindung am Spacer und somit eine polymeraktive Gruppe.

Für die Synthese von Dialkylperoxiden werden in der Literatur verschiedene Syntheserouten und Bedingungen diskutiert. Hierbei hat sich vor allem die Verwendung von Phasentransferkatalysatoren etabliert [88-94]. Eine alternative Syntheseroute bietet der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel [95].

Die Ausbeuten bei der Darstellung von Dialkylperoxiden im homogenen System liegen bei über 90 %. Somit werden auch bei der Einführung von Peroxidfunktionalitäten an immobilisierten Bromalkylsilanen mit geringem sterischen Anspruch gute Ausbeuten erwartet.

Die homolytische Spaltung der auf der Kieselsäuroberfläche gebundenen Dialkylperoxide bildet primäre Alkoxyradikale. Diese haben eine hohe Reaktivität und können direkt mit dem Polymer reagieren. Außerdem können sie aufgrund der Kettenlänge des Spacers durch Abstraktion eines Protons von einem benachbarten Silanmolekül zunächst stabilere Radikale bilden, die ihrerseits wieder mit dem Polymer Folgereaktionen eingehen können.

Die Berechnungen, dass ein Kontakt zwischen den aufgepfropften Silanmolekülen stattfinden kann, beruht auf den in der Literatur angegebenen Bindungslängen (Tabelle 3.7) und der Annahme, dass alle Bindungswinkel einem idealen Tetraederwinkel von  $109,5^\circ$  entsprechen. Bei einer Oberfläche von  $175 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,55 \text{ mmol}$  immobilisierter Silanmoleküle pro Gramm Kieselsäure, stehen somit durchschnittlich jedem Silanmolekül  $0,46 \text{ nm}^2$  zur Verfügung.

**Tabelle 3.7:** Übersicht verschiedener typischer Bindungslängen [96, 97]

Bindung	Bindungslänge / pm	Bindung	Bindungslänge / pm
C-C	154	O-O	148
C-H	109	O-H	96
C-O	143	Si-C	188
C-Br	191	Si-O	177

Die Gesamtlänge des unverknäuelten Undecyloxyradikals auf der Oberfläche wurde auf 1,5 nm berechnet. Dies zeigt, dass die Alkoxyradikale miteinander in Interaktion treten können.

Grundsätzlich besteht bei der Reaktion von Radikalen mit Polymeren immer eine Konkurrenzsituation zwischen der Abstraktion eines Protons und einer Additionsreaktion. Welche der Reaktionen begünstigt ist, hängt dabei sowohl von der Struktur des Radikals, als auch vom Polymer ab. In dieser Arbeit wurde als Polymer ausschließlich EPDM (BUNA® EP G 3440) eingesetzt. Die Terkomponente in diesem EPDM ist Ethylidennorbornen (ENB). Terpolymere mit ENB neigen stark zu Additionsreaktionen [98, 99]. Hierdurch sollte eine gute Anbindung zwischen der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure und dem Polymer gewährleistet sein.

Eine genaue Beschreibung der Synthese, Charakterisierung und Untersuchung der Polymeranbindung an der nach Variante zwei peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren erfolgt in den nächsten Kapiteln.

### 3.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Für die Darstellung einer Kieselsäure mit kovalent gebundenen Alkylperoxidgruppen nach Variante zwei wird die Kieselsäure in einem Schlenkkolben vorgelegt und in Toluol dispergiert. Die Suspension wird auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren wird DBU (1,2 eq) und 11-Bromundecyltrimethoxysilan (1 eq) in genannter Reihenfolge zur Suspension gegeben. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf eine gefällte Kieselsäure mit durchschnittlich sechs Silanolgruppen/nm<sup>2</sup> und der Annahme, dass jede Silanolgruppe mit einem Silanmolekül reagiert. Der Ansatz wird für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Ethanol gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden bei 10<sup>-2</sup> mbar und anschließend für 16 Stunden an einer Diffusionspumpe bei 10<sup>-5</sup> mbar getrocknet.

Von der getrockneten Probe wird der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt und hierüber der Belegungsgrad mit dem Silan berechnet. Die im zweiten Schritt der Synthese angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf den hier ermittelten Wert.

Zur Einführung der Alkylperoxidgruppe auf der Kieselsäure werden in der zweiten Synthesestufe gemörsertes Kaliumhydroxid (7,5 eq), Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0,75 eq) und TBHP (7,5 eq) (70 %ig in Wasser) in einem Schlenkkolben mit Tetrahydrofuran unter Rühren dispergiert. Zu diesem Gemisch wird die im ersten Schritt vorsilanisierte Kieselsäure (1 eq) gegeben. Der Ansatz wird für zwei Stunden unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und im Anschluss zweimal mit Wasser, zweimal mit Wasser/THF-Gemisch (1:1), erneut zweimal mit Wasser und schließlich viermal mit THF gewaschen. Das erhaltene Produkt wird bei Raumtemperatur zunächst für zwei Stunden bei einem Unterdruck von  $10^{-2}$  mbar und anschließend für eine Dauer von 16 Stunden bei  $10^{-5}$  mbar an einer Diffusionspumpe getrocknet.

### 3.4.2 Charakterisierung der durch Substitution von Bromalkylsilanen auf Kieselsäuren eingeführten Alkylperoxidgruppen

In diesem Kapitel soll die Charakterisierung des nach Variante zwei peroxidfunktionalisierten Ultrasil® VN3 exemplarisch an einer repräsentativen Probe (VN3/BUTMS/TBHP) erfolgen. Die Synthese der Probe VN3/BUTMS/TBHP wurde wie in Kapitel 3.4.1 erläutert, ausgeführt.

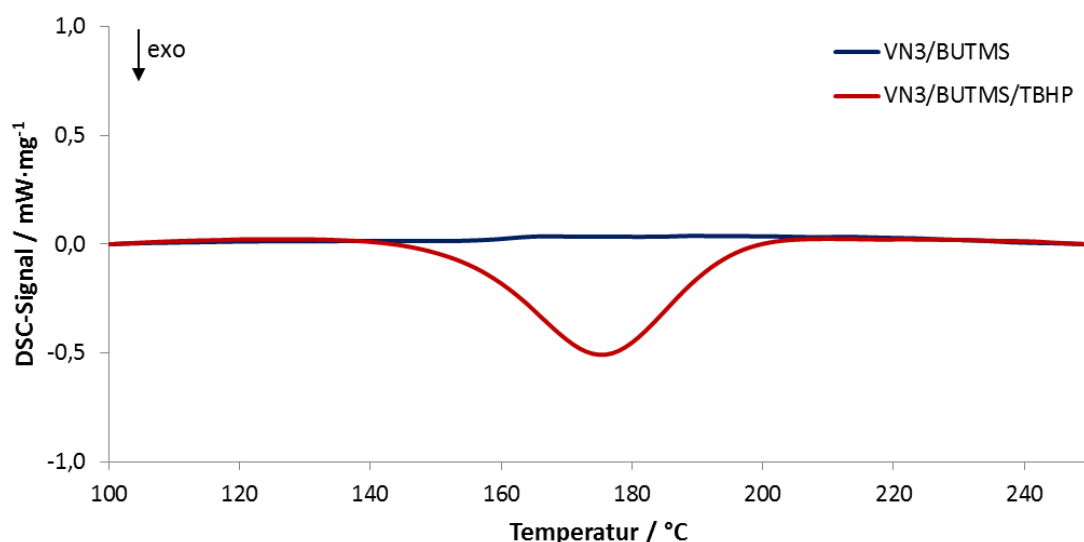
Zur Charakterisierung wurden eine Kohlenstoffanalyse, Physisorptionsmessung, pH-Wert Bestimmung und zur Ermittlung der immobilisierten Peroxidgruppen eine iodometrische Titration durchgeführt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 3.8 aufgelistet. Als Referenz wurde mit BUTMS vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/BUTMS) eingesetzt.

**Tabelle 3.8:** Charakterisierung der nach Variante 2 peroxidfunktionalisierten Probe VN3/BUTMS/TBHP

	VN3/BUTMS	VN3/BUTMS/TBHP
w(C) / %	7,32	6,49
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,02	0,30
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	139	191
pH-Wert	6,87	10,02

Die in Tabelle 3.8 aufgeführten Werte zeigen, dass die Substitution der Bromatome des immobilisierten BUTMS durch Peroxidgruppen erfolgreich war. Zwischen Referenz und peroxidfunktionalisierter Probe wird eine deutliche Zunahme des Peroxidgehalts von 0,02 mmol auf 0,30 mmol pro Gramm Füllstoff verzeichnet. Auffällig ist jedoch die Abnahme des Kohlenstoffmassenanteils, die der Erwartung durch die zusätzlich eingebrachten tert.-Butylgruppen widerspricht. Eine mögliche Ursache hierfür ist der Einsatz von KOH in der Synthese, wodurch die Kieselsäuroberfläche angegriffen wird und infolgedessen vereinzelt Silanmoleküle abgespalten werden. Diese These wird durch die Zunahme der spezifischen Oberfläche während der Substitution gestützt. Der hohe pH-Wert von Probe VN3/BUTMS/TBHP ist ebenfalls auf die Verwendung von KOH zurückzuführen. Die Reaktivität der Peroxidgruppen sollte hierdurch nicht beeinträchtigt werden.

Mittels DSC wurde die Zersetzungstemperatur der gebildeten Peroxidgruppen untersucht (Abbildung 3.12). Die Referenz VN3/BUTMS zeigt im Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C weder endo- noch exotherme Prozesse. Demgegenüber ist bei der peroxidfunktionalisierten Probe ein deutliches exothermes Signal im Bereich von 160 °C bis 190 °C identifizierbar. Die maximale Intensität des Signals liegt bei ca. 175 °C. Damit liegt die Zersetzungstemperatur für die aufgepfropften Peroxidgruppen in dem gewünschten, für peroxidische Vernetzungen üblichen Bereich.

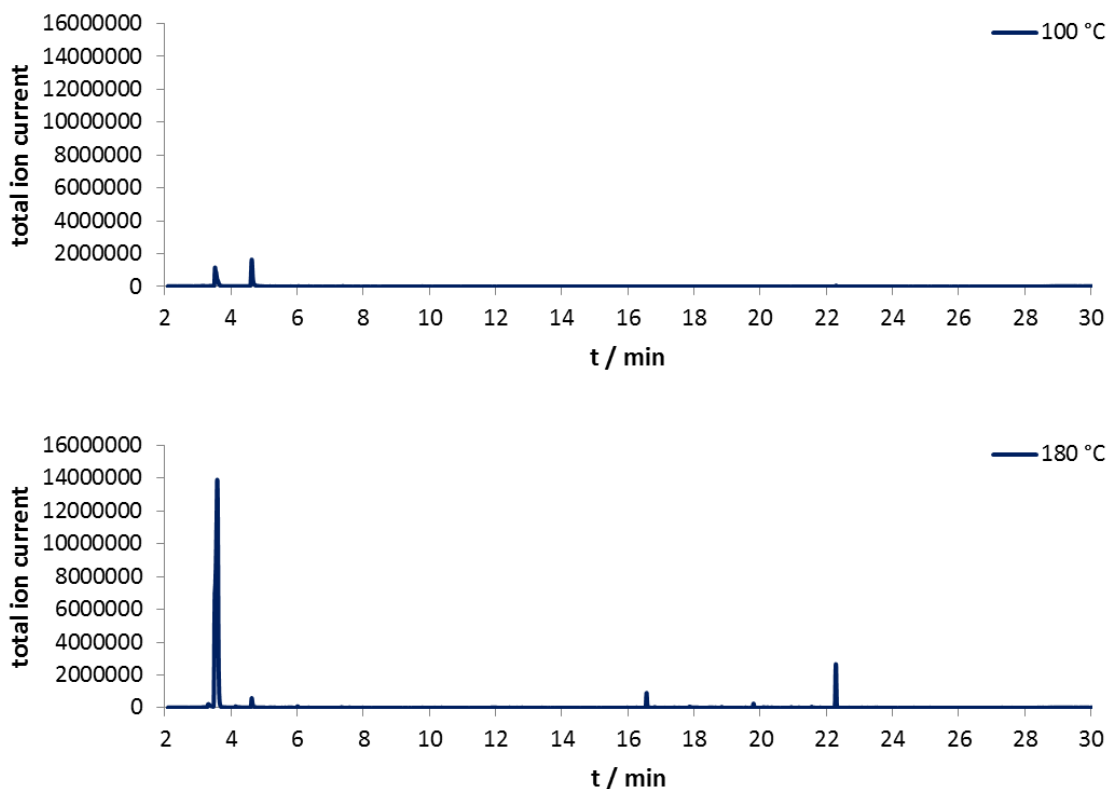


**Abbildung 3.12:** DSC-Diagramm der Probe VN3/BUTMS/TBHP im Vergleich zur Referenz VN3/BUTMS (Gas: Ar, Aufheizrate: 5 K/min)



Dementsprechend sollte die funktionalisierte Kieselsäure problemlos unzersetzt in Kautschuk einmischbar sein. Des Weiteren ist die hohe Zersetzungstemperatur ein indirekter Nachweis für die kovalente Bindung des Peroxids, da die Zersetzungstemperatur des eingesetzten TBHP lediglich 90 °C beträgt und eine Phlegmatisierung nicht einen solch stark stabilisierenden Einfluss hat.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Probe VN3/BUTMS/TBHP mittels Thermodesorption in ein GC/MS eingebracht. Hierfür wurde die Probe zunächst für 15 Minuten bei 100 °C und anschließend nochmals für 15 Minuten bei 180 °C geheizt. Nach beiden Heizphasen wurde das in einer Kühlfalle aufgefangene Material mit Hilfe einer Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometer untersucht. In Abbildung 3.13 sind die Chromatogramme der beiden Desorptionsschritte dargestellt.



**Abbildung 3.13:** Chromatogramme der Thermodesorptionsmessungen von VN3/BUTMS/TBHP bei 100 °C (oben) und 180 °C (unten)

Das Chromatogramm des ersten Desorptionsschritts weist lediglich zwei schwache Signale auf. Das erste Signal ( $t_R = 3,6$  Minuten) kann dem tert.-Butoxyradikal zugeordnet werden. Dies zeigt, dass die aufgepfropften Peroxidgruppen bei 100 °C für

eine gewisse Zeit stabil sind und sich nur geringfügig zersetzen. Der zweite Peak ( $t_R = 4,6$  Minuten) wurde als THF identifiziert.

Im zweiten Desorptionsschritt bei 180 °C wurden erneut THF ( $t_R = 4,6$  Minuten), darin enthaltenes BHT ( $t_R = 22,3$  Minuten) und ein Fragment des Phasentransferkatalysators ( $t_R = 16,6$  Minuten) detektiert. Bei dem Fragment des Phasentransferkatalysators handelt es sich um Tributylamin. Der starke Anstieg des tert.-Butoxyradikalpeaks ( $t_R = 3,6$  Minuten) zeigt, dass bei 180 °C eine Zersetzung des Peroxids stattfindet. Es konnte somit direkt die erfolgreiche Bildung der Peroxidfunktionalität auf der Kieselsäuroberfläche nachgewiesen werden.

### 3.4.3 Einstellung der Produkteigenschaften

Die Menge des immobilisierten Polymers auf der Kieselsäuroberfläche ist direkt abhängig von der Anzahl der aufgepfropften Peroxidgruppen. Aufgrund des sterisch anspruchsvollen BUTMS, von welchem auf Ultrasil® VN3 bisher maximal 0,6 mmol pro Gramm immobilisiert werden konnten, ist der maximal mögliche Peroxidgehalt ebenfalls auf 0,6 mmol pro Gramm Kieselsäure begrenzt. Eine weitere Einschränkung des Peroxidgehalts erfolgt durch die nicht vollständige Umsetzung in der Substitutionsreaktion. Die Kombination dieser limitierenden Faktoren führt zu einer geringeren Dichte polymeraktiver Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche, als dies zum Beispiel bei einer Silanisierung mit einem Vinylsilan der Fall ist. Um ein zu kommerziellen Produkten konkurrenzfähiges Material zu erhalten, ist folglich eine Optimierung der Versuchsparameter wichtig.

Die Substitutionsreaktion soll bezüglich der Reaktionsdauer, -temperatur, eingesetzten Äquivalente TBHP, der Base und des Lösungsmittels optimiert werden.

Für die Bestimmung der idealen Reaktionsdauer wurde die Substitution mit variierenden Reaktionszeiten bei 50 °C durchgeführt, als Base wurde KOH und als Lösungsmittel THF eingesetzt. Es wurde mit 7,5 eq TBHP gearbeitet. Die hierbei ermittelten Werte sind in Tabelle 3.9 aufgeführt.

**Tabelle 3.9:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer der Substitutionsreaktion

Dauer / h	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
1	0,30
2	0,33
3	0,29
4	0,25
5	0,23

Der höchste Peroxidgehalt wurde bei einer Reaktionsdauer von zwei Stunden erzielt. Bei kürzeren Reaktionszeiten werden aufgrund der unvollständigen Umsetzung niedrigere Peroxidgehalte erhalten. Längere Reaktionszeiten wirken sich ebenfalls negativ auf den Peroxidgehalt aus. Dies begründet sich in der durch das KOH verursachten, fortschreitenden Abspaltung der Silanmoleküle von der Kieselsäuroberfläche. Die bei 50 °C sehr langsam parallel ablaufende thermische Zersetzung der Peroxidgruppen verstärkt diesen Effekt zusätzlich.

Zur Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur wurde die Substitution bei Temperaturen von 30 °C bis 70 °C durchgeführt (Tabelle 3.10). Die Reaktionsdauer der einzelnen Versuche betrug zwei Stunden. Als Base wurde KOH und als Lösungsmittel THF eingesetzt. Es wurde erneut mit 7,5 eq TBHP gearbeitet.

**Tabelle 3.10:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur der Substitutionsreaktion

Temp. / °C	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
30	0,24
40	0,23
50	0,33
60	0,25
70	0,24

Das beste Ergebnis wurde bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C erzielt. Diese Beobachtung deckt sich mit den in der Literatur angegebenen Reaktionstemperaturen für die Synthese von Dialkylperoxiden im homogenen System [94].

Die Bestimmung der idealen Stoffmengenverhältnisse wurde bei einer Temperatur von 50 °C und einer Reaktionsdauer von zwei Stunden ermittelt. Als Base wurde KOH und

als Lösungsmittel THF verwendet. Die eingesetzten Äquivalente KOH und TBHP wurden im Bereich von 1 eq bis 10 eq variiert (Tabelle 3.11).

**Tabelle 3.11:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit der Äquivalente KOH und TBHP

Äquivalente KOH, TBHP	Peroxidgehalt / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
1	0,01
2,5	0,13
5	0,25
7,5	0,33
10	0,24

Hierbei hat sich gezeigt, dass von 1 eq bis 7,5 eq der Peroxidgehalt kontinuierlich steigt und danach wieder abnimmt. Die Abnahme des Peroxidgehalts ist abermals auf die Abspaltung von Silanmolekülen durch das KOH zurückzuführen.

Als mögliche Alternativen zum KOH und THF wurden NaOH und verschiedene Lösungsmittel getestet (Tabellen 3.12 und 3.13). Als Reaktionsbedingungen wurden hier 50 °C, zwei Stunden und 7,5 eq TBHP gewählt.

**Tabelle 3.12:** Peroxidgehalt in Abhängigkeit von der eingesetzten Base

Base	Peroxidgehalt / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
NaOH	0,16
KOH	0,33

**Tabelle 3.13:** Peroxidgehalt in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels

Lösungsmittel	Peroxidgehalt / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
MTBE	0,23
Aceton	0,11
THF	0,33
Toluol	0,27

Es zeigt sich, dass mit KOH im Gegensatz zu NaOH doppelt so hohe Peroxidgehalte erhalten werden können. Die Ursache hierfür ist, dass TBHP durch KOH leichter deprotoniert wird. Dadurch steht bei der Verwendung von KOH effektiv mehr Nucleophil für die Substitution zur Verfügung.

Von den hier betrachteten Lösungsmitteln wurden mit THF und Toluol die besten Ergebnisse erzielt, wobei das unpolare Toluol etwas schlechtere Peroxidgehalte liefert. Aceton und MTBE sind als mögliche Lösungsmittel nur von geringem Interesse.

In einem weiteren Versuch (50 °C, 2 h, THF, KOH, 7,5 eq TBHP) wurde anstatt des wässrigen TBHP wasserfreies eingesetzt. Hierbei wurden lediglich 0,18 mmol Peroxidgruppen pro Gramm Kieselsäure generiert. Folglich ist ein geringer Anteil Wasser im Reaktionsgemisch vorteilhaft für die Reaktion.

Somit ergeben sich als ideale Bedingungen für die Substitution eine Reaktionsdauer von zwei Stunden bei 50 °C unter Verwendung von KOH als Base und 7,5 eq wässrigem TBHP. Neben den hier betrachteten Versuchsparametern besteht bei der Substitution noch weiterer Optimierungsbedarf, der jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Von Interesse sind beispielsweise die Verwendung anderer Phasentransferkatalysatoren, Basen oder Hydroperoxide. Auch eine genauere Betrachtung des Einflusses der Wasserkonzentration und des Verhältnisses zwischen Base und Hydroperoxid könnte zu noch besseren Ausbeuten führen.

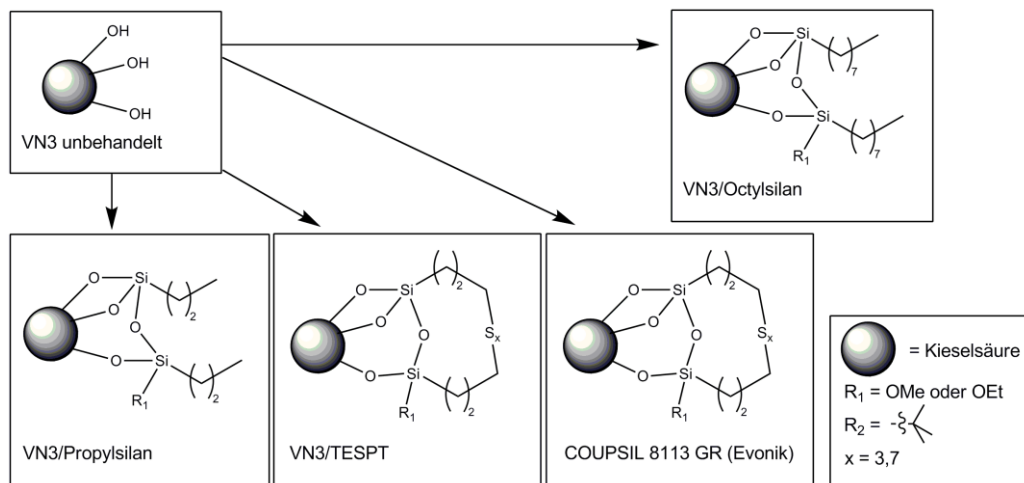
#### **3.4.4 Bound-Rubber-Bestimmungen an Kieselsäure mit aufgepfropften Alkylperoxidgruppen und an mit Bis(triethoxysilylpropyl)polysulfid vorsilanisierter Kieselsäure als Referenzsystem**

Nach erfolgreicher Optimierung der Substitutionsreaktion sollte im Anschluss untersucht werden, ob die Menge der erzeugten Peroxidgruppen auf der Kieselsäureoberfläche für eine Anbindung von Polymer ausreicht. Hierzu soll mittels *Bound-Rubber*-Bestimmung der Anteil des nicht mehr extrahierbaren Kautschuks an entsprechend funktionalisierten Kieselsäuren nach dem Einmischen und Heizen bestimmt werden. Eine ausführliche Beschreibung der Methode zur *Bound-Rubber*-Bestimmung wird in Kapitel 6.1.3 gegeben.

Zunächst soll an dieser Stelle ein Referenzsystem zur Validierung der Methode bzw. zu Vergleichszwecken betrachtet werden. Als Referenzsystem dient ein mit TESPT vorsilanisiertes Ultrasil® VN3. Dieses wurde durch Umsetzung des in p-Xylol suspendierten Ultrasil® VN3 mit TESPT (VN3/TESPT) unter zweistündigem Rühren bei 140 °C hergestellt. Das getrocknete Produkt hatte einen Kohlenstoffmassenanteil  $w(C)$

von 1,82 % und einen Schwefelmassenanteil  $w(S)$  von 0,97 %. Des Weiteren wurde industriell mit TESPT vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (Coupsil® 8113 GR) mit  $w(C) = 3,22 %$  und  $w(S) = 2,35 %$  verwendet.

Das mit TESPT vorsilanisierte Material ist in der Lage während der Vulkanisation mit dem Kautschuk zu reagieren. Dementsprechend sollten hier erhöhte *Bound-Rubber* Anteile nachgewiesen werden können. Als Referenzen hierzu wurden unbehandeltes Ultrasil® VN3, mit Propyltriethoxysilan (VN3/Propylsilan) und mit Dynasilan® Octeo (VN3/Octylsilan) vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 eingesetzt. Anhand der vorsilanisierten Referenzen soll der Einfluss der Hydrophobierung untersucht werden. Eine Übersicht der Füllstoffe gibt Abbildung 3.14.



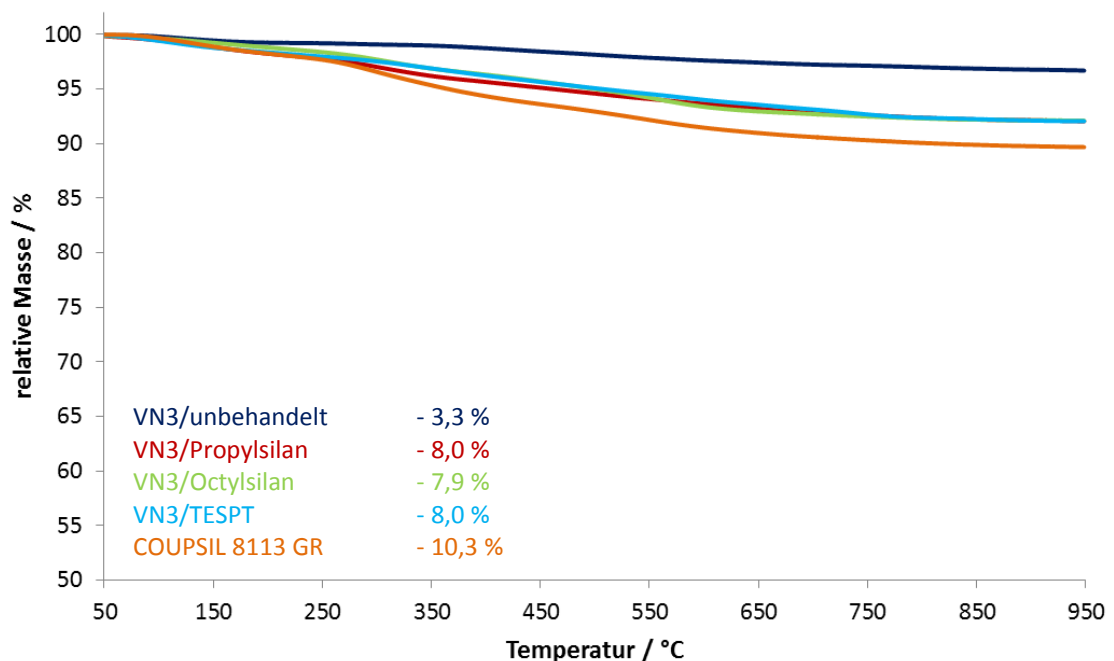
**Abbildung 3.14:** Schema der im Referenzsystem für die *Bound-Rubber*-Bestimmung eingemischten Füllstoffe

Von der Probe VN3/TESPT wurden auf einem Walzwerk 10 phr in einen EPDM (BUNA® EP G 3440) ohne weitere Additive oder Vernetzungskemikalien eingemischt und bei 160 °C für 20 Minuten unter hohem Druck in einer Vulkanisationspresse geheizt. Für die übrigen Füllstoffe wurde analog verfahren, mit dem Unterschied, dass hier zuvor mittels Elementaranalyse die Anteile organischen Materials auf den Füllstoffen bestimmt und hierüber alle Rezepte auf den gleichen Gehalt Kieselsäure eingestellt wurden. Im Anschluss wurden an allen geheizten Proben *Bound-Rubber*-Bestimmungen durchgeführt.

Die TGA der Füllstoffe vor dem Einmischen (Abbildung 3.15) zeigt, dass der Massenverlust bei unbehandeltem Ultrasil® VN3 erwartungsgemäß geringer ist als bei den funktionalisierten Kieselsäuren. Dieser ist auf die Abgabe von adsorbiertem Wasser bzw. auf die Abgabe von Wasser durch Kondensation von Silanolgruppen zurückzuführen.

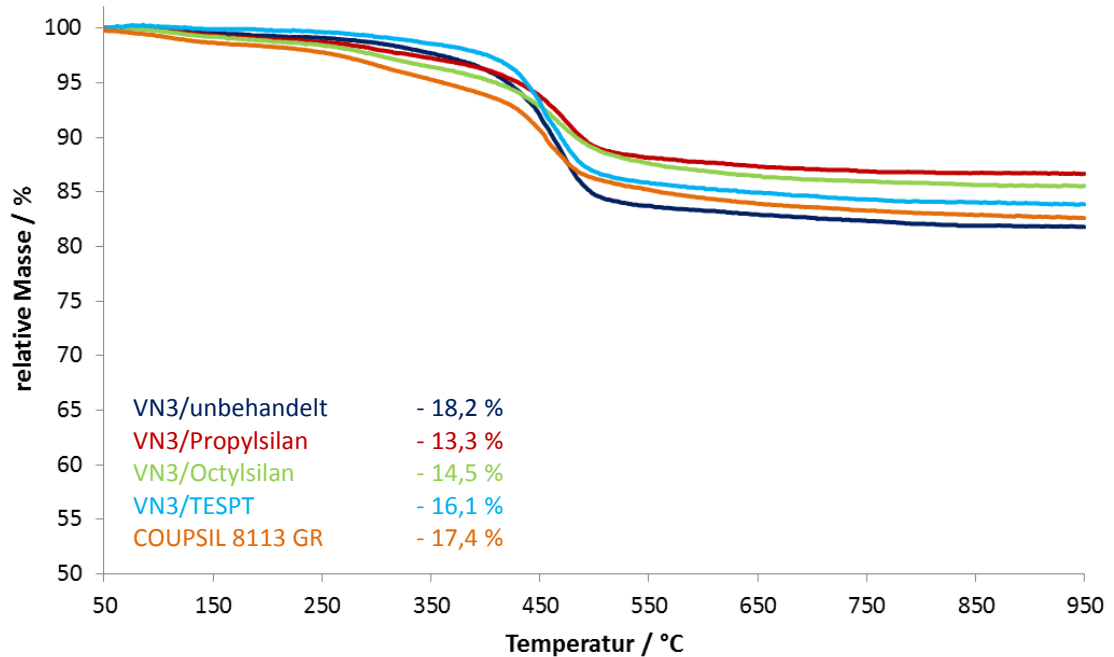
Die Massenverluste der Proben VN3/Propylsilan, VN3/Octylsilan und VN3/TESPT sind mit 8,0 % identisch. Ursache für die identischen Massenverluste, trotz unterschiedlicher Oberflächenfunktionalisierung, ist die dichtere Belegung der Oberfläche mit dem Propylsilan aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs der Propylkette. Die beiden anderen Proben enthalten zwar mehr Kohlenstoffatome in den Spacergruppen, behindern sich dadurch jedoch bei der Belegung der Oberfläche.

Die Probe Coupsil® 8113 GR weist mit 10,3 % den höchsten Massenverlust auf. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Werten der Kohlenstoff- und Schwefelanalyse.



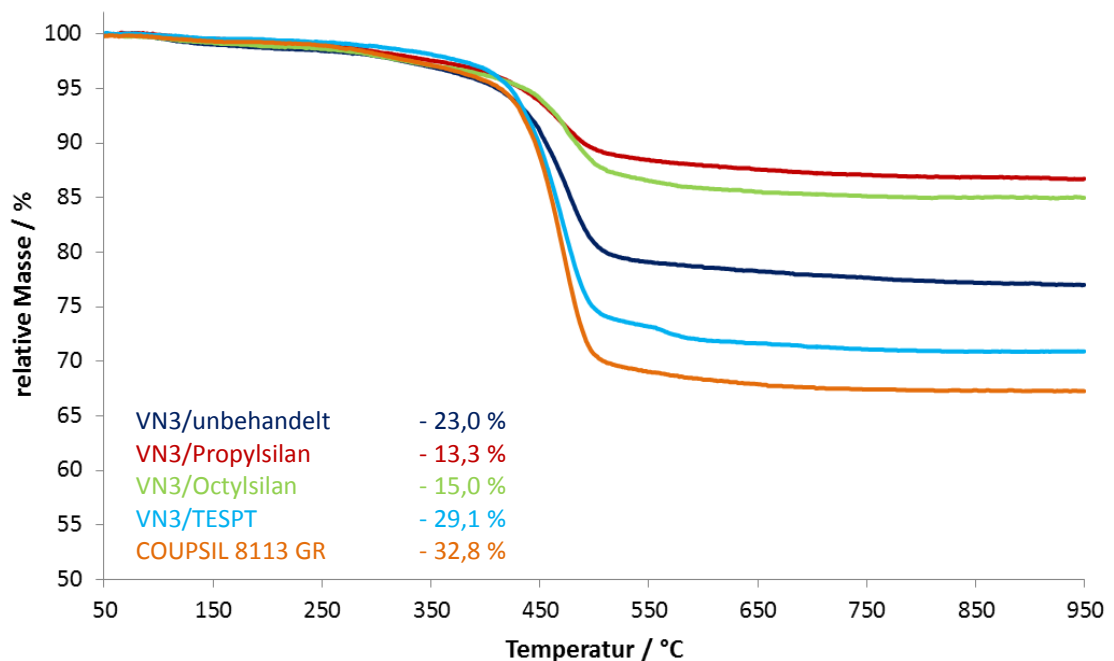
**Abbildung 3.15:** TGA der in Abbildung 3.14 dargestellten Füllstoffe (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Die thermogravimetrische Analyse der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel ist in Abbildung 3.16 dargestellt.



**Abbildung 3.16:** TGA der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Die aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffe zeigen alle Massenverluste, die auf vergleichbarem Niveau liegen. Die mit TESPT modifizierten Kieselsäuren weisen in der Rohmischung keine veränderten Effekte gegenüber den Referenzen auf.



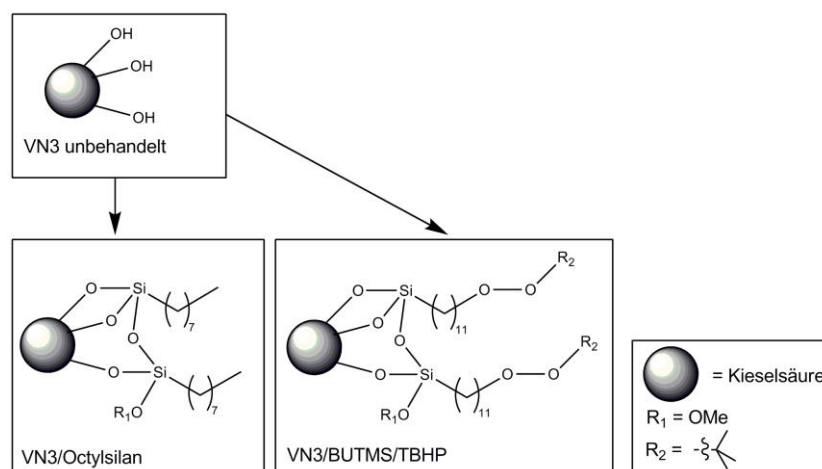
**Abbildung 3.17:** TGA der aus den geheizten Mischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)



Die thermogravimetrische Analyse der aus den geheizten Mischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel ergab, dass die Massenverluste für die Proben VN3/Propylsilan und VN3/Octylsilan nahezu konstant gegenüber den nicht geheizten Rohmischungen bleiben. Für das unbehandelte Ultrasil® VN3 wurde ein leicht erhöhter Massenverlust von 23,0 % festgestellt. Demgegenüber stehen die Proben VN3/TESPT und Coupsil® 8113 GR mit Massenverlusten von 29,1 % und 32,8 %. Diese weisen einen deutlichen Anstieg gegenüber den Rohmischungen auf. Weiter wird festgestellt, dass der Massenverlust der Probe Coupsil® 8113 GR mit 32,8 % am größten ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem höheren Schwefelmasseanteil von Probe Coupsil® 8113 GR.

Es konnte gezeigt werden, dass die am Referenzsystem durchgeführte *Bound-Rubber*-Bestimmung zur Überprüfung der Anbindung von Kautschukmolekülen auf funktionalisierten Kieselsäureoberflächen geeignet ist.

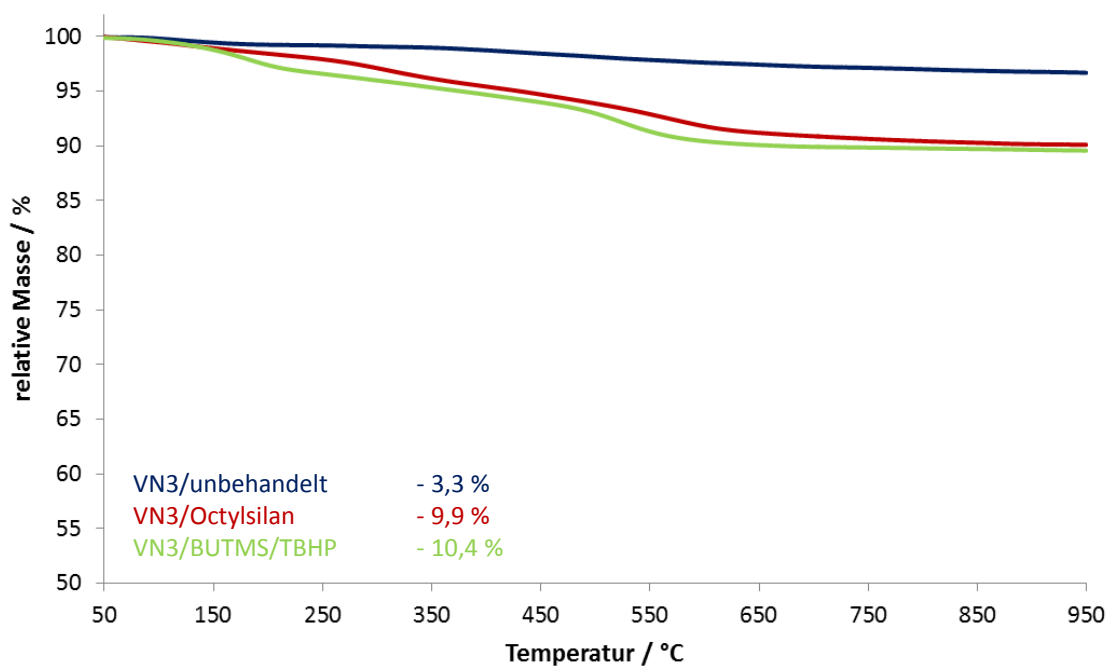
Analog zum Referenzsystem wurde eine *Bound-Rubber*-Bestimmung der nach Variante zwei hergestellten peroxidfunktionalisierten Kieselsäure durchgeführt. Als Referenzen zu Probe VN3/BUTMS/TBHP dienen unbehandeltes Ultrasil® VN3 und mit Dynasilan® Octeo vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/Octylsilan). Da das VN3/BUTMS/TBHP aufgrund der Silanisierung hydrophob ist, soll der Einfluss der Hydrophobierung auf eine Kieselsäure und ihren Wechselwirkungen mit einem Polymer durch das VN3/Octylsilan nachgestellt werden. Eine Übersicht der Füllstoffe gibt Abbildung 3.18.



**Abbildung 3.18:** Schema der für die *Bound-Rubber*-Bestimmung eingemischten Füllstoffe

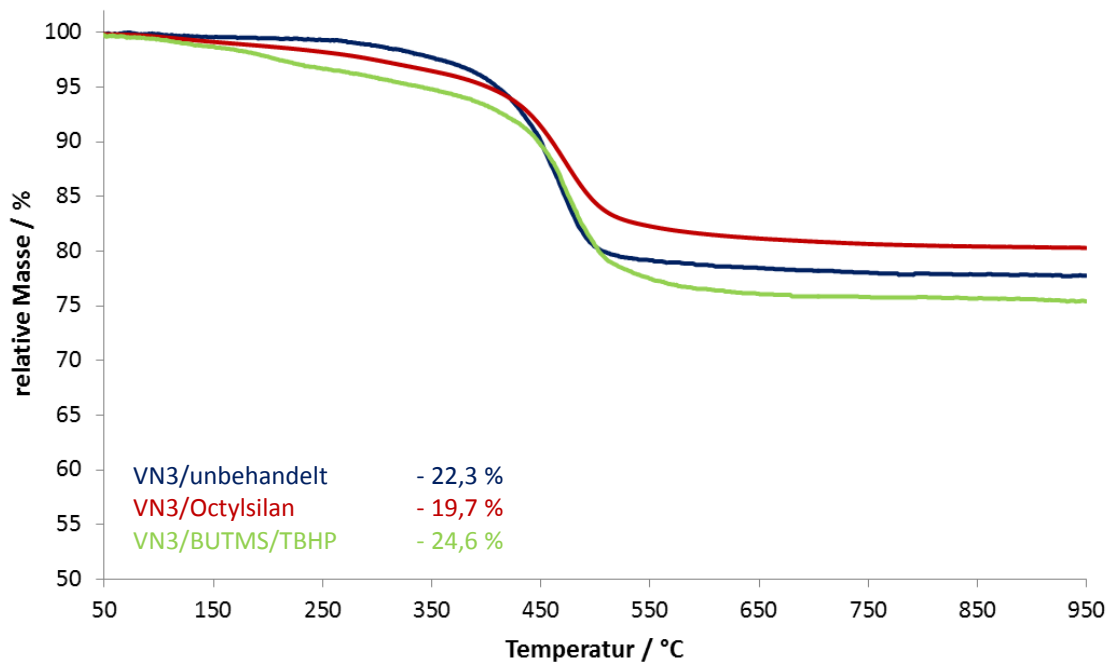
Von der Probe VN3/BUTMS/TBHP wurden auf einem Walzwerk 10 phr in EPDM BUNA® EP G 3440 ohne weitere Additive oder Vernetzungschemikalien eingemischt. Für die Referenzen wurde analog verfahren, wobei wieder zuvor mittels Elementaranalyse die Anteile organischen Materials auf den Füllstoffen bestimmt und alle Rezepte auf den gleichen Gehalt Kieselsäure berechnet wurden. Von den Mischungen wurden Prüfkörper bei 180 °C für 20 Minuten geheizt. Im Anschluss wurden die *Bound-Rubber*-Bestimmungen durchgeführt.

Die thermogravimetrische Analyse der Füllstoffe vor dem Einmischen (Abbildung 3.19) zeigt, dass der Massenverlust bei unbehandeltem Ultrasil® VN3 am geringsten ist. Die Massenverluste der Proben VN3/Octylsilan und VN3/BUTMS/TBHP sind fast identisch und bestätigen die Ergebnisse der Kohlenstoffanalyse.



**Abbildung 3.19:** TGA der in Abbildung 3.18 dargestellten Füllstoffe (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

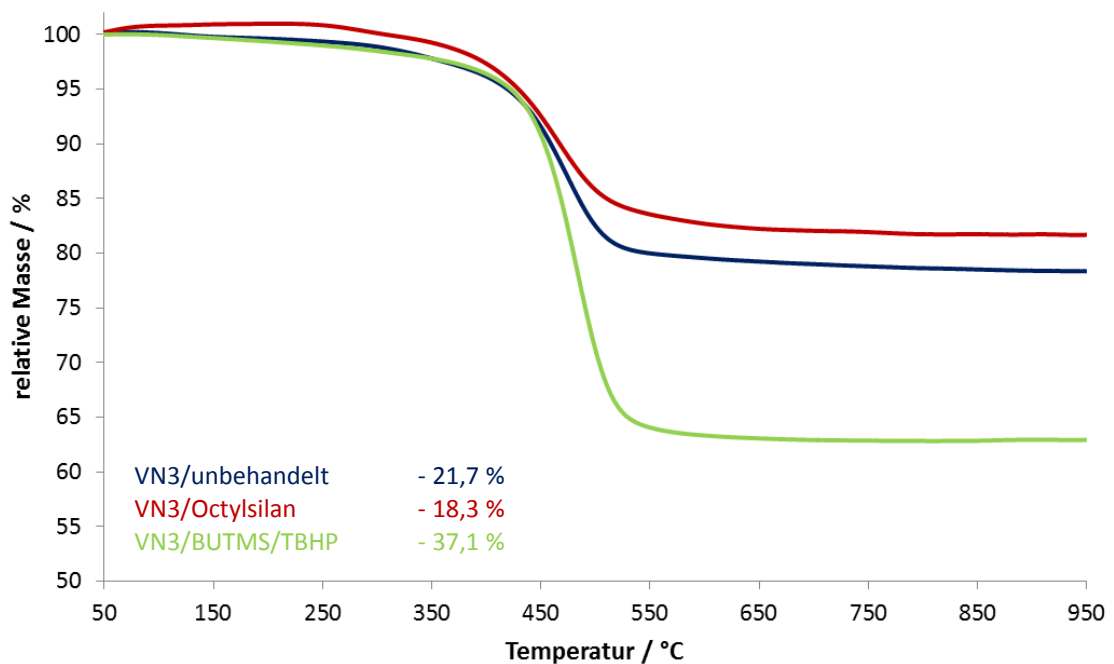
Die thermogravimetrische Analyse der aus den Rohmischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel ist in Abbildung 3.20 dargestellt.



**Abbildung 3.20:** TGA der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Die Massenverluste aller Rohmischungen liegen auf einem vergleichbaren Niveau. Die peroxidfunktionalisierten Füllstoffpartikel zeigen in der Rohmischung keine veränderten Effekte gegenüber den Referenzen. Mittels DSC konnte in der Rohmischung von Probe VN3/BUTMS/TBHP weiterhin das exotherme Signal der Peroxidgruppe detektiert werden.

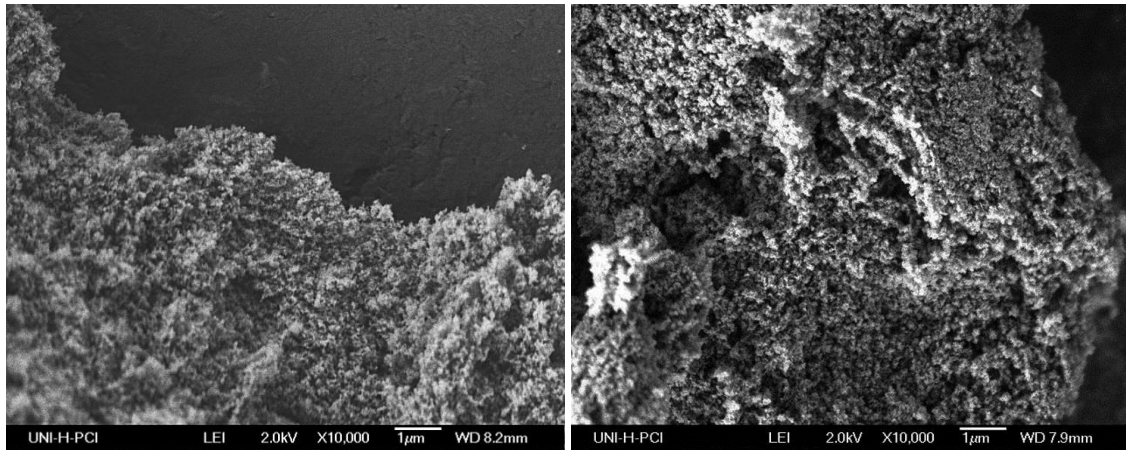
Die Massenverluste der geheizten Referenzmischungen sind identisch zu denen der entsprechenden Rohmischungen. Im Gegensatz hierzu wird bei der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure eine starke Zunahme des Massenverlustes auf 37,1 % verzeichnet (Abbildung 3.21). Auch das in den Rohmischungen beobachtete exotherme Signal in der DSC ist nach dem Heizen nicht mehr vorhanden. Hieraus kann geschlossen werden, dass die Peroxidgruppen unter den Vulkanisationsbedingungen zu einer Anbindung des Polymers geführt haben.



**Abbildung 3.21:** TGA der aus den geheizten Mischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

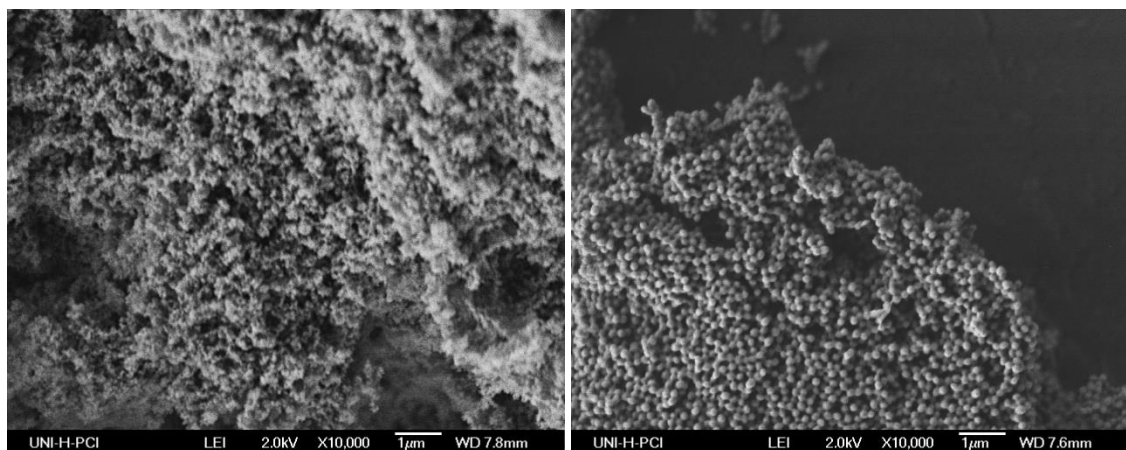
Im direkten Vergleich mit den TESPT-haltigen Proben des zuvor eingeführten Referenzsystems kann festgestellt werden, dass bei der peroxidfunktionalisierten Probe ein etwas höherer *Bound-Rubber*-Anteil auftritt. Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass der geringe ENB-Anteil des EPDM die Anbindung am TESPT erschwert. Zudem wurde ohne Schwefel, Schwefelspender oder Beschleuniger gearbeitet.

Zur Untersuchung der Morphologie der durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Diese zeigen, dass die ursprüngliche Morphologie des Ultrasil® VN3 bei den Referenzen trotz verschiedener Verfahrensschritte erhalten bleibt. Abbildung 3.22 zeigt exemplarisch REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel aus den geheizten Mischungen der Referenzen VN3/unbehandelt und VN3/Octylsilan.



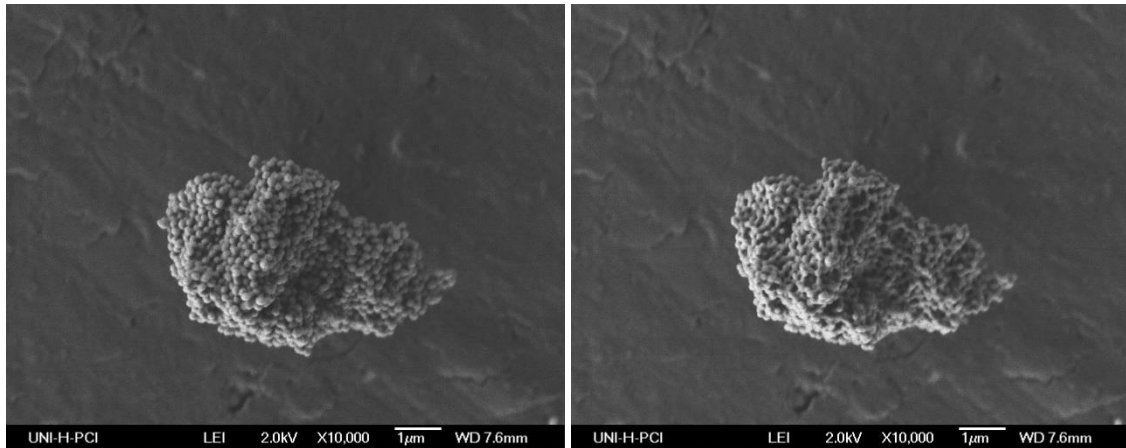
**Abbildung 3.22:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel aus den geheizten Mischungen: VN3/unbehandelt (links) und VN3/Octylsilan (rechts)

Die aus der Rohmischung isolierten Füllstoffpartikel der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure haben die gleiche Morphologie wie die Referenzen bzw. wie die ursprüngliche Kieselsäure. Die aus der geheizten Mischung isolierten Füllstoffpartikel haben hingegen eine signifikant veränderte Morphologie (Abbildung 3.23).



**Abbildung 3.23:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel der Probe VN3/BUTMS/TBHP aus der Rohmischung (links) und der geheizten Mischung (rechts)

Die isolierten Füllstoffpartikel bestehen aus sphärischen Partikeln mit einer Größe von ca. 100 nm bis 200 nm. Besonders interessant an den neu gebildeten sphärischen Partikeln ist, dass diese im Elektronenstrahl beim mehrmaligen Abrastern des Bildausschnitts zu sintern beginnen. Dieser Effekt ist in Abbildung 3.24 dargestellt.



**Abbildung 3.24:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel von VN3/BUTMS/TBHP aus den geheizten Prüfkörpern nach einmaligem Abrastern (links) und mehrmaligem Abrastern (rechts)

Da Kieselsäure nicht im Elektronenstrahl sintern kann, ist es sehr wahrscheinlich, dass die peroxidfunktionalisierte Kieselsäure mit einer fest haftenden Polymerschicht überzogen ist.

### 3.4.5 Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mit alkyperoxidfunktionalisierten Kieselsäuren

Auf Basis der sehr guten Ergebnisse der *Bound-Rubber*-Bestimmung wurden mit Variante zwei ebenfalls Probemischungen angefertigt. In diesem Kapitel sollen Herstellung und Ergebnisse der Probemischungen diskutiert werden.

Analog zu Variante eins wird die Rezeptur der Mischung auf die wesentlichen Bestandteile beschränkt, um Wechselwirkungen zwischen peroxidfunktionalisierter Kieselsäure und anderen Additiven ausschließen zu können. Die Rezepte der Probemischungen sind in Tabelle 3.14 aufgeführt. Diese wurden so angepasst, dass in allen Mischungen der gleiche Gehalt Kieselsäure enthalten ist. Als Bezug gilt dabei die Variante VN3/BUTMS/TBHP mit 45 phr.

Für die Probemischungen wurden als Referenzen unbehandeltes Ultrasil® VN3, mit Dynasytan® Octeo (VN3/Octylsilan), mit Hexadecyltriethoxysilan (VN3/Hexadecylsilan) und mit Vinyltriethoxysilan (VN3/Vinylsilan) vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 verwendet. Hierbei dienen die Proben VN3/Octylsilan und VN3/Hexadecylsilan als Referenzen für hydrophobierte Kieselsäuren, die nicht in der Lage sind, kovalente Bindungen zum

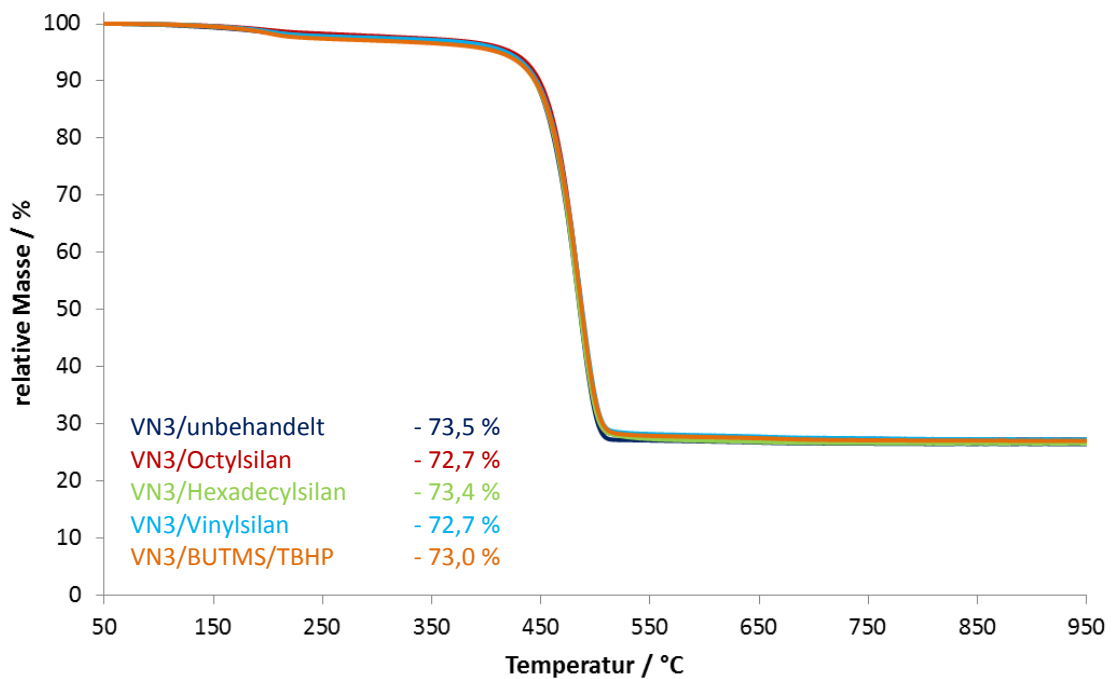
Polymer auszubilden. VN3/Vinylsilan wird hingegen als polymeraktive Referenz eingesetzt.

**Tabelle 3.14:** Rezeptübersicht der hergestellten Probemischungen von Variante zwei

Mischungsbezeichnung	Ultrasil VN3	VN3/Octylsilan	VN3/Hexadecylsilan	VN3/Vinylsilan	VN3/BUTMS/TBHP
BUNA EP G 3440	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Ultrasil VN3	41,04 phr				
VN3/Octylsilan		43,65 phr			
VN3/Hexadecylsilan			46,71 phr		
VN3/Vinylsilan				42,75 phr	
VN3/BUTMS/TBHP					45,00 phr
PERKADOX 14-40 MB GR	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr

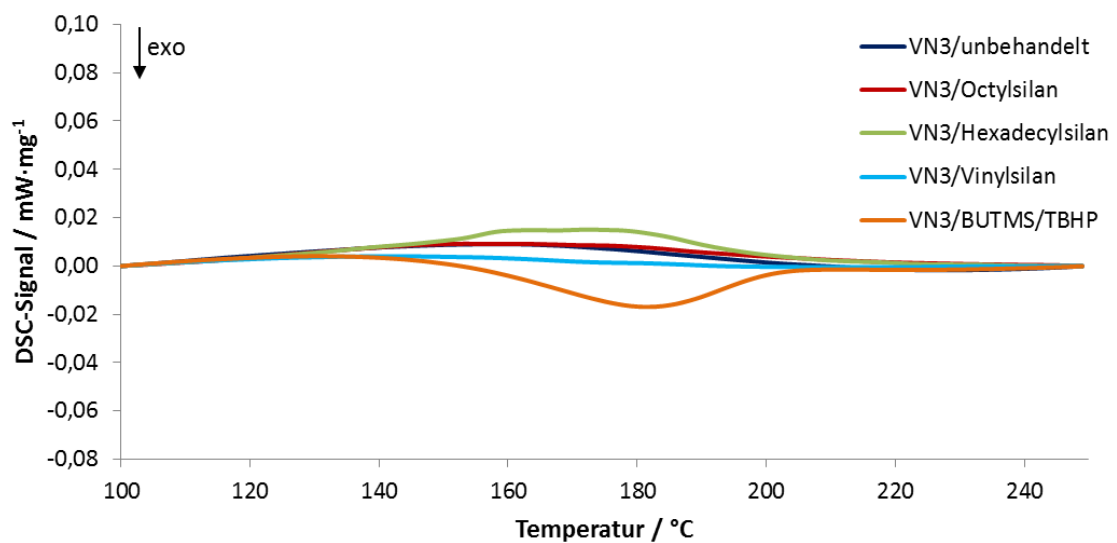
Die in Tabelle 3.14 aufgeführten Rezepte wurden auf einem Walzwerk zweistufig gemischt. In der ersten Stufe wurde der Füllstoff in das Polymer eingearbeitet (Grundmischung). Anschließend wurde in einem zweiten Schritt das Peroxid eingemischt (Fertigmischung). Die Rohmischung wurde über Nacht gelagert und am Folgetag bei 180 °C für 10 Minuten in einer Vulkanisationspresse unter hohem Druck vulkanisiert.

Mit Hilfe einer thermogravimetrischen Analyse wurde überprüft, dass in allen Mischungen ein identischer Kieselsäuregehalt vorliegt (Abbildung 3.25). Die ermittelten Massenverluste variieren lediglich um 0,8 % in den Fertigmischungen. Somit ist eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet.



**Abbildung 3.25:** TGA zur Kontrolle der Fertigmischungen auf einen identischen Gehalt an Kieselsäure (Gas: bis 800 °C N<sub>2</sub>, dann Luft, Aufheizrate: 40 K/min)

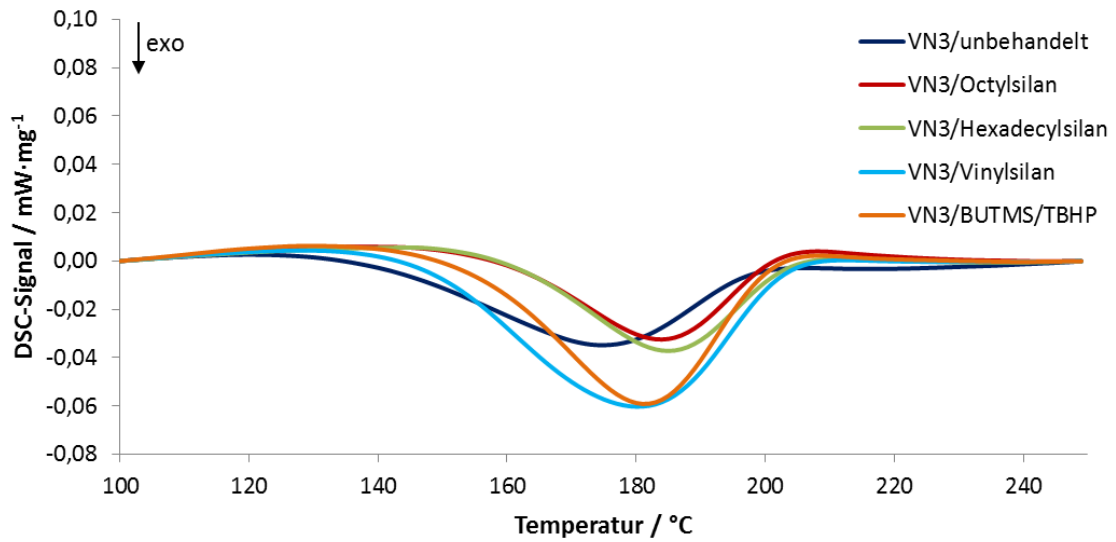
Sowohl die Grund- als auch die Fertigmischungen wurden mittels DSC analysiert. Die DSC-Analyse der Grundmischung zeigt ein deutliches exothermes Signal bei 180 °C (Abbildung 3.26). Dies belegt, dass die peroxidfunktionalisierte Kieselsäure während des Mischprozesses stabil geblieben ist.



**Abbildung 3.26:** DSC-Diagramm der Grundmischungen (Gas: N<sub>2</sub>, Aufheizrate: 5 K/min)



Die DSC-Analyse der Fertigmischungen weist aufgrund des eingemischten Peroxids für alle Proben exotherme Signale bei 180 °C auf. Durch Integration der Peakflächen wird die Wärmetönung ermittelt. Bei den Proben VN3/Vinylsilan und VN3/BUTMS/TBHP werden hierbei höhere Wärmetönungen als für die übrigen Referenzen beobachtet (Abbildung 3.27).

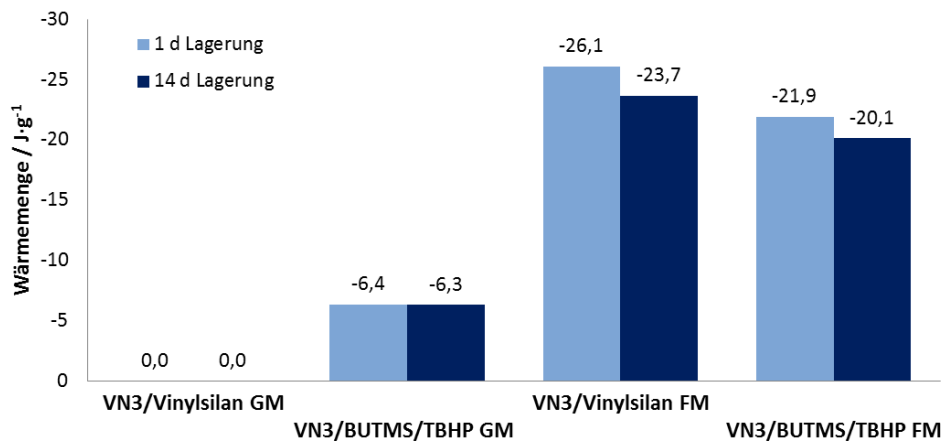


**Abbildung 3.27:** DSC-Diagramm der Fertigmischungen (N<sub>2</sub>, 5 K/min)

Die höheren Wärmetönungen dieser beiden Proben werden durch die hier vorhandenen polymeraktiven Gruppen verursacht. Während bei der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure Reaktionen zwischen den immobilisierten Peroxidgruppen und dem Polymer auftreten, ist bei Probe VN3/Vinylsilan die Anzahl der Doppelbindungen in der Mischung erhöht. Diese bilden bei der peroxidischen Vernetzung unter Aufspaltung von  $\pi$ -Bindungen neue  $\sigma$ -Bindungen zum Polymer und führen so zu einem Energiegewinn.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden von den Grund- und Fertigmischungen der Proben VN3/Vinylsilan und VN3/BUTMS/TBHP DSC-Messungen nach einem und nach 14 Tagen durchgeführt und miteinander verglichen (Abbildung 3.28). Die relative Abnahme der Wärmetönung in den Fertigmischungen ist vergleichbar und liegt bei ca. 8 - 9 %. Die Grundmischung des VN3/Vinylsilan zeigt erwartungsgemäß keine Wärmetönung. Die relative Abnahme der Grundmischung des VN3/BUTMS/TBHP ist geringer als in den Fertigmischungen und liegt bei unter 1 %. Weiterhin muss

berücksichtigt werden, dass der Fehlerbereich der DSC mit  $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  angegeben wird. Daraus kann geschlossen werden, dass Rohmischungen mit entsprechend peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren bei Raumtemperatur lagerbar sind.



**Abbildung 3.28:** Untersuchung der Lagerstabilität der Grund- (GM) und Fertigmischungen (FM) von VN3/Vinylsilan und VN3/BUTMS/TBHP (Gas: N<sub>2</sub>, Aufheizrate: 5 K/min)

Zur weiteren Analyse der Grund- und Fertigmischungen wurden diese in einem *Rubber Process Analyzer* (RPA) untersucht. Hierbei wurden vier Amplitudensweeps bei 70 °C durchgeführt. Zwischen dem zweiten und dritten Amplitudensweep wurde der Probekörper für 10 Minuten bei 180 °C vulkanisiert.

Zunächst werden die Grundmischungen im unvulkanisierten Zustand betrachtet. In Abbildung 3.29 sind die ersten beiden Amplitudensweeps dargestellt. Zwischen dem ersten und dem zweiten Amplitudensweep ist sehr gut der Abbau des Füllstoffnetzwerks zu beobachten. Dieser äußert sich in einer Abnahme des Speichermoduls im zweiten Amplitudensweep bei geringen Scherungen. Den Erwartungen entsprechend ist beim unbehandelten Ultrasil® VN3 die Abnahme des Speichermoduls aufgrund der starken interpartikulären Wechselwirkungen am größten. Demgegenüber ist die Abnahme des Speichermoduls des VN3/Hexadecylsilan am geringsten. Allgemein lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Polarität der Füllstoffoberfläche der Speichermodul zunimmt. Außerdem ist ein Anstieg des PAYNE-Effekts mit zunehmender Polarität erkennbar.

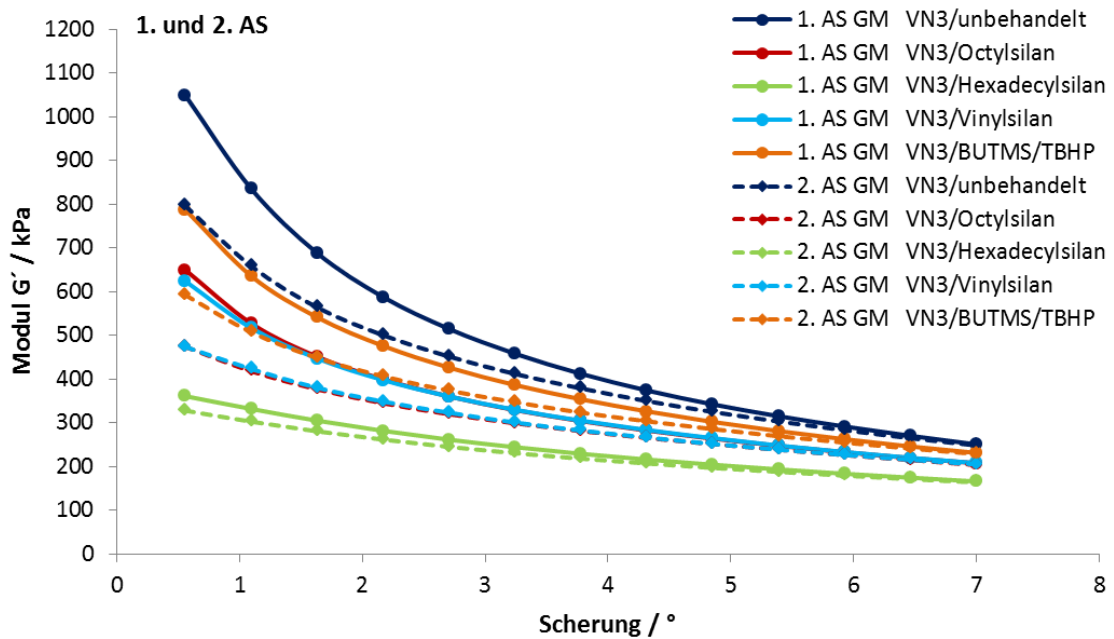


Abbildung 3.29: 1. und 2. Amplitudensweep (AS) der Grundmischungen

Beim Vergleich von ungeheizter (2. Amplitudensweep) zu geheizter Grundmischung (4. Amplitudensweep) ist ein signifikanter Modulanstieg bei großen Scherungen des VN3/BUTMS/TBHP sichtbar. In Abbildung 3.30 sind die Messergebnisse des zweiten und vierten Amplitudensweep gegenübergestellt.

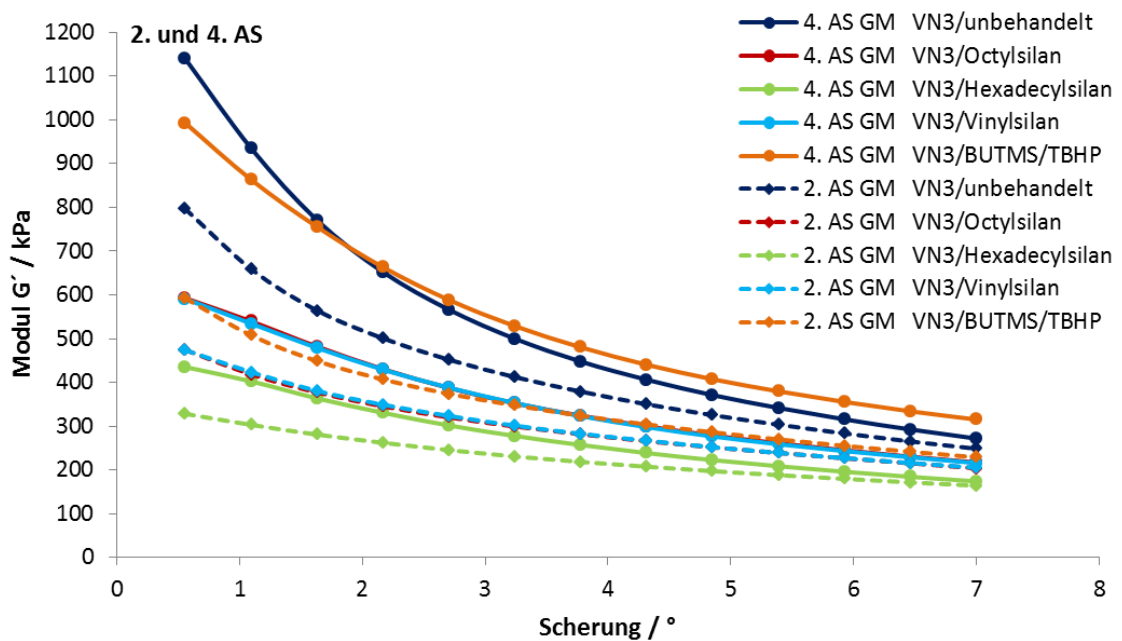


Abbildung 3.30: 2. und 4. Amplitudensweep (AS) der Grundmischungen

Der beobachtete Modulanstieg bei VN3/BUTMS/TBHP ist auf die Reaktion des immobilisierten Peroxids mit dem Polymer und verbesserter Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zurückzuführen. Währenddessen liegen bei den Referenzen die Speichermodule des zweiten und vierten Amplitudensweeps bei großen Scherungen auf gleichem Niveau. Eine Anbindung des Polymers auf dem Füllstoff hat bei den Referenzen somit nicht stattgefunden.

Die RPA-Ergebnisse der Fertigmischungen (Abbildung 3.31) sollen ebenfalls anhand des zweiten und vierten Amplitudensweeps diskutiert werden.

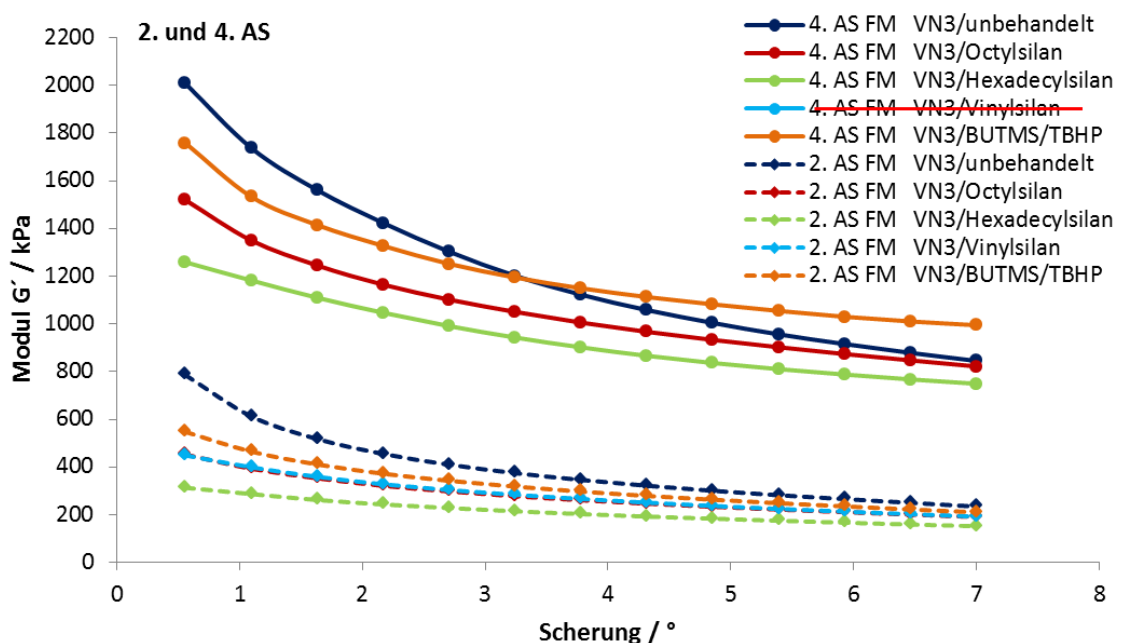


Abbildung 3.31: 2. und 4. Amplitudensweep (AS) der Fertigmischungen

In Analogie zu den Grundmischungen ist auch in der Fertigmischung VN3/BUTMS/TBHP ein deutlicher Modulanstieg zwischen zweiten und vierten Amplitudensweep im Vergleich zu den Referenzen VN3/unbehandelt, VN3/Octylsilan und VN3/Hexadecylsilan erkennbar. Dies kann auf die verbesserten Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen beim VN3/BUTMS/TBHP zurückgeführt werden. Allerdings muss festgestellt werden, dass für die polymeraktive Referenz VN3/Vinylsilan keine Daten erfasst werden konnten, da hier die Kraftbegrenzung der Messdose erreicht und die Messung nicht möglich war. Dieses Ergebnis wurde für das VN3/Vinylsilan in einer Wiederholungsmessung bestätigt. Somit ist der Modulanstieg und damit die

verstärkende Wirkung des VN3/Vinylsilan größer als beim VN3/BUTMS/TBHP. Eine Quantifizierung der verstärkenden Wirkung ist mit dieser Methode nicht möglich.

Die Vulkanisate der Probemischungen wurden verschiedenen Prüfungen zur Ermittlung der gummitecnischen Kenndaten unterzogen. Die gesammelten Ergebnisse sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

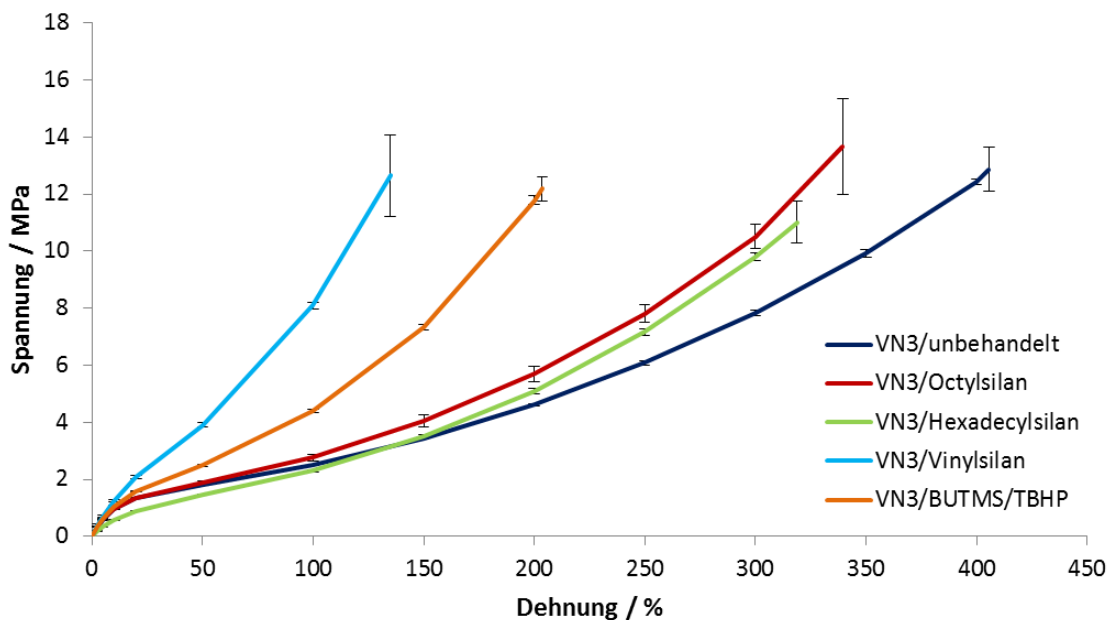
**Tabelle 3.15:** Ergebnisübersicht der physikalischen Prüfungen

Mischungsbezeichnung	VN3/unbehandelt	VN3/Octylsilan	VN3/Hexadecylsilan	VN3/Vinylsilan	VN3/BUTMS/TBHP
Prüfdauer / min	20	20	20	20	20
Prüftemp. / °C	180	180	180	180	180
$F'_{max}-F'_{min}$ / dNm	38,43	44,05	28,22	55,51	47,52
$F'_{max}$ / dNm	45,98	47,24	29,39	58,35	51,73
$F'_{min}$ / dNm	7,55	3,19	1,17	2,84	4,21
$T_5$ / min	0,31	0,42	0,49	0,38	0,4
$T_{10}$ / min	0,41	0,54	0,63	0,5	0,52
$T_{90}$ / min	4,28	6,52	6,92	5,85	5,6
Shore A	71	72	64	81	75
$\sigma_{max}$ / MPa	12,9	13,6	11,0	12,6	12,2
$\sigma_{50}$ / MPa	1,8	1,9	1,5	3,9	2,5
$\sigma_{100}$ / MPa	2,5	2,8	2,3	8,1	4,4
$\sigma_{200}$ / MPa	4,6	5,7	5,1	-	11,8
$\sigma_{300}$ / MPa	7,8	10,5	9,8	-	-
$\sigma_{400}$ / MPa	12,44	-	-	-	-
$\epsilon_R$ / %	405,6	339,6	318,8	134,9	203,6
$R$ / %	53	56	56	62	60
$A$ / mm <sup>3</sup>	175,97	198,09	192,57	117,97	115,02
Dispergrader	5,5	7,4	7,4	7,4	7,1

Zunächst wurde mittels *Dispergrader* kontrolliert, ob der Füllstoff ausreichend im Polymer dispergiert ist. Im Idealfall sollte der ermittelte Wert  $\geq 7$  sein. Für alle oberflächenbehandelten Proben wurde dies erreicht. Nur der Wert des unbehandelten Ultrasil® VN3 liegt niedriger. Dies ist auf die starken interpartikulären Wechselwirkungen durch die polaren Silanolgruppen zurückzuführen, die ein gutes Einarbeiten ohne Silanisierungsschritt nahezu unmöglich machen.

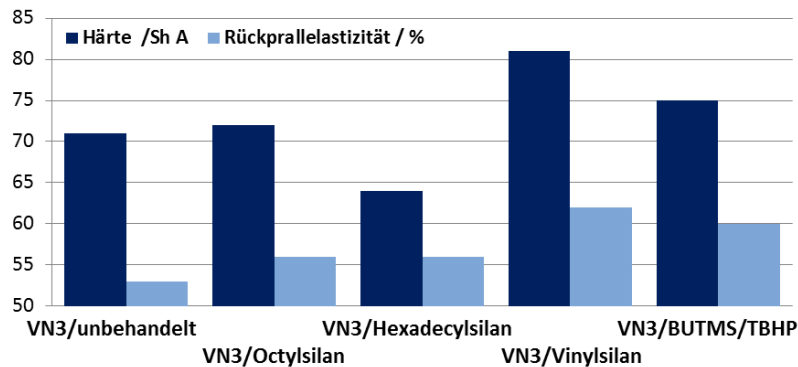
Die zuvor diskutierten RPA-Messungen werden durch die Ergebnisse der Vulkameterprüfung bestätigt.

Bei der Betrachtung der Zug-Dehnungskurven (Abbildung 3.32) wird festgestellt, dass die Probe VN3/Vinylsilan die höchste Steifigkeit aufweist. Die hydrophobierten Referenzen und das unbehandelte Ultrasil® VN3 sind nachgiebiger. Die Steifigkeit des VN3/BUTMS/TBHP ist geringer als die des VN3/Vinylsilans, aber deutlich höher als die der übrigen Referenzen. Eine verstärkende Wirkung der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure auf das Vulkanisat konnte eindeutig nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.32:** Zug-Dehnungskurven der in Tabelle 3.15 angegebenen Messergebnisse für die Probenmischungen mit VN3/BUTMS/TBHP und die dazugehörigen Referenzen

Die Härtemessungen (Shore A) ergaben für unbehandeltes Ultrasil® VN3 und für das hydrophobierte Ultrasil® VN3 mit 64 Sh A bis 72 Sh A die niedrigsten Werte. Der Wert des VN3/Vinylsilan ist mit 81 Sh A stark erhöht. Die Probe VN3/BUTMS/TBHP weist gegenüber den hydrophoben Referenzen ebenfalls eine erhöhte Härte von 75 Sh A auf. In Abbildung 3.33 sind Härte und Rückprallelastizität der Vulkanisate gegenübergestellt.



**Abbildung 3.33:** Gegenüberstellung der Härtemessungen nach Shore A und der Rückprallelastizitäten

Während die Härte des VN3/Vinylsilan wesentlich höher ist als die der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure, beträgt die Differenz der Rückprallelastizitäten lediglich 2 %. Hieraus kann geschlossen werden, dass bei der Einstellung gleicher Härten für beide Proben die Rückprallelastizität des VN3/BUTMS/TBHP höher wäre. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringeren Wärmedissipation bei mechanischer Beanspruchung des Materials. Durch die Verwendung peroxidfunktionalisierter Kieselsäuren könnten somit energieeffizientere Elastomere hergestellt werden.

Die für den Abrieb erhaltenen Werte sind bei VN3/Vinylsilan und VN3/BUTMS/TBHP mit  $115 \text{ mm}^3$  und  $118 \text{ mm}^3$  praktisch identisch und gegenüber der anderen Referenzen (VN3/unbehandelt  $176 \text{ mm}^3$ , VN3/Hexadecylsilan  $193 \text{ mm}^3$  und VN3/Octylsilan  $198 \text{ mm}^3$ ) deutlich verbessert. Dies bestätigt erneut die verstärkende Wirkung der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass alkylperoxidfunktionalisierte Kieselsäure als Verstärkerfüllstoff geeignet ist. Trotz der schlechteren Ergebnisse im Vergleich zum VN3/Vinylsilan in den Zugversuchen konnte eine deutlich verstärkende Wirkung nachgewiesen werden. Des Weiteren muss berücksichtigt werden, dass die eingesetzte peroxidfunktionalisierte Kieselsäure eine wesentlich geringere Dichte polymeraktiver Gruppen auf der Oberfläche hat als eine mit Vinyltriethoxysilan vorsilanisierte Kieselsäure. Eine Erhöhung des Gehaltes immobilisierter Peroxidgruppen auf der Kieselsäuroberfläche könnte demzufolge die verstärkende Wirkung des VN3/Vinylsilan einstellen bzw. übertreffen. Besonders interessant ist die gute Rückprallelastizität, die auf eine geringe Wärmedissipation im Vulkanisat schließen lässt.

### 3.5 Synthese von Persäureestergruppen auf mit Aminosilanen vorsilanisierten Kieselsäuren mittels organischer Säurechloride

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Alkylperoxidgruppen bilden bei homolytischer Spaltung sehr reaktive primäre Alkoxyradikale. In der Kautschuktechnik werden jedoch bevorzugt Peroxide eingesetzt, die stabilisierte Radikale bilden. Aus diesem Grund wurde in der dritten Variante eine peroxdifunktionalisierte Kieselsäure synthetisiert, die bei ihrer Spaltung ein mesomeriestabilisiertes Radikal bildet.

Eine Literaturübersicht zu Kieselsäuren mit immobilisierten Peroxidgruppen auf ihrer Oberfläche wurde bereits in Kapitel 3.4 gegeben.

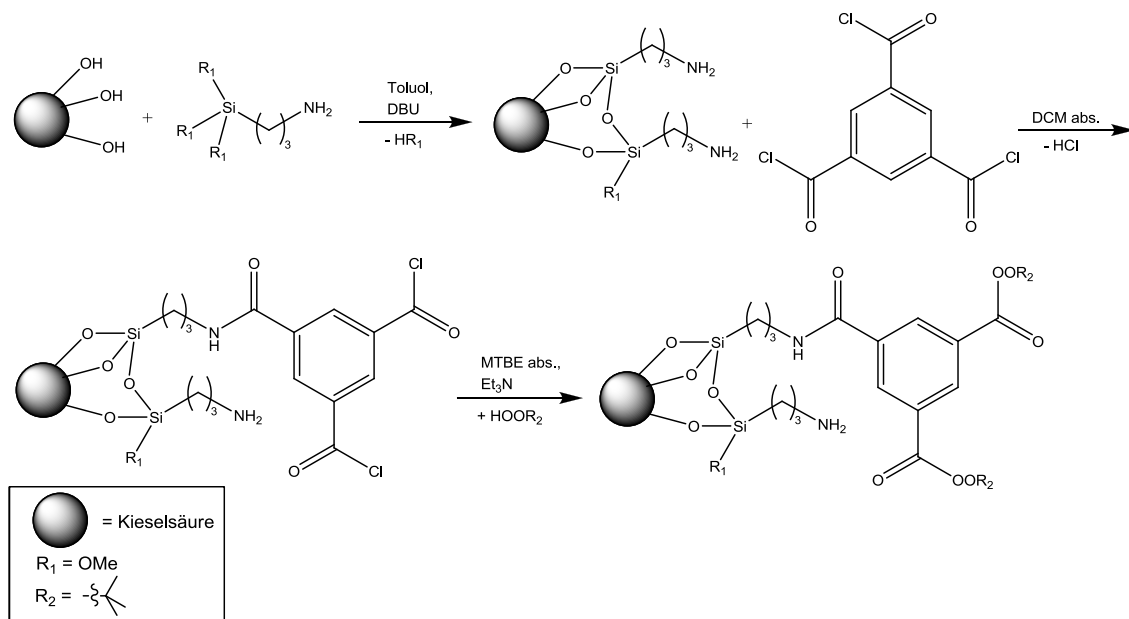
Ausgangspunkt für die nach Variante drei hergestellten peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren ist eine Vorsilanisierung mit Organosilanen, die in der Lage sind, mit organischen Säurechloriden kovalente Bindungen auszubilden. Dies können beispielsweise Organosilane mit einer Amino- oder Hydroxyfunktionalität am Spacer sein. Werden hierbei Säurechloride verwendet, die mehr als nur eine Säurechloridfunktionalität pro Molekül haben und werden diese im Überschuss zugegeben, so wird zum einen die kovalente Bindung zum Silan geknüpft und zum anderen reaktive Säurechloridfunktionalitäten für Folgereaktionen bereitgestellt.

Die Reaktion von Aminogruppen mit organischen Säurechloriden ist eine Standardreaktion der organischen Chemie mit möglichen Ausbeuten von über 90 % [87, 100]. Üblicherweise wird die Reaktion in Gegenwart von Basen durchgeführt, da während der Reaktion Chlorwasserstoff freigesetzt wird. Dieser könnte noch nicht abreagierte Aminogruppen protonieren, wodurch diese nicht mehr als Nucleophil zur Verfügung stünden. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen wurden ausschließlich Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) und Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid verwendet. Für die Bildung der Amidbindung wurde zunächst mit Triethylamin als Base gearbeitet. Dies führte jedoch zu einer schwarzen Verfärbung des Reaktionsgemischs, weshalb in weiteren Versuchen auf eine Basenzugabe verzichtet wurde.

Zur Einführung der Persäureestergruppen wird im letzten Schritt die mit Säurechloridfunktionalitäten aktivierte Kieselsäuroberfläche in Gegenwart von Triethylamin mit wasserfreiem TBHP versetzt. Das Triethylamin bildet zunächst mit

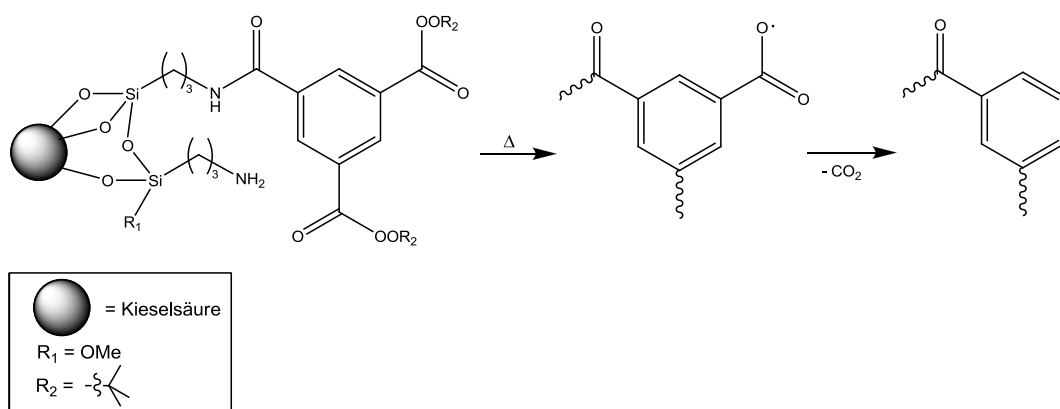


dem Säurechlorid ein Alkanoylammoniumchlorid, wobei das tertiäre Amin eine ausgezeichnete Abgangsgruppe darstellt und vom TBHP substituiert wird [87]. Als Reaktionsprodukt wird eine Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften Persäureestergruppen erhalten. Die vollständige Syntheseroute ist in Abbildung 3.34 dargestellt.



**Abbildung 3.34:** Einführung von Persäureestergruppen auf Kieselsäuroberflächen mittels APTMS und Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid

Die auf diese Weise immobilisierten Persäureestergruppen führen bei ihrer thermischen Zersetzung zu den gewünschten mesomeriestabilisierten Radikalen. Abbildung 3.35 zeigt die zugrundeliegende Zersetzungsreaktion.



**Abbildung 3.35:** Thermische Zersetzung der immobilisierten Persäureestergruppen

Neben den mesomeriestabilisierten Radikalen liegen die Vorteile dieser Variante in der großen Variabilität der Synthese. Die Auswahl des Organosilans bestimmt, ob beispielsweise Amide oder Ester auf der Oberfläche vorliegen. Des Weiteren kann durch die Wahl des Säurechlorids der Spacer variiert werden.

Ein Nachteil der Syntheseroute ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Säurechloridgruppen, wodurch wasserfreie Bedingungen während der zweiten und dritten Synthesestufe erforderlich sind. Die erhaltene peroxidfunktionalisierte Kieselsäure ist hingegen hydrolysestabil.

Das Reaktionsverhalten zwischen gebildetem Radikal und Polymer (BUNA® EP G 3440) wurde bereits in Kapitel 3.4 diskutiert.

Im Folgenden wird eine allgemeine Synthesevorschrift für die Herstellung von Kieselsäuren mit immobilisierten Persäureestergruppen gegeben. Des Weiteren erfolgt eine Charakterisierung und Untersuchung der Polymeranbindung der nach Variante drei peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren.

### 3.5.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Für die Darstellung einer Kieselsäure mit kovalent gebundenen Persäureestergruppen nach Variante drei wird die Kieselsäure in einem Schlenkkolben vorgelegt und in Toluol dispergiert. Die Suspension wird auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren werden DBU (1,2 eq) und Aminopropyltrimethoxysilan (1 eq) in genannter Reihenfolge zur Suspension gegeben. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf eine gefällte Kieselsäure mit durchschnittlich sechs Silanolgruppen/nm<sup>2</sup> und der Annahme, dass jede Silanolgruppe mit einem Silanmolekül reagiert. Der Ansatz wird für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Ethanol und anschließend mit wasserfreiem Dichlormethan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird für zwei Stunden bei 10<sup>-2</sup> mbar und anschließend für 16 Stunden bei 10<sup>-5</sup> mbar bei Raumtemperatur an einer Diffusionspumpe getrocknet.

Von der getrockneten Probe wird der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt und hierüber der Belegungsgrad mit dem Silan berechnet. Die im zweiten Schritt der Synthese angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf den hier ermittelten Wert.

Im zweiten Schritt der Synthese wird unter Schutzgasatmosphäre (Ar) in einem ausgeheizten Kolben die vorsilanisierte Kieselsäure vorgelegt und mit wasserfreiem Dichlormethan dispergiert. Zu der Suspension wird Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid (3 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch ebenfalls unter Schutzgasbedingungen über eine Schlenkfritte (P4) abfiltriert und mit wasserfreiem Dichlormethan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird für zwei Stunden bei  $10^{-2}$  mbar getrocknet.

Die oberflächenaktivierte Kieselsäure wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben unter Schutzgasatmosphäre (Ar) vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Die Kieselsäure wird in wasserfreiem MTBE dispergiert und hierzu Triethylamin (3 eq) und tert.-Butylhydroperoxid (2 eq; 5,5 M in Decan) gegeben. Der Ansatz wird für fünf Stunden bei 0 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert, zweimal mit Wasser, zweimal mit Wasser/THF-Gemisch (1:1), erneut zweimal mit Wasser und schließlich viermal mit THF gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur zunächst für zwei Stunden bei  $10^{-2}$  mbar und für 16 Stunden an einer Diffusionspumpe bei  $10^{-5}$  mbar getrocknet.

### **3.5.2 Charakterisierung mittels Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid aufgepfropfter Persäureestergruppen auf Kieselsäuroberflächen**

In diesem Kapitel soll die Charakterisierung des nach Variante drei peroxidfunktionalisierten Ultrasil® VN3 exemplarisch an einer repräsentativen Probe (VN3/APTMS/COCl/TBHP) erfolgen. Die Synthese des VN3/APTMS/COCl/TBHP wurde, wie im vorigen Kapitel erläutert, ausgeführt.

Zur Charakterisierung wurden zunächst eine Kohlenstoffanalyse, Physisorptionsmessung, pH-Wert Bestimmung und eine iodometrische Titration zur Ermittlung der immobilisierten Persäureestergruppen durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst. Als Referenzmaterialien wurden mit APTMS vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/APTMS) und nach der Oberflächenaktivierung mit Säurechloridfunktionalitäten hydrolysiertes Ultrasil® VN3 (VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O) verwendet.

**Tabelle 3.16:** Charakterisierung des nach Variante drei synthetisierten VN3/APTMS/COCl/TBHP und der Referenzmaterialien

	VN3/APTMS	VN3/APTMS/ COCl/H <sub>2</sub> O	VN3/APTMS/ COCl/TBHP
w(C) / %	4,06	6,01	7,15
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,02	0,02	0,31
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	135	124	126
pH-Wert	9,80	2,58	6,52

Anhand der Kohlenstoffmassenanteile und pH-Werte sind die einzelnen Syntheseschritte der Oberflächenfunktionalisierung gut nachvollziehbar. Mit jedem Syntheseschritt ist eine entsprechende Zunahme des Kohlenstoffmassenanteils verbunden.

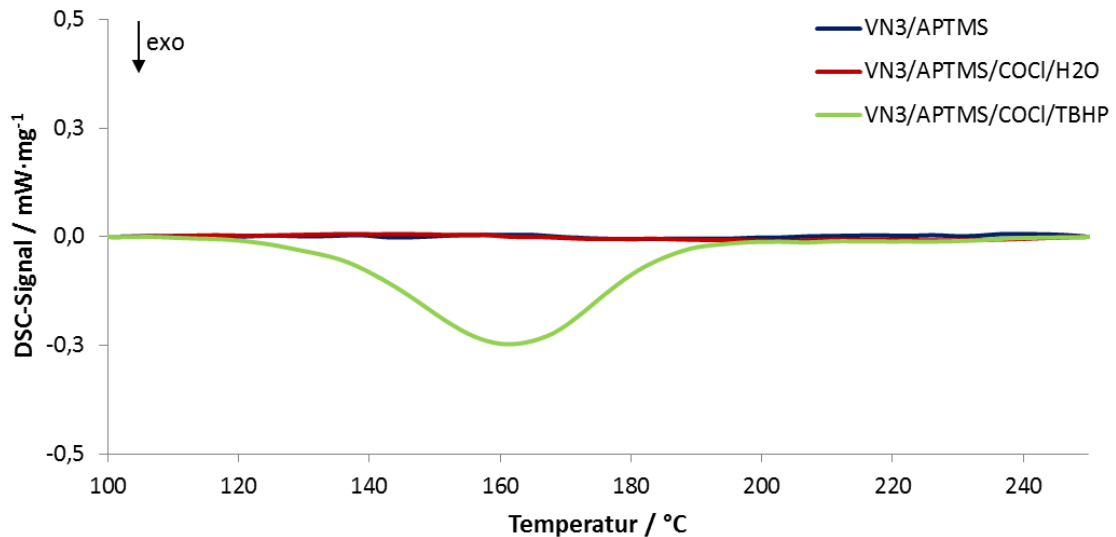
Der pH-Wert des VN3/APTMS liegt durch die immobilisierten Aminogruppen im basischen Bereich. Bei der Referenz VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O ist der pH-Wert hingegen in den sauren Bereich umgeschlagen. Ursache hierfür sind die Säurechlorid-funktionalitäten der Referenz, die mittels Hydrolyse in Carboxylgruppen überführt wurden. Der letzte Reaktionsschritt ist die Bildung der Persäureestergruppen. Wie erwartet, liegt der hier ermittelte pH-Wert im neutralen Bereich.

Die deutliche Zunahme des Peroxidgehalts des VN3/APTMS/COCl/TBHP im Vergleich zu den Referenzen zeigt, dass die Bildung von Persäureestergruppen auf der Kieselsäuroberfläche erfolgreich war.

In Folge der Silanisierung und der Oberflächenaktivierung mit dem Säurechlorid ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche zu beobachten. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche durch die Silanisierung liegt in der gleichen Größenordnung wie bei Variante zwei. Im Vergleich hierzu ist die Abnahme durch das Säurechlorid vernachlässigbar.

Die Zersetzungstemperatur der Persäureestergruppen wurde anhand von DSC-Messungen bestimmt. Während beide Referenzen im interessanten Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C weder exo- noch endotherme Signale aufweisen, zeigt die Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP ein deutliches exothermes Signal im Temperaturbereich von 140 °C bis 180 °C. Die maximale Intensität des Signals liegt bei

ca. 160 °C (Abbildung 3.36). Somit liegt die Zersetzungstemperatur der Persäure-estergruppen im gewünschten Bereich.



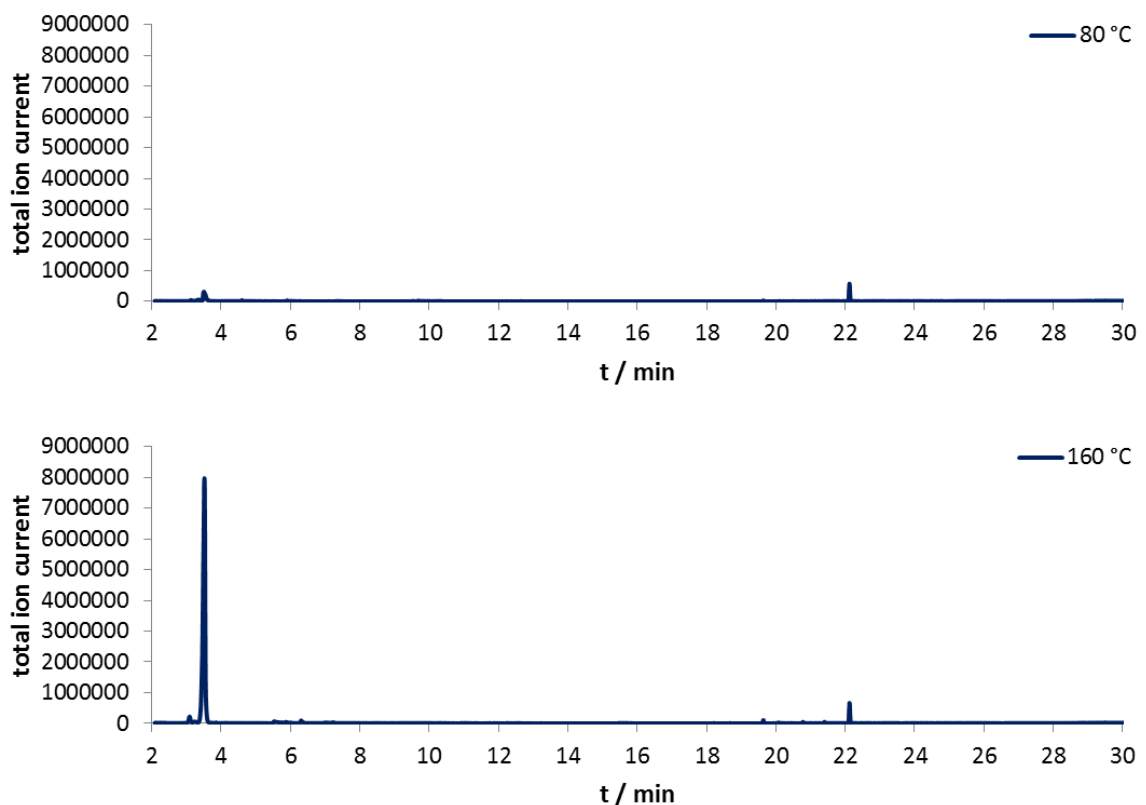
**Abbildung 3.36:** DSC-Diagramm der Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP im Vergleich zu den Referenzen VN3/APTMS und VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O (Gas: Ar, Aufheizrate: 5 K/min)

Obwohl die ermittelte Zersetzungstemperatur niedriger ist als bei Variante zwei, sollte die funktionalisierte Kieselsäure problemlos ohne Zersetzung in einen Kautschuk einmischbar sein. In Analogie zu den vorigen Varianten kann auch hier der starke Anstieg der Zersetzungstemperatur als indirekter Nachweis für die kovalente Bindung des Peroxids an die Kieselsäuroberfläche betrachtet werden.

Zur weiteren Analyse wurde die Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP mittels Thermo-desorption untersucht. Hierfür wurde die Probe aufgrund der niedrigeren Zersetzungstemperatur zunächst für 15 Minuten bei 80 °C und anschließend nochmals für 15 Minuten bei 160 °C geheizt. Nach beiden Heizphasen wurde das in einer Kühlfalle aufgefangene Material mit Hilfe einer Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometer analysiert. Abbildung 3.37 zeigt die Chromatogramme der beiden Desorptionsschritte.

Nach dem ersten Desorptionsschritt weist das Chromatogramm zwei schwache Signale auf. Das erste ( $t_R = 3,5$  Minuten) kann dem tert.-Butoxyradikal zugeordnet werden. Das zweite Signal ( $t_R = 22,1$  Minuten) wurde als BHT identifiziert.

Der Desorptionsschritt bei 160 °C weist hingegen ein sehr starkes Signal bei einer Retentionszeit von 3,5 Minuten auf. Dieses kann eindeutig dem tert.-Butoxyradikal zugeordnet werden. Der starke Anstieg der Intensität des tert.-Butoxyradikalpeaks zeigt, dass bei 160 °C eine deutliche Zersetzung der Persäureestergruppen stattfindet. Somit konnte auch für Variante drei ein direkter Nachweis für die erfolgreiche Bildung der Peroxidfunktionalität erbracht werden. Als weitere schwache Peaks im Chromatogramm wurden Ethanol ( $t_R = 3,1$  Minuten) und BHT ( $t_R = 22,1$  Minuten), das aus dem Tetrahydrofuran stammt, detektiert.



**Abbildung 3.37:** Chromatogramme der Thermodesorptionsmessungen von VN3/APTMS/COCl/TBHP bei 80 °C (oben) und 160 °C (unten)

### 3.5.3 Einstellung der Produkteigenschaften

Voraussetzung für eine gute Anbindung des Polymers am Füllstoff ist ein ausreichend hoher Gehalt polymeraktiver Gruppen auf der Füllstoffoberfläche. Der Gehalt der nach Variante drei immobilisierten Persäureestergruppen wird vor allem dadurch limitiert,

dass die Synthese mehrstufig ist. Mit jedem Syntheseschritt wird die maximal mögliche Ausbeute reduziert. Ziel der hier durchgeführten Optimierungen war es, den Gehalt der Persäureestergruppen auf der Kieselsäuroberfläche bis auf ein zu Variante zwei vergleichbares Niveau zu steigern.

Die hierfür durchgeführten Optimierungen beziehen sich auf die letzten beiden Schritte der Synthese.

Zunächst wurde bei der Umsetzung mit dem Säurechlorid der Einfluss der Dispersion betrachtet. Hierzu wurde einerseits mit einem Magnetrührer und andererseits mit einem Ultraschallbad gearbeitet. Alle Ansätze wurden mit 3 eq Säurechlorid durchgeführt. Die anschließende Umsetzung mit TBHP erfolgte wie in Kapitel 3.5.1 erläutert. In Tabelle 3.17 sind die ermittelten Peroxidgehalte aufgeführt.

**Tabelle 3.17:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit der Dispersionsart und Reaktionstemperatur

	Temp. / °C	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
Rührer	25	0,17
Rührer	40	0,19
US-Bad	40	0,31

Der höchste Peroxidgehalt wurde erhalten, wenn zur Dispersion der vorsilanisierten Kieselsäure ein Ultraschallbad eingesetzt wurde. Die unter Verwendung eines Magnetrührers erhaltenen Peroxidgehalte sind hingegen ca. 40 % geringer. Demzufolge werden im Ultraschallbad mittels Kavitation die Agglomerate besser aufgetrennt, wodurch ein höherer Umsetzungsgrad und ebenso homogenere Produkte erzielt werden.

Neben der Wahl des Dispersionsverfahrens wurde untersucht, ob sich eine weitere Erhöhung der Äquivalente des Säurechlorids vorteilhaft auf die Peroxidgehalte auswirkt. Hierzu wurde in einem Ansatz die Stoffmenge des Säurechlorids von 3 eq auf 6 eq verdoppelt (Tabelle 3.18). Die folgende Umsetzung mit TBHP wurde, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, durchgeführt.

**Tabelle 3.18:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit der eingesetzten Stoffmenge Säurechlorid

Äquivalente Säurechlorid	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
3	0,31
6	0,32

Es konnte festgestellt werden, dass eine Verdopplung der Stoffmenge des Säurechlorids keinen Einfluss auf den Peroxidgehalt des Produktes hat. Der Einsatz von 3 eq ist somit ausreichend und könnte gegebenenfalls sogar reduziert werden.

Zur Optimierung der letzten Synthesestufe wurde die Substitution bei verschiedenen Reaktionstemperaturen durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Werte sind in Tabelle 3.19 aufgeführt.

**Tabelle 3.19:** Übersicht der Peroxidgehalte in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur während der Substitution mit TBHP

Temp. / °C	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
0	0,31
20	0,25
50	0,13

Mit zunehmender Reaktionstemperatur nimmt der Gehalt der immobilisierten Persäureestergruppen signifikant ab. Eine analoge Beobachtung wurde bereits in Kapitel 3.3.3 bei der Einführung siliciumorganischer Peroxidgruppen auf der Kieselsäureoberfläche gemacht.

Somit ergeben sich nach den hier durchgeführten Untersuchungen als optimale Versuchparameter der Einsatz von 3 eq Säurechlorid unter Verwendung eines Ultraschallbades in der zweiten Synthesestufe. Die Umsetzung der immobilisierten Säurechloridfunktionalitäten mit TBHP im letzten Schritt der Synthese sollte bei 0 °C durchgeführt werden.

Auf eine weitere Optimierung der Versuchparameter wurde an dieser Stelle verzichtet, da bereits Peroxidgehalte in der gewünschten Größenordnung erzielt wurden.

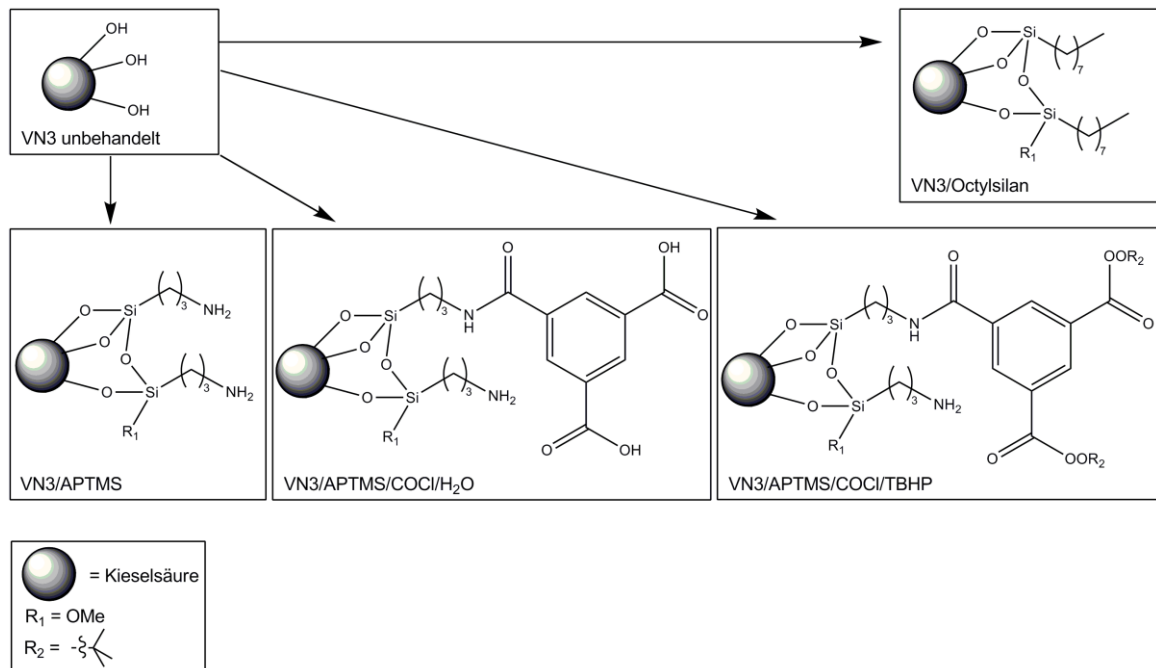


### 3.5.4 Bound-Rubber-Bestimmungen an Kieselsäure mit aufgepfropften Persäureestergruppen

In diesem Abschnitt soll die Anbindung eines Polymers auf einer Kieselsäureoberfläche mit kovalent aufgepfropften Persäureestergruppen untersucht werden. Hierzu wird mittels *Bound-Rubber*-Bestimmung der nicht mehr extrahierbare Anteil Polymer auf der Füllstoffoberfläche nach dem Einmischen und Heizen bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung der *Bound-Rubber*-Bestimmung wird in Kapitel 6.1.4 gegeben.

In Kapitel 3.4.4 wurde bereits an kommerziell erhältlichem, mit TESPT vorsilanisiertem, Ultrasil® VN3 eine entsprechende *Bound-Rubber*-Bestimmung durchgeführt. Da TESPT ebenso wie die immobilisierten Persäureestergruppen ohne zusätzlichen Vernetzer in der Lage ist, mit ungesättigten Polymeren zu reagieren, kann es hier zu Vergleichszwecken genutzt werden.

Als Referenzen zum VN3/APTMS/COCl/TBHP dienen hierbei unbehandeltes Ultrasil® VN3 und mit Dynasilan® Octeo vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/Octylsilan), um den Einfluss der Hydrophobierung der Kieselsäure nachzustellen. Des Weiteren wurden die Zwischenprodukte der Syntheseroute als Referenzen eingesetzt. Dieses sind mit APTMS vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/APTMS) und mit APTMS vorsilanisiertes und anschließend mit Säurechlorid aktiviertes Ultrasil® VN3, bei dem die Säurechloridfunktionalitäten für eine bessere Handhabung hydrolysiert wurden (VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O). Eine Übersicht der eingemischten Füllstoffe gibt Abbildung 3.38.

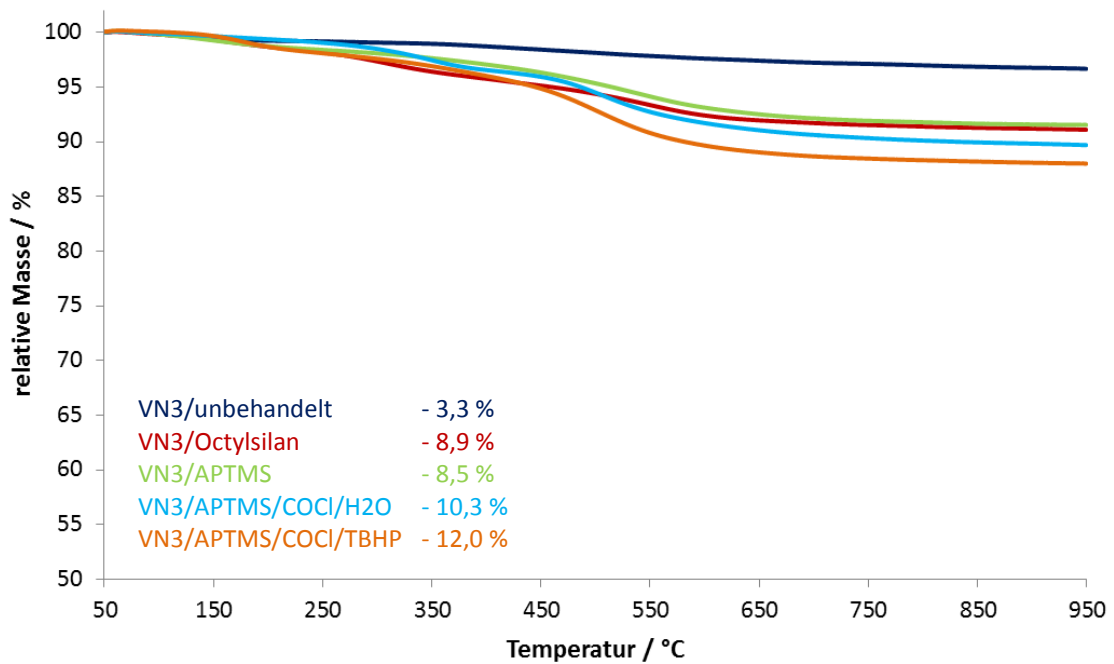


**Abbildung 3.38:** Schema der für die *Bound-Rubber*-Bestimmung eingemischten Füllstoffe

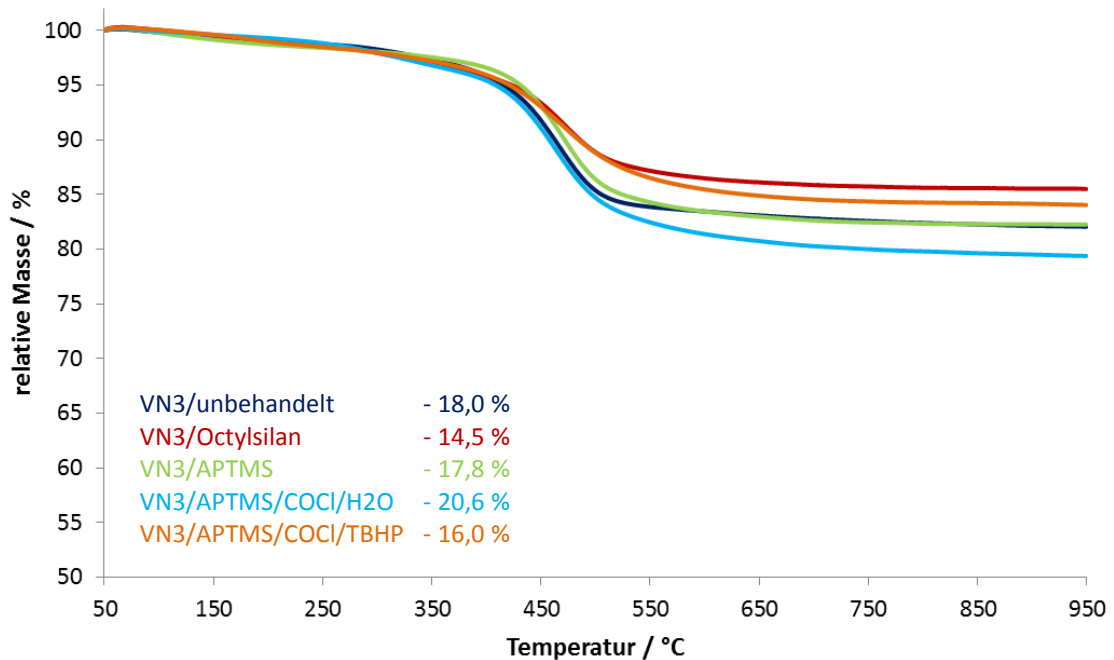
Von der Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP wurden auf einem Walzwerk 10 phr in den EPDM BUNA® EP G 3440 ohne weitere Additive oder Vernetzungschemikalien eingemischt. Analog hierzu wurde mit den Referenzen verfahren, wobei von diesen mittels Elementaranalyse zuvor die Anteile organischen Materials auf der Oberfläche bestimmt und alle Rezepte auf einen identischen Kieselsäuregehalt berechnet wurden. Von den Mischungen wurden Prüfkörper bei 160 °C für 20 Minuten geheizt. Im Anschluss wurden die *Bound-Rubber*-Bestimmungen durchgeführt.

Die TGA der Füllstoffe weist für das unbehandelte Ultrasil® VN3 den niedrigsten Massenverlust auf. Der Massenverlust der Probe VN3/Octylsilan beträgt 8,9 %. Die Massenverluste der übrigen funktionalisierten Kieselsäuren spiegeln, wie schon die Kohlenstoffmassenanteile und pH-Werte in Kapitel 3.5.2, die einzelnen Syntheseschritte wieder (Abbildung 3.39).

Die Betrachtung der thermogravimetrischen Analyse der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel in Abbildung 3.40 zeigt, dass alle Massenverluste im Bereich von 14,5 % bis 20,6 % liegen. Mittels DSC konnte für die ungeheizte Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP weiterhin das exotherme Signal der Persäureestergruppen detektiert werden.

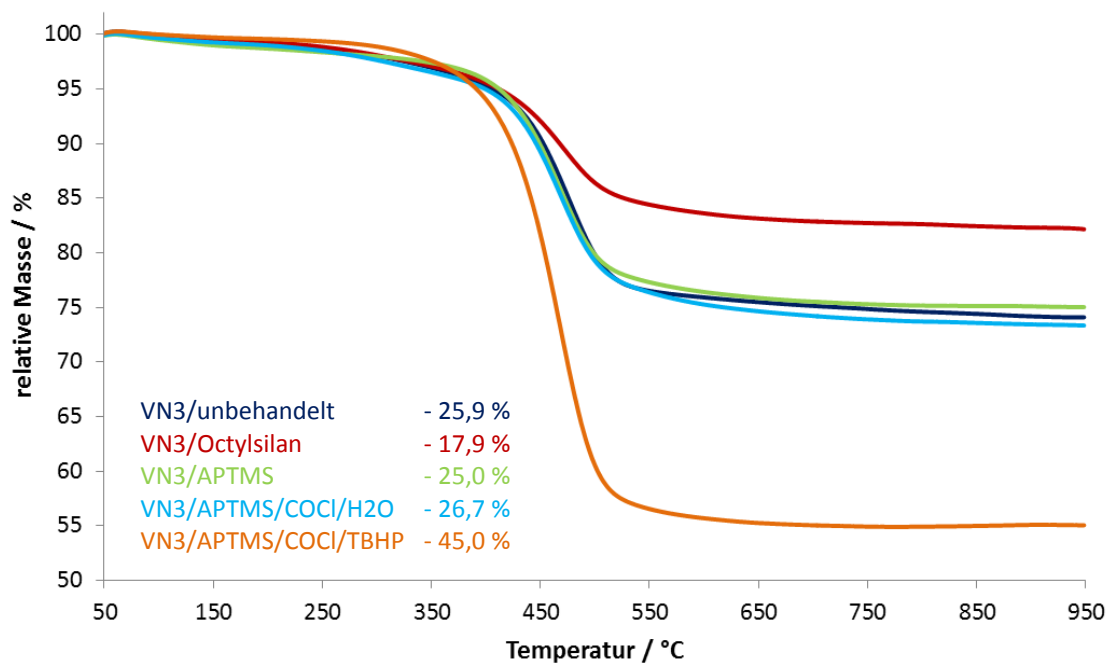


**Abbildung 3.39:** TGA der in Abbildung 3.38 dargestellten Füllstoffe (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)



**Abbildung 3.40:** TGA der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

Die TGA der aus den geheizten Mischungen durch Extraktion isolierten Füllstoffpartikel sind in Abbildung 3.41 dargestellt.

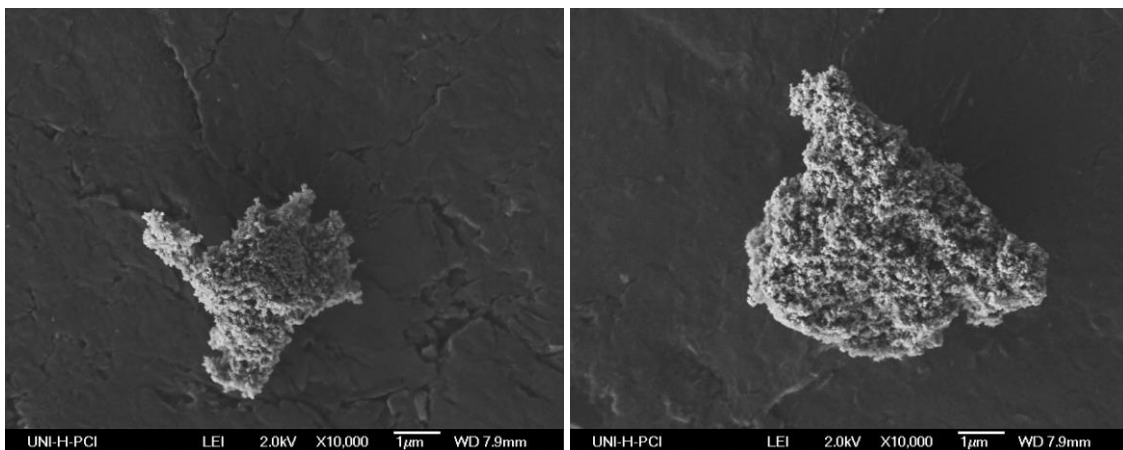


**Abbildung 3.41:** TGA der aus den geheizten Mischungen isolierten Füllstoffpartikel (Gasgemisch: Ar/O<sub>2</sub> 80/20, Aufheizrate: 40 K/min)

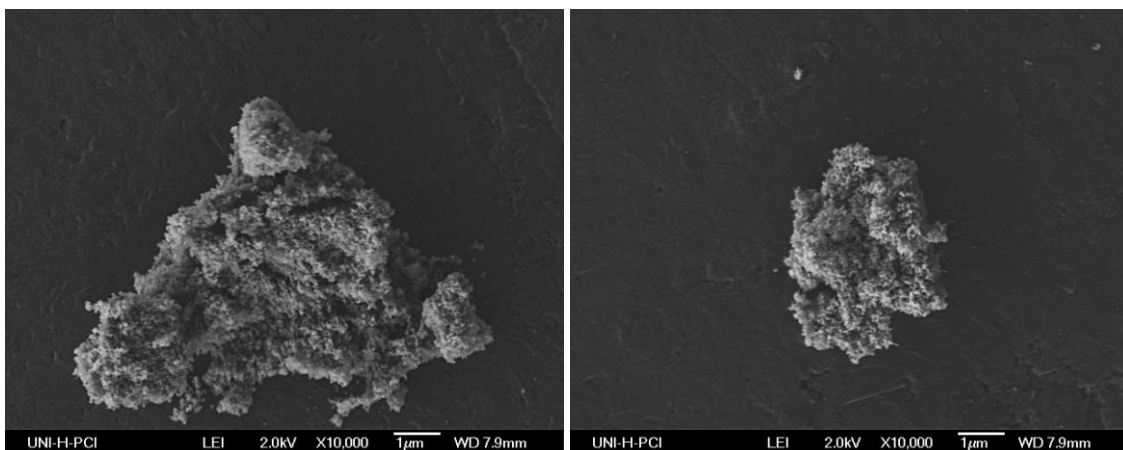
Der Massenverlust der Probe VN3/Octylsilan ist von den geheizten Mischungen mit 17,9 % am niedrigsten. Dieser Wert deckt sich mit den in Kapitel 3.4.4 ermittelten Werten. Die Referenzen mit polaren immobilisierten Gruppen auf der Oberfläche und das unbehandelte Ultrasil® VN3 zeigen Massenverluste zwischen 25,0 % und 26,7 %. Diese sind gegenüber der aus den Rohmischungen isolierten Füllstoffpartikel leicht erhöht. Demgegenüber zeigt die Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP einen stark gestiegenen *Bound-Rubber*-Anteil. Der hier ermittelte Massenverlust beträgt 45,0 %. Auch das in den Rohmischungen mittels DSC-Analyse nachweisbare exotherme Signal der Persäureestergruppen ist nicht mehr detektierbar. Aus diesen Beobachtungen kann gefolgert werden, dass die Persäureestergruppen zu einer Anbindung des Polymers geführt haben.

Im Vergleich zu dem in Kapitel 3.4.4 mit TESPT vorbehandeltem Ultrasil® VN3 kann festgestellt werden, dass mit Hilfe der Persäureestergruppen ein deutlich höherer *Bound-Rubber*-Anteil zu erzielen ist. Hierbei ist wieder zu beachten, dass der geringe ENB-Anteil des EPDM die Anbindung am TESPT erschwert. Außerdem wurde ohne Schwefel, Schwefelspender oder Beschleuniger gearbeitet.

Die Morphologie der extrahierten Füllstoffpartikel wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Die REM-Aufnahmen der mittels Extraktion isolierten Füllstoffpartikel aus den geheizten Referenzmischungen zeigen, dass die ursprüngliche Morphologie des Ultrasil® VN3 erhalten bleibt. Exemplarische REM-Aufnahmen der extrahierten Füllstoffpartikel sind in den Abbildungen 3.42 und 3.43 dargestellt.

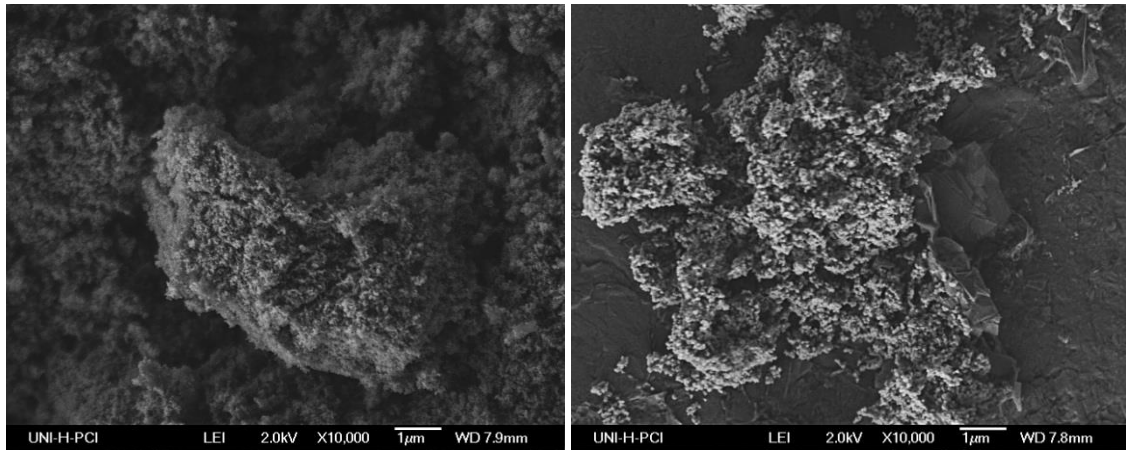


**Abbildung 3.42:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel aus den geheizten Mischungen: VN3/unbehandelt (links) und VN3/Octylsilan (rechts)



**Abbildung 3.43:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel aus den geheizten Mischungen: VN3/APTMS (links) und VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O (rechts)

Die aus der ungeheizten Rohmischung isolierten Füllstoffpartikel mit kovalent aufgepfropften Persäureestergruppen weisen eine identische Morphologie zu denen der Referenzen auf. Im Vergleich hierzu ist bei den isolierten Füllstoffpartikeln aus der geheizten Mischung eine veränderte Morphologie erkennbar (Abbildung 3.44).



**Abbildung 3.44:** REM-Aufnahmen der isolierten Füllstoffpartikel der Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP aus Rohmischung (links) und der geheizten Mischung (rechts)

In Kapitel 3.4.4 wurde gezeigt, dass die nach Variante zwei peroxidfunktionalisierten Füllstoffpartikel durch das Heizen eine signifikant veränderte Morphologie erhalten. Eine solch ausgeprägte Veränderung der Füllstoffmorphologie während des Heizens wird für das nach Variante drei hergestellte Material nicht beobachtet. Dennoch ist eine zu Variante zwei ähnliche Veränderung der Morphologie erkennbar. Auch hier findet eine Bildung sphärischer Partikel statt. Im Gegensatz zu Variante zwei nimmt jedoch der durchschnittliche Partikeldurchmesser nur geringfügig zu. Dieses Verhalten kann unterschiedliche Ursachen haben. Ein möglicher Faktor ist die veränderte Reaktivität der gebildeten Radikale. Eine weitere mögliche Ursache ist die Ultraschallbehandlung während des zweiten Syntheseschritts, durch welche die Agglomerate besser aufgetrennt und die Füllstoffpartikeloberflächen gleichmäßiger funktionalisiert werden. Durch die homogenere Oberflächenfunktionalisierung wird das ausgeprägte Agglomerationsverhalten weiter reduziert und die gebildeten Agglomerate werden im Mischprozess besser aufgespalten.

Aufgrund der Größe der sphärischen Partikel können keine Sintereffekte beobachtet werden. Dennoch kann anhand des stark erhöhten *Bound-Rubber*-Anteils und der veränderten Füllstoffmorphologie festgestellt werden, dass die immobilisierten Persäureestergruppen eine verbesserte Anbindung des Polymers am Füllstoff ermöglichen.

### 3.5.5 Herstellung und Untersuchung von Probemischungen mit persäureesterfunktionalisierten Kieselsäuren

Aufgrund der positiven Ergebnisse der *Bound-Rubber*-Bestimmung wurden auch von dieser Variante Probemischungen angefertigt. Die Herstellung der Probemischungen und die hieraus gewonnenen Erkenntnisse werden im Folgenden diskutiert.

Die Probemischungen wurden in Analogie zu den vorigen beiden Varianten auf die wesentlichen Bestandteile reduziert. Die Füllstoffmengen sind hierbei so berechnet, dass der Kieselsäuregehalt der Mischungen zu den in Kapitel 3.4.5 für Variante zwei eingestellten Werten identisch ist. Hierdurch wird ein Vergleich der Probemischungen aus den Varianten zwei und drei ermöglicht. Die Mischungsbestandteile und Konzentrationen der verschiedenen Rohstoffe sind in Tabelle 3.20 zusammengestellt.

Für die Probemischungen wurden als Referenzen sowohl unbehandeltes Ultrasil® VN3, als auch vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 verwendet. Als Organosilane wurden Dynasytan® Octeo (VN3/Octylsilan), Vinyltriethoxysilan (VN3/Vinylsilan) und auch APTMS (VN3/APTMS) eingesetzt. Zudem wurde eine weitere Referenz durch Hydrolyse der mit Säurechloridfunktionalitäten aktivierten Kieselsäure (VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O) hergestellt.

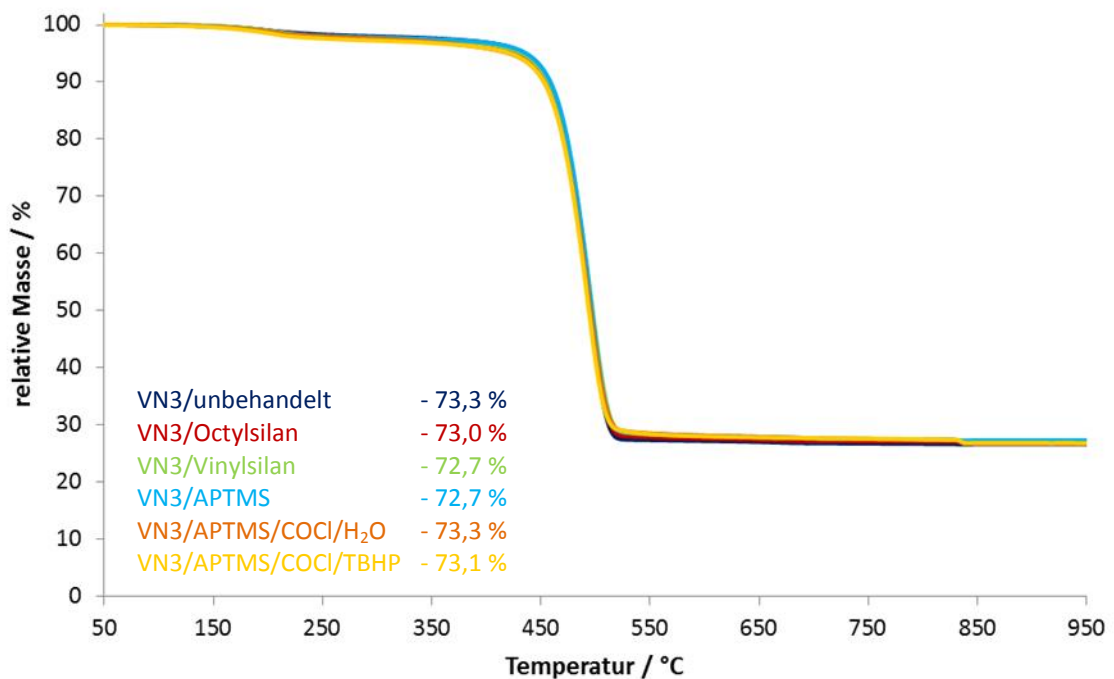
Somit werden die Zwischenprodukte aus allen Syntheseschritten als Referenzen benutzt. Hierdurch kann ausgeschlossen werden, dass beobachtete Effekte fälschlicherweise den Persäureestergruppen zugeordnet werden, obwohl sie auf Wechselwirkungen mit nicht umgesetzten funktionellen Gruppen der Zwischenstufen zurückzuführen sind. Des Weiteren dient die Probe VN3/Octylsilan als hydrophobe Referenz, die nicht in der Lage ist, mit dem Polymer kovalente Bindungen zu bilden. Die Probe VN3/Vinylsilan wird hingegen als polymeraktive Referenz eingesetzt.

Die in Tabelle 3.20 aufgeführten Rezepte wurden auf einem Walzwerk in zwei Stufen gemischt. In der ersten Stufe wurde der Füllstoff in das Polymer eingearbeitet. Im zweiten Schritt wurde dann das Peroxid eingemischt. Die Rohmischung wurde über Nacht gelagert und bei 180 °C für 10 Minuten geheizt.

**Tabelle 3.20:** Rezeptübersicht der hergestellten Probemischungen von Variante drei

Mischungsbezeichnung	Ultrasil VN3	VN3/Octylsilan	VN3/Vinylsilan	VN3/APTMS	VN3/APTMS/COCl/H <sub>2</sub> O	VN3/APTMS/COCl/TBHP
BUNA EP G 3440	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Ultrasil VN3	41,05 phr					
VN3/Octylsilan		43,65 phr				
VN3/Vinylsilan			42,75 phr			
VN3/APTMS				44,05 phr		
VN3/APTMS/COCl/H <sub>2</sub> O					45,53 phr	
VN3/APTMS/COCl/TBHP						46,55 phr
PERKADOX 14-40 MB GR	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr

Mittels thermogravimetrischer Analyse wurde kontrolliert, dass alle Mischungen einen identischen Kieselsäuregehalt haben (Abbildung 3.45).



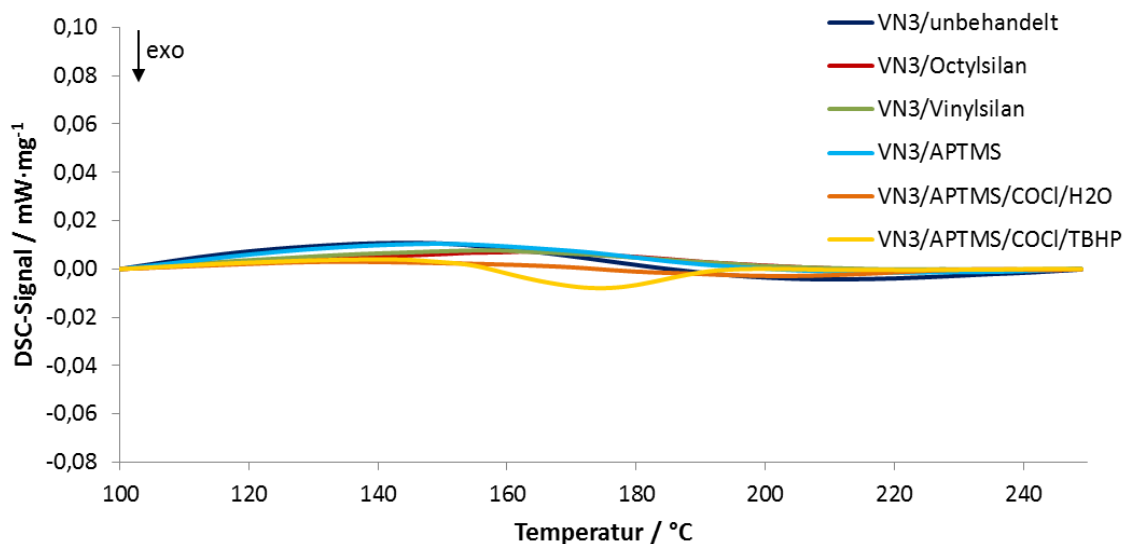
**Abbildung 3.45:** TGA zur Kontrolle der Fertigmischungen auf einen identischen Gehalt an Kieselsäure (Gas: bis 800 °C N<sub>2</sub>, dann Luft, Aufheizrate: 40 K/min)

Die gemessenen Massenverluste schwanken zwischen den einzelnen Fertigmischungen lediglich um 0,6 %, wodurch eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander gewährleistet ist. Ebenfalls ist hierdurch die Vergleichbarkeit mit den



Probemischungen der Variante zwei gegeben. Bei beiden Varianten liegen die Massenverluste der Fertigmischungen bei 73 %. Die Kieselsäuregehalte in den Probemischungen der Varianten zwei und drei sind somit identisch und die Ergebnisse unter Vorbehalt, da es sich um unterschiedliche Mischreihen handelt, miteinander vergleichbar.

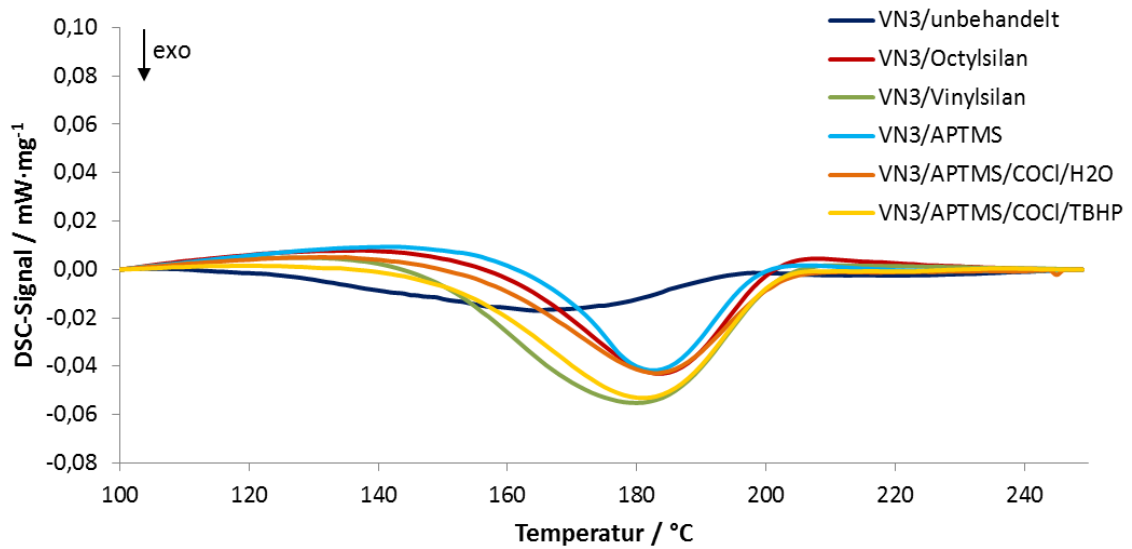
Sowohl die Grund- als auch die Fertigmischungen wurden mittels DSC untersucht. Die DSC-Analyse der Grundmischung weist ein exothermes Signal geringer Intensität für Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP bei 170 °C auf (Abbildung 3.46). Dies zeigt, dass die immobilisierten Persäureestergruppen während des Mischprozesses stabil sind.



**Abbildung 3.46:** DSC-Diagramm der Grundmischungen (Gas: N<sub>2</sub>, Aufheizrate: 5 K/min)

Die Intensität des exothermen Signals wird hierbei zum einen durch die Verdünnung mit dem Polymer herabgesetzt, zum anderen wurde bei dem Material für die Probemischungen ein geringerer Peroxidgehalt von nur 0,18 mmol pro Gramm Füllstoff erzielt. Demgegenüber betrug der Peroxidgehalt für die in der *Bound-Rubber*-Bestimmung eingesetzte peroxidfunktionalisierte Kieselsäure 0,25 mmol pro Gramm Füllstoff. Eine mögliche Ursache für den geringeren Peroxidgehalt sind die unterschiedlichen Ansatzgrößen. Bei der Herstellung des Materials für die Probemischungen war gegebenenfalls die Leistung des US-Bades nicht ausreichend, um die Kieselsäure gut zu dispergieren. Dass die Dispersion einen Einfluss auf den Peroxidgehalt hat, wurde bereits in Kapitel 3.5.3 gezeigt.

In der DSC-Analyse der Fertigmischungen (Abbildung 3.47) werden durch das aufgemischte Peroxid für alle Proben exotherme Signale detektiert. Auffällig hierbei ist die Probemischung mit unbehandeltem Ultrasil® VN3, die bereits unterhalb von 180 °C ein sehr breites, unscharfes exothermes Signal liefert. Ursache hierfür könnte eine Störung des Peroxids durch die schwach saure Kieselsäureoberfläche sein.

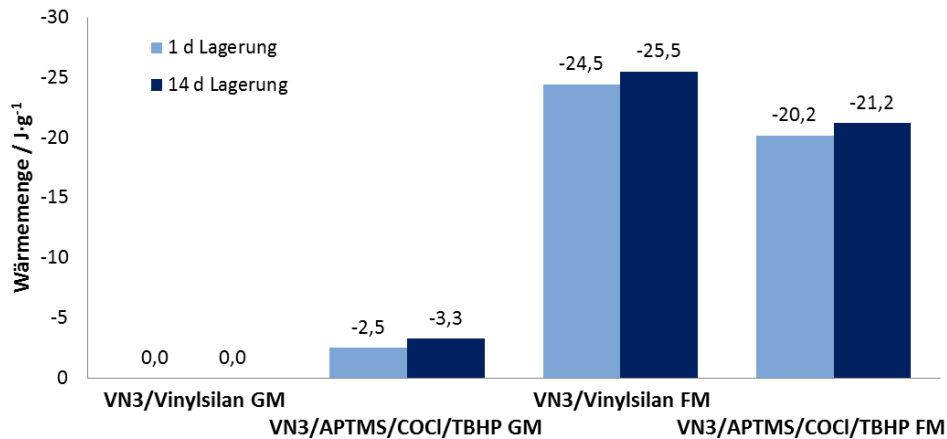


**Abbildung 3.47:** DSC-Diagramm der Fertigmischungen (Gas: N<sub>2</sub>, Aufheizrate: 5 K/min)

Für die VN3/Vinylsilan und VN3/APTMS/COCl/TBHP enthaltenden Fertigmischungen wurden erhöhte Wärmetönungen gemessen. Diese sind auf die Bildung neuer Bindungen zwischen den polymeraktiven Gruppen und dem Polymer zurückzuführen. Beim VN3/Vinylsilan werden aus  $\pi$ -Bindungen energetisch günstigere  $\sigma$ -Bindungen gebildet. Im Gegensatz hierzu führt die Spaltung der thermisch labilen Persäureestergruppen unter Bildung neuer  $\sigma$ -Bindungen zum Polymer zu einem Energiegewinn.

Zur Untersuchung der Lagerstabilität wurden von den Grund- und Fertigmischungen der Proben VN3/Vinylsilan und VN3/APTMS/COCl/TBHP DSC-Messungen nach einem und nach 14 Tagen durchgeführt und miteinander verglichen (Abbildung 3.48). Hierbei wurde bei allen untersuchten Proben eine geringe Zunahme des Wärmeinhaltes über die vorgegebene Lagerzeit beobachtet. Dies ist für peroxidisch vernetzende Mischungen nicht logisch zu erklären. Hierbei kann von einem systematischen Fehler ausgegangen werden, da der Fehlerbereich der DSC mit  $1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  angegeben wird.

Folglich sind die Rohmischungen mit der nach Variante drei peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren bei Raumtemperatur lagerbar.



**Abbildung 3.48:** Untersuchung der Lagerstabilität der Grund- (GM) und Fertigmischungen (FM) von VN3/Vinylsilan und VN3/BUTMS/TBHP (Gas: N<sub>2</sub>, Aufheizrate: 5 K/min)

Die weitere Analyse der Grund- und Fertigmischungen wurde mittels RPA durchgeführt. Hierbei wurden vier Amplitudensweeps bei 70 °C durchgeführt. Zwischen dem zweiten und dritten Amplitudensweep wurde der Probekörper für 10 Minuten bei 180 °C vulkanisiert.

In Abbildung 3.49 sind die ersten beiden Amplitudensweeps der Grundmischungen dargestellt. Der Abbau des Füllstoffnetzwerks ist vom ersten zum zweiten Amplitudensweep bei niedrigen Auslenkungen in der Abnahme des Speichermoduls deutlich erkennbar. Übereinstimmend mit den Ergebnissen aus Kapitel 3.4.5 wird auch hier mit zunehmender Polarität der funktionalisierten Füllstoffe ein Anstieg des Speichermoduls beobachtet. Während für die Proben VN3/Vinylsilan und VN3/Octylsilan die niedrigsten Speichermodule erhalten wurden, nehmen die Werte über das VN3/APTMS/COCl/TBHP, das VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O und VN3/APTMS zum unbehandelten Ultrasil® VN3 zu. Ursache für diesen Effekt sind interpartikuläre Wechselwirkungen, wie beispielsweise Wasserstoffbrückenbindungen.

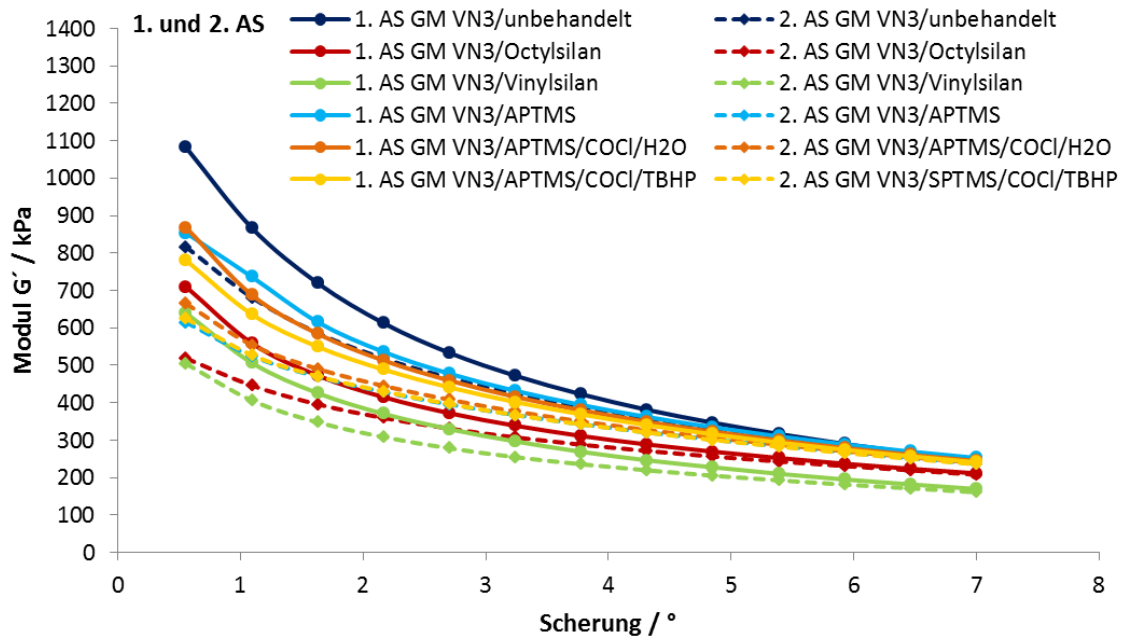


Abbildung 3.49: 1. und 2. Amplitudensweep (AS) der Grundmischungen

Der Vergleich von ungeheizter (2. Amplitudensweep) zu geheizter (4. Amplitudensweep) Grundmischung ist in Abbildung 3.50 dargestellt.

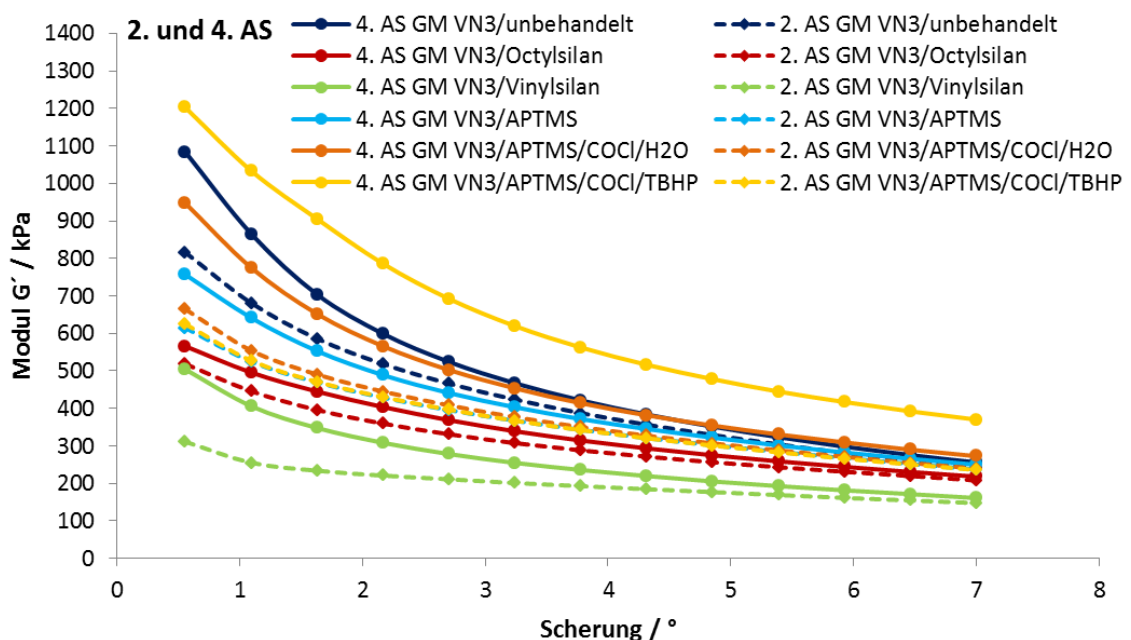
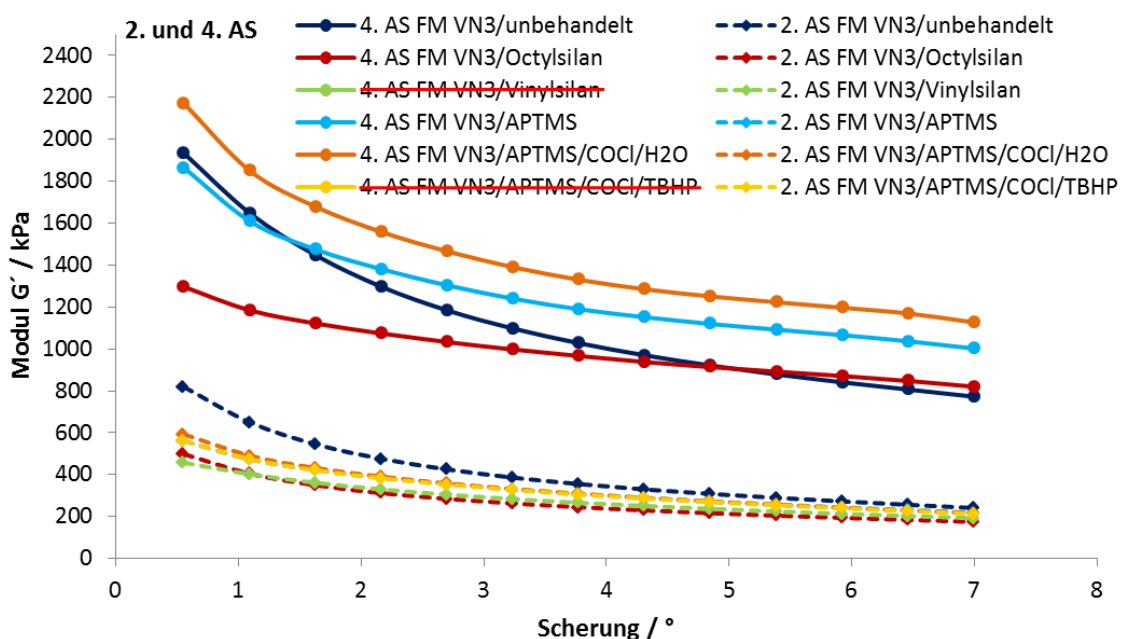


Abbildung 3.50: 2. und 4. Amplitudensweep (AS) der Grundmischungen

Durch das Heizen der Grundmischung kann für Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP ein signifikanter Anstieg des Speichermoduls bei hohen Scherungen beobachtet werden.

Dieser Modulanstieg ist auf die Reaktion der immobilisierten Persäureestergruppen mit dem Polymer zurückzuführen. Eine vergleichbare Reaktion hat bei keiner der Referenzen stattgefunden. Das polymeraktive VN3/Vinylsilan benötigt für eine Reaktion mit dem Polymer zusätzlich aufgemischtes Peroxid. Dies wird durch die RPA-Ergebnisse des zweiten und vierten Amplitudensweeps der Fertigmischungen bestätigt (Abbildung 3.51).

Aufgrund des aufgemischten Peroxids tritt für alle Fertigmischungen ein deutlicher Modulanstieg vom zweiten zum vierten Amplitudensweep auf. Beim VN3/Vinylsilan und VN3/APTMS/COCl/TBHP ist der Modulanstieg so stark, dass die Messung automatisch abgebrochen wurde, da die Kraftbegrenzung der Messdose erreicht wurde. Die Messung der Probe VN3/Vinylsilan wurde vor dem VN3/APTMS/COCl/TBHP abgebrochen, was gleichbedeutend mit einer höheren Verstärkung ist. So weist die peroxidfunktionalisierte Kieselsäure, insbesondere in Anbetracht der geringen Gehalte polymeraktiver Gruppen, gute verstärkende Eigenschaften auf.



**Abbildung 3.51:** 2. und 4. Amplitudensweep (AS) der Fertigmischungen

Zur Ermittlung physikalischer Kenndaten wurden gummithechnische Prüfungen an den Vulkanisaten der Probemischungen durchgeführt. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.21 aufgeführt.

**Tabelle 3.21:** Ergebnisübersicht der physikalischen Prüfungen

Mischungs- bezeichnung	VN3/ unbehandelt	VN3/ Octylsilan	VN3/ Vinylsilan	VN3/ Aminosilan	VN3/APTMS/ COCl/H <sub>2</sub> O	VN3/APTMS/ COCl/TBHP
Prüfdauer / min	20	20	20	20	20	20
Prüftemp. / °C	180	180	180	180	180	180
$F'_{max}-F'_{min}$ / dNm	32,26	45,32	55,87	40,67	47,17	52,98
$F'_{max}$ / dNm	42,32	48,41	58,66	44,92	51,76	56,84
$F'_{min}$ / dNm	10,06	3,09	2,79	4,25	4,59	3,86
$T_5$ / min	0,23	0,42	0,39	0,40	0,39	0,37
$T_{10}$ / min	0,38	0,54	0,50	0,52	0,51	0,48
$T_{90}$ / min	4,62	7,00	5,96	5,85	6,41	5,84
Shore A	68	69	80	75	75	78
$\sigma_{max}$ / MPa	19,9	10,3	11,2	11,0	14,3	13,5
$\sigma_{50}$ / MPa	1,6	1,6	3,5	2,1	2,3	2,7
$\sigma_{100}$ / MPa	1,9	2,2	7,1	3,6	4,2	5,3
$\sigma_{200}$ / MPa	3,1	3,9	-	8,5	9,6	12,8
$\sigma_{300}$ / MPa	5,0	6,8	-	-	-	-
$\sigma_{400}$ / MPa	7,5	-	-	-	-	-
$\epsilon_R$ / %	591,5	371,5	136,0	234,9	255,3	207,2
$R$ / %	54	56	64	58	54	57
$A$ / mm <sup>3</sup>	164,57	200,51	106,40	111,13	117,09	111,00
Dispergrader	7,7	8,4	7,7	6,9	6,4	7,3

Die Qualität der Füllstoffverteilung wurde mit Hilfe eines *Dispergraders* kontrolliert. Idealerweise sollten Werte  $\geq 7$  erhalten werden. Mit Ausnahme der Referenzen VN3/APTMS und VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O, deren Werte 6,9 bzw. 6,4 betragen, wurde dies erreicht. Mögliche Ursachen für die geringfügig schlechtere Verteilung sind starke interpartikuläre Wechselwirkungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen infolge der Oberflächenfunktionalisierung. Des Weiteren kann durch die Hydrolyse von VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O ein Verwachsen der Füllstoffpartikel ausgelöst werden.

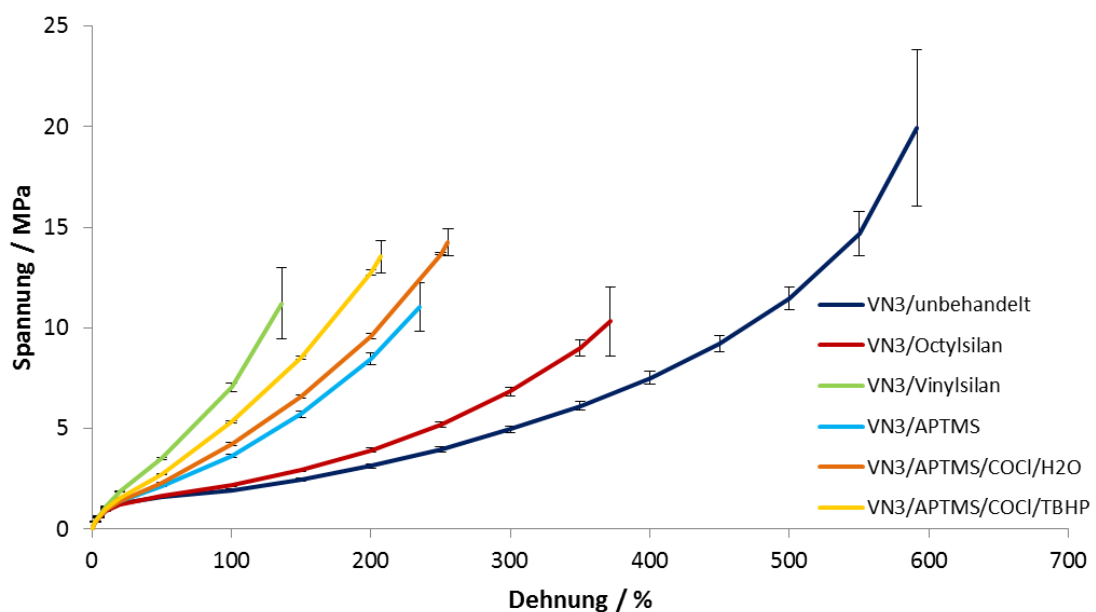
Die bereits diskutierten RPA-Messungen werden durch die Ergebnisse der Vulkameterprüfung bestätigt.

Die Ergebnisse der Zugversuche sind in Abbildung 3.52 graphisch dargestellt. Die höchste Steifigkeit zeigt erneut das VN3/Vinylsilan. Von den Referenzen ist die mit unbehandeltem Ultrasil® VN3 gefüllte Mischung besonders auffällig. Diese weist ein Zug-Dehnungs-Verhalten einer untervernetzten Mischung auf. Die bereits in Abbildung 3.47 gezeigten DSC-Ergebnisse untermauern dabei die These einer Störung der peroxidischen Vernetzung.

Die mittels Vorsilanisierung mit polaren funktionellen Gruppen ausgestatteten Referenzen haben eine höhere Steifigkeit als die hydrophobe Referenz VN3/Octylsilan.

Demgegenüber ist die Steifigkeit des VN3/APTMS/COCl/TBHP nochmals deutlich erhöht und liegt vom Wertenniveau zwischen dem VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O und VN3/Vinylsilan. Positiv zu bewerten ist, dass die Reißfestigkeit beim VN3/APTMS/COCl/TBHP mit 13,5 MPa höher als beim VN3/Vinylsilan ist, welches eine Reißfestigkeit von 11,2 MPa hat.

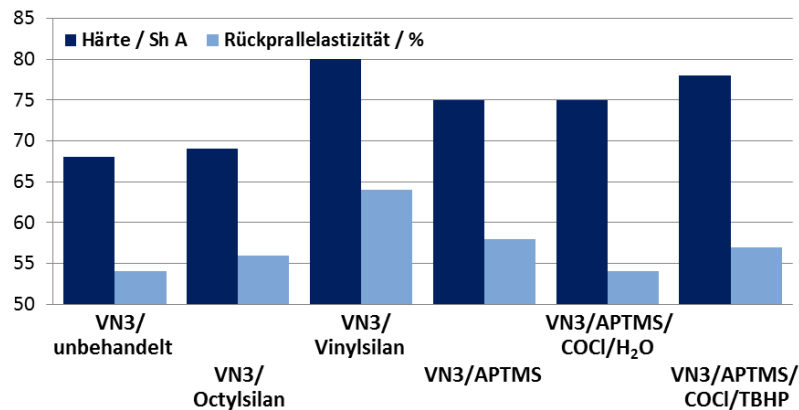
Die Ergebnisse der Zugversuche belegen, dass die nach Variante drei hergestellte Kieselsäure VN3/APTMS/COCl/TBHP eine verstärkende Wirkung auf das Vulkanisat hat.



**Abbildung 3.52:** Zug-Dehnungskurven der in Tabelle 3.21 angegebenen Messergebnisse für die Probenmischungen mit VN3/APTMS/COCl/TBHP und den dazugehörigen Referenzen

Die Härtemessungen (Shore A) ergaben für das unbehandelte Ultrasil® VN3 und VN3/Octylsilan mit 68 Sh A bzw. 69 Sh A die niedrigsten Härten. Eine deutliche Zunahme der Härte wird bei den mit polaren funktionellen Gruppen ausgestatteten Referenzen beobachtet. Die für VN3/APTMS und VN3/APTMS/COCl/H<sub>2</sub>O ermittelten Härten betragen 75 Sh A. Im Gegensatz zu den nicht polymeraktiven Referenzen kann für das VN3/Vinylsilan und VN3/APTMS/COCl/TBHP eine nochmalige Zunahme der Härte auf 80 Sh A bzw. 78 Sh A verzeichnet werden.

In Abbildung 3.53 sind Härte und Rückprallelastizität der Vulkanisate gegenübergestellt.



**Abbildung 3.53:** Gegenüberstellung der Härtemessungen nach Shore A und der Rückprallelastizitäten

Besonders auffällig sind die erhöhten Werte von Rückprallelastizität und Härte beim VN3/Vinylsilan. Die hier erzielten Wertenniveaus können bei keiner anderen Mischung beobachtet werden. Die Probe VN3/APTMS/COCl/TBHP weist trotz der geringen Dichte funktioneller Gruppen auf der Oberfläche eine ähnliche Härte wie das VN3/Vinylsilan auf, hat jedoch eine deutlich geringere Rückprallelastizität. Der in der Probemischung von Variante zwei ermittelte hohe Wert für die Rückprallelastizität des VN3/BUTMS/TBHP wurde bei dieser Variante nicht gefunden. Mögliche Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten der beiden Varianten können zum einen in der unterschiedlichen Struktur der Spacer liegen, zum anderen könnte dieser Effekt auf die verschiedenen Reaktivitäten der intermediär gebildeten Radikale zurückzuführen sein. Der Einfluss des Spacers auf die Rückprallelastizität könnte bei dieser Variante durch die Verwendung eines anderen Säurechlorids untersucht werden.

Die für den Abrieb erhaltenen Werte liegen sowohl für die Referenzen mit polaren funktionellen Gruppen auf der Oberfläche, als auch für das VN3/Vinylsilan und das VN3/APTMS/COCl/TBHP auf einem vergleichbaren Niveau (106 mm<sup>3</sup> bis 117 mm<sup>3</sup>).

Die Untersuchungen an den mit Variante drei hergestellten Probemischungen haben gezeigt, dass persäureesterfunktionalisierte Kieselsäuren als Verstärkungsfüllstoffe geeignet sind. Trotz der im Vergleich zum VN3/Vinylsilan schlechteren Ergebnisse konnte das verstärkende Potential dieser Variante nachgewiesen werden. Bereits niedrige Gehalte von immobilisierten Persäureestergruppen auf der Kieselsäuroberfläche zeigen signifikante Verstärkungseffekte. Im Vergleich hierzu liegt beim VN3/Vinylsilan laut Kohlenstoffanalyse ein ca. fünf- bis sechsfach höherer



Gehalt funktioneller Gruppen vor. Folglich könnte durch eine weitere Optimierung der Synthese ein gleichwertiger oder verbesserter Verstärkungsfüllstoff zum VN3/Vinylsilan erhalten werden.

Neben der Optimierung der Versuchsbedingung zur Erhöhung der Peroxidgehalte auf der Füllstoffoberfläche könnten durch die Verwendung anderer Edukte weitere Varianten hergestellt werden. Von besonderem Interesse sind die Verwendung von Organosilanen, die am Spacer eine Hydroxylgruppe tragen und die Variation des Spacers durch Einsatz anderer Säurechloride.

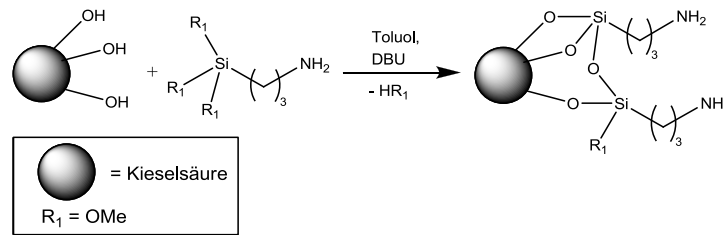
Der Vorteil der Hydroxylgruppe liegt darin, dass diese keine Reaktion mit freiwerdendem Chlorwasserstoff eingeht und letztendlich höhere Peroxidkonzentrationen auf der Füllstoffoberfläche erzielt werden könnten.

Unter der Voraussetzung, dass der Spacer einen Einfluss auf die Rückprallelastizität hat, könnte diese gegebenenfalls durch die Verwendung langkettiger Säurechloride verbessert werden.

### **3.6 Einführung von radikalbildenden Gruppen auf Kieselsäureoberflächen durch Reaktion von Aminosilanen mit Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid**

Die in den vorigen Kapiteln vorgestellten Varianten bedienen sich teurer Ausgangsmaterialien bzw. mehrerer Syntheseschritte. Dies wirkt sich negativ auf die Wirtschaftlichkeit und einen eventuellen kommerziellen Einsatz der Materialien aus. In diesem Kapitel wird versucht, eine Kieselsäure mit radikalbildenden Gruppen aus preiswerten kommerziell verfügbaren Ausgangsmaterialien herzustellen. Zudem soll der Aufwand für die Synthese möglichst gering gehalten werden.

Der für die Problemstellung gewählte Lösungsansatz basiert auf einer Vorsilanisierung der Kieselsäure mit APTMS (Abbildung 3.54), welches in einem Folgeschritt mit Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid (DCB) umgesetzt wird.



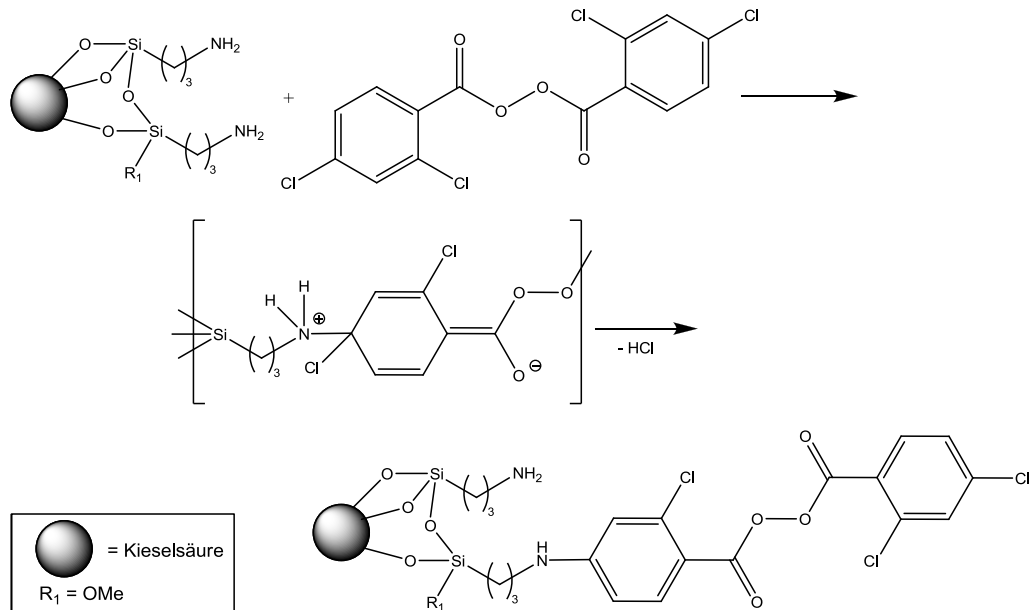
**Abbildung 3.54:** Vorsilanisierung der Kieselsäureoberfläche mit APTMS

Die Silanisierung von Kieselsäuren wurde bereits in Kapitel 2.4.3 beschrieben und wird an dieser Stelle nicht weiter erläutert.

Die Reaktion des DCB mit den Aminogruppen im zweiten Syntheseschritt kann theoretisch nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen.

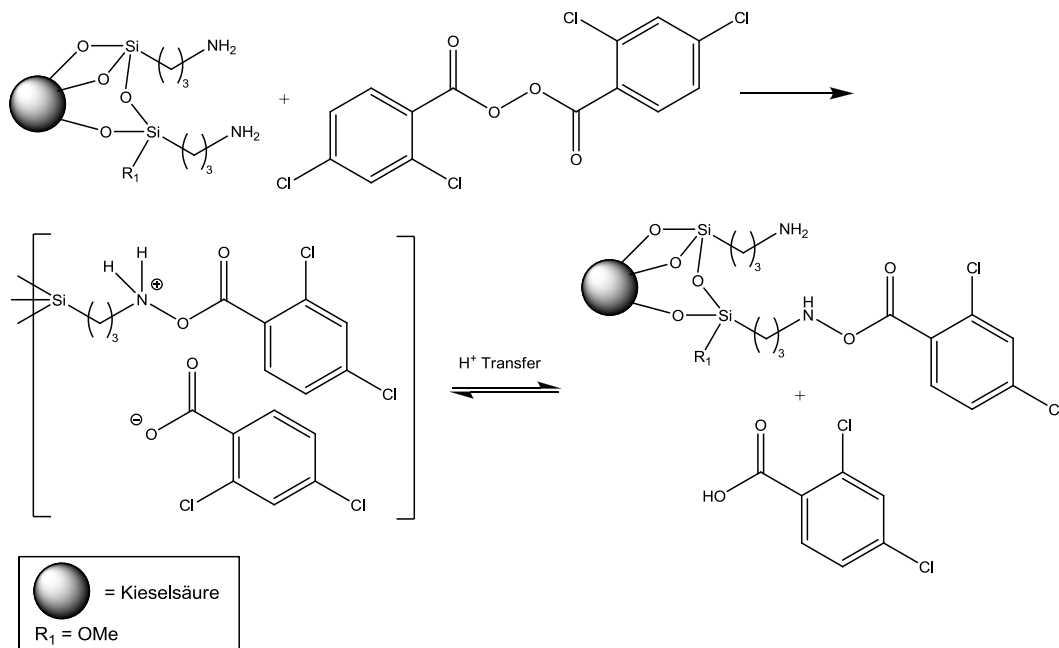
Eine Möglichkeit ist die nucleophile aromatische Substitution eines Chloratoms des DCB durch eine Aminogruppe des immobilisierten APTMS unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Aufgrund der konjugierten Doppelbindungen im Aromaten ist die nucleophile aromatische Substitution gegenüber der elektrophilen deutlich erschwert. Dementsprechend begünstigen Substituenten mit -I- und -M-Effekt, welche die Elektronendichte im Aromaten herabsetzen, einen nucleophilen Angriff. Besonders vorteilhaft sind -M-Substituenten in *ortho*- oder *para*-Stellung zur Abgangsgruppe, da so die entstehende negative Ladung durch Konjugation am besten delokalisiert wird. Diese Voraussetzungen werden vom DCB erfüllt. Des Weiteren sind die Chloratome sehr gut als Abgangsgruppen geeignet, wobei vermutlich aus sterischen Gründen vor allem das äußere Chloratom substituiert wird [101]. In Abbildung 3.55 ist die nucleophile aromatische Substitution des DCB mit der APTMS vorsilanisierten Kieselsäure dargestellt. Als Produkt wird nach diesem Mechanismus eine Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften Peroxidgruppen erhalten.



**Abbildung 3.55:** Mechanismus der nucleophilen aromatischen Substitution des DCB mit der APTMS vorsilanisierten Kieselsäure

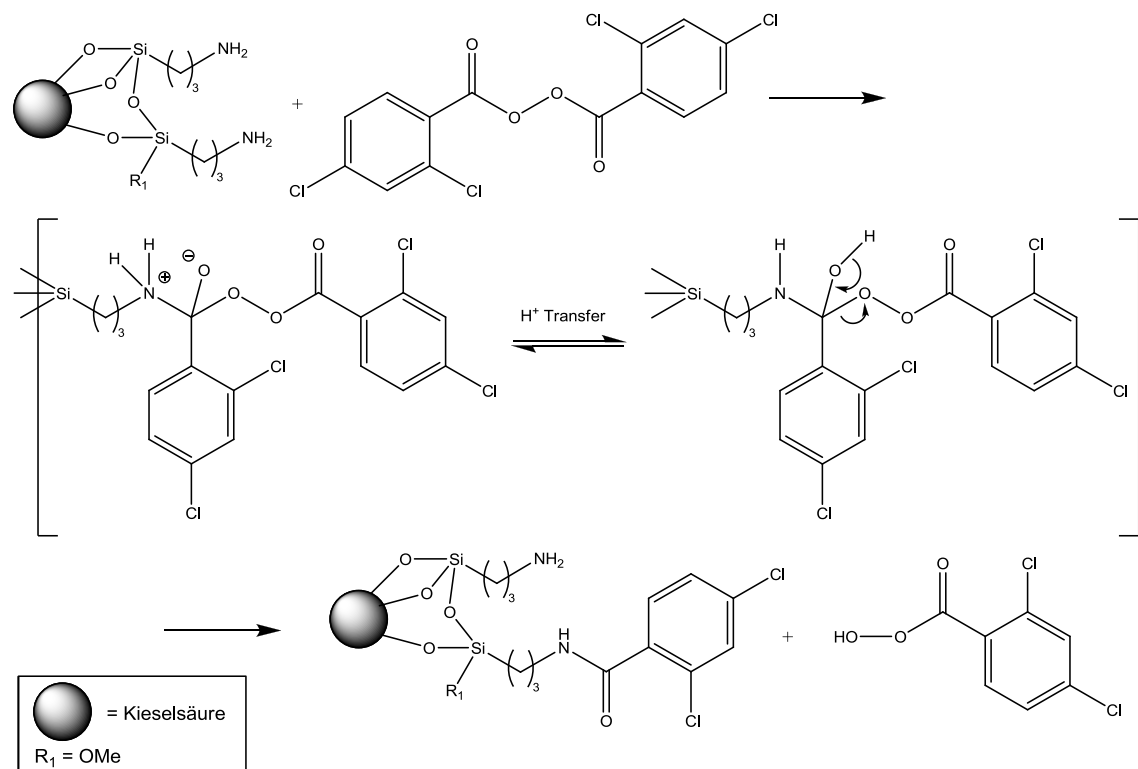
Neben der nucleophilen aromatischen Substitution ist als weiterer Mechanismus eine Oxidation des Amins (Abbildung 3.56) möglich, welche in Konkurrenz zu einer Acylierung (Abbildung 3.57) steht [102].



**Abbildung 3.56:** Mechanismus der Oxidation der APTMS vorsilanisierten Kieselsäure mit DCB

Bei der Oxidation findet eine heterolytische Spaltung der Peroxidbindung unter Bildung eines Benzoyloxyammoniumions und eines Carboxyliions statt. Durch den Transfer eines Protons entstehen hieraus das N-Benzoyloxyamin und die Carbonsäure. Die N-O-Bindung des N-Benzoyloxyamins ist thermisch instabil und zerfällt beim Erreichen seiner Zersetzungstemperatur unter Bildung eines polymeraktiven Aminylradikals [102].

Die Acylierung hingegen ist eine unerwünschte Nebenreaktion, da hierbei auf der Kieselsäureoberfläche polymerinaktive Amidgruppen gebildet werden. Diese Reaktion kann als eine Art Umesterung aufgefasst werden.



**Abbildung 3.57:** Mechanismus der Acylierung der APTMS vorsilanisierten Kieselsäure mit DCB

Für die nucleophile aromatische Substitution mit DCB existiert keine Vergleichsliteratur. Bei theoretischer Betrachtung des Mechanismus kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion auf diese Weise abläuft. Die Bildung von N-Benzoyloxyaminen wird hingegen in der Literatur beschrieben. Bei der Synthese von N-Benzoyloxyaminen aus primären und sekundären Aminen in Gegenwart eines Phosphatpuffers (pH 10,5) werden Ausbeuten von bis zu 93 % erzielt. Dieser pH-Wert

entspricht in etwa dem des VN3/APTMS. Ebenso wurde die homolytische Spaltung der N-O-Bindung in dem für die Vernetzung von Kautschukmischungen interessanten Temperaturbereich nachgewiesen [102].

In Anbetracht des Ziels eine Kieselsäure bereitzustellen, die über einen radikalischen Mechanismus mit einem Polymer reagieren kann, ist es irrelevant, ob dies über Peroxid- oder N-Benzoyloxyamino-Gruppen geschieht. Beide funktionelle Gruppen können homolytisch gespalten werden und sind in der Lage mit einem Polymer zu reagieren. Hierbei können allerdings deutliche Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Radikalen vorhanden sein. Sollte ein Gemisch der funktionellen Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche vorliegen, könnte dies möglicherweise durch zwei getrennte exotherme Signale in der DSC erkannt werden.

In den folgenden Kapiteln wird sowohl eine allgemeine Synthesevorschrift gegeben, als auch eine Charakterisierung der funktionalisierten Kieselsäure durchgeführt.

### 3.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Für die Funktionalisierung einer Kieselsäure nach Variante vier wird diese in einem Schlenkkolben vorgelegt und in Toluol dispergiert. Die Suspension wird auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren werden DBU (1,2 eq) und Aminopropyltrimethoxysilan (1 eq) in genannter Reihenfolge zur Suspension gegeben. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf eine gefällte Kieselsäure mit durchschnittlich sechs Silanolgruppen/nm<sup>2</sup> und der Annahme, dass jede Silanolgruppe mit einem Silanmolekül reagiert. Der Ansatz wird für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Ethanol gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden bei 10<sup>-2</sup> mbar und für 16 Stunden bei 10<sup>-5</sup> mbar an einer Diffusionspumpe getrocknet.

Von der getrockneten Probe wird der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt und hieraus der Belegungsgrad mit dem Silan berechnet. Die im zweiten Schritt der Synthese angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf den hier ermittelten Wert.

Im zweiten Schritt der Synthese wird das DCB (50 %ig in PDMS) (1 eq) in einem Kolben vorgelegt und in Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wird die mit APTMS

vorsilanisierte Kieselsäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für fünf Stunden unter Rückfluß in einem Ultraschallbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur zunächst für zwei Stunden bei  $10^{-2}$  mbar und anschließend für 16 Stunden an einer Diffusionspumpe bei  $10^{-5}$  mbar getrocknet.

### 3.6.2 Charakterisierung der durch Reaktion von Aminosilanen mit Di-(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid funktionalisierten Kieselsäuren

In diesem Kapitel soll eine Charakterisierung der mit APTMS vorsilanisierten und anschließend mit DCB umgesetzten Kieselsäure erfolgen. Hierbei liegt der Schwerpunkt weniger bei der Aufklärung des vorliegenden Reaktionsmechanismus, sondern vielmehr bei der Beurteilung, ob mit Hilfe dieser einfachen und preiswerten Syntheseroute polymeraktive Gruppen auf einer Kieselsäure immobilisiert werden können.

Dementsprechend wurden zunächst an einer repräsentativen Probe eine Kohlenstoffanalyse, Physisorptionsmessung, pH-Wert Bestimmung und eine iodometrische Titration zur Ermittlung der immobilisierten radikalbildenden Gruppen durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte sind in Tabelle 3.22 aufgelistet.

**Tabelle 3.22:** Charakterisierung des nach Variante vier synthetisierten VN3/APTMS/DCB und eines Referenzmaterials

	VN3/APTMS	VN3/APTMS/DCB
w(C) / %	5,22	9,70
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,02	0,15
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	134	181
pH-Wert	10,10	5,07

Sowohl der steigende Kohlenstoffmassenanteil, als auch die Abnahme des pH-Wertes spiegeln die einzelnen Syntheseschritte wieder. Erwartungsgemäß sind beide Syntheseschritte mit einer Zunahme des Kohlenstoffmassenanteils verbunden.

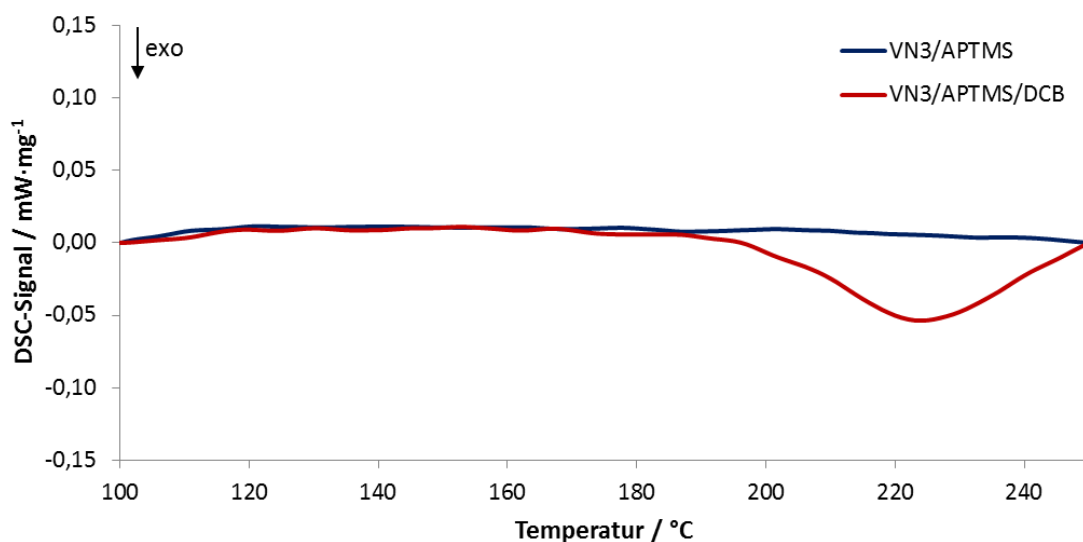
Der pH-Wert der vorsilanisierten Kieselsäure VN3/APTMS liegt aufgrund der Aminofunktionalitäten im basischen Bereich. Dieser wird durch die Umsetzung der

Aminogruppen im zweiten Syntheseschritt in den neutralen bis schwach sauren Bereich herabgesetzt.

Die Ergebnisse der Peroxidtitrationen zeigen, dass mit dieser Syntheseroute radikalbildende Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche immobilisiert werden konnten. Die Dichte der radikalbildenden Gruppen fällt jedoch im Vergleich zu den bereits zuvor erläuterten Varianten geringer aus.

Besonders auffällig ist der starke Anstieg der spezifischen Oberfläche während des zweiten Syntheseschritts. Dieser könnte auf die Ultraschallbehandlung und eine daraus resultierende Aufspaltung der Agglomerate zurückzuführen sein.

Die Zersetzungstemperatur der radikalbildenden Gruppen wurde anhand von DSC-Messungen bestimmt. Das als Referenz eingesetzte, mit APTMS vorsilanisierte Ultrasil® VN3 zeigt in dem relevanten Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C weder exo- noch endotherme Signale. Im Gegensatz hierzu ist bei Probe VN3/APTMS/DCB zwischen 200 °C und 250 °C ein deutliches exothermes Signal erkennbar (Abbildung 3.58). Die Zersetzungstemperatur der oberflächenfunktionalisierten Kieselsäure liegt somit oberhalb des für Elastomeranwendungen idealen Bereichs, könnte aber dennoch für einige Anwendungen (z. B. Silikonkautschuke) von Interesse sein.

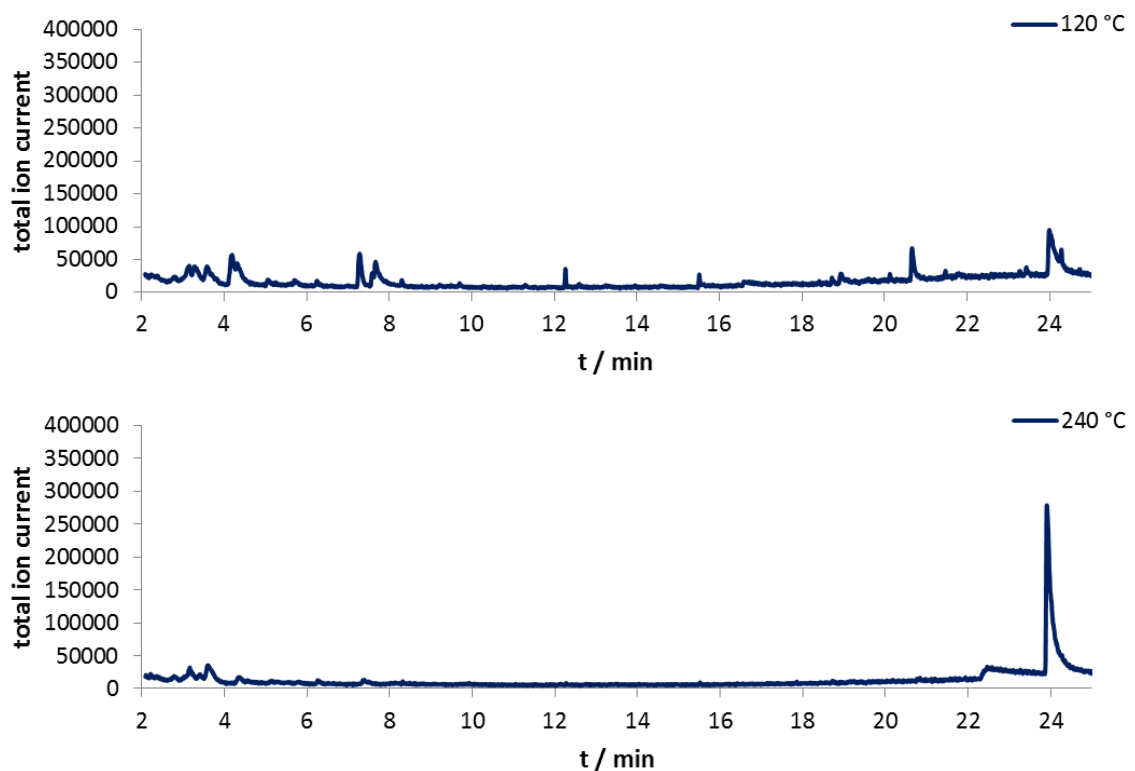


**Abbildung 3.58:** DSC-Diagramm der Probe VN3/APTMS/DCB im Vergleich zur Referenz VN3/APTMS (Gas: Ar, Aufheizrate: 5 K/min)

Das Vorliegen von nur einem exothermen Signal schließt nicht aus, dass sowohl Peroxidfunktionalitäten aus einer nucleophilen aromatischen Substitution, als auch N-Benzoyloxyamingruppen aus einer Oxidation nebeneinander auf der Füllstoffoberfläche vorhanden sind. Aufgrund der Signalbreite könnten ebenso zwei überlagerte Signale oder aber identische Zersetzungstemperaturen vorliegen.

Die hohe Zersetzungstemperatur beweist, dass eine Anbindung des Peroxids auf der Kieselsäuroberfläche stattgefunden hat, bzw. N-Benzoyloxyamingruppen gebildet wurden, da das eingesetzte DCB lediglich eine Zersetzungstemperatur von 104 °C hat. Die Zersetzungstemperatur ist demzufolge über 100 °C angestiegen. Eine solch ausgeprägte Zunahme kann nicht allein auf eine Phlegmatisierung zurückgeführt werden und beweist indirekt die kovalente Anbindung der radikalbildenden Gruppen.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Probe VN3/APTMS/DCB mittels Thermodesorption analysiert. Hierfür wurde die Probe zunächst für 15 Minuten bei 120 °C und anschließend nochmals für 15 Minuten bei 240 °C getempert. Nach beiden Heizphasen wurde das in einer Kühlfalle aufgefangene Material mit Hilfe einer Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometer untersucht (Abbildung 3.59).



**Abbildung 3.59:** Chromatogramme der Thermodesorptionsmessungen von VN3/APTMS/DCB bei 120 °C (oben) und 240 °C (unten)



Das Chromatogramm des ersten Desorptionsschritts weist mehrere Verunreinigungen auf. Diese sind vor allem auf Rückstände der PDMS-Paste, in der das DCB vorgelegt wurde, zurückzuführen. Eine zweifelsfreie Identifizierung der Verunreinigungen ist nicht möglich. Lediglich zwei Peaks konnten als Dichlormethan ( $t_R = 3,6$  Minuten) und Toluol ( $t_R = 7,3$  Minuten) identifiziert werden. Neben den detektierten Verunreinigungen kann ein weiterer Peak ( $t_R = 24,0$  Minuten) dem Spaltprodukt der gewünschten radikalbildenden Gruppen zugeordnet werden. Folglich findet bereits bei  $120\text{ °C}$  eine teilweise Zersetzung der radikalbildenden Gruppen statt. Die Halbwertszeit der radikalbildenden Gruppe ist temperaturabhängig und scheinbar bei  $120\text{ °C}$  so gering, dass ein Teil der radikalbildenden Gruppen während des Desorptionsschritts zerfällt.

Der zweite Desorptionsschritt weist ein Chromatogramm auf, das nahezu frei von Verunreinigungen ist. Auch hier kann wieder Dichlormethan ( $t_R = 3,6$  Minuten) identifiziert werden. Das Spaltprodukt der radikalbildenden Gruppe ( $t_R = 24,0$  Minuten) zeigt ein stark gestiegenes Signal gegenüber dem ersten Desorptionsschritt. Demzufolge findet bei Temperaturen um  $240\text{ °C}$  eine deutliche Zersetzung dieser Gruppen statt. Ebenfalls dem Spaltprodukt der radikalbildenden Gruppe zugeordnet werden kann der breite Peak bei einer Retentionszeit von  $22,5$  Minuten. Die veränderte Retentionszeit beruht darauf, dass das Spaltprodukt hier bereits ein Proton abstrahiert hat und somit als 2,4-Dichlorbenzoesäure vorliegt.

Da beide theoretisch möglichen radikalbildenden Gruppen gleiche Spaltprodukte bilden, kann hierüber keine Differenzierung zwischen N-Benzoyloxyamin und Peroxid erfolgen.

Dennoch wurde erfolgreich nachgewiesen, dass mit der Syntheseroute nach Variante vier radikalbildende Gruppen kovalent auf Kieselsäuren aufgepfropft werden können.

### 3.6.3 Einstellung der Produkteigenschaften

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf den ersten drei Varianten, da die dort eingesetzten Syntheserouten die höchsten Peroxidgehalte auf den Kieselsäuroberflächen versprechen. Bei den Varianten vier und fünf handelt es sich in erster Linie um Machbarkeitsstudien bzw. möglichen Alternativen, die aufzeigen

sollen, dass Kieselsäuren mit kovalent aufgepfropften Peroxidgruppen auf verschiedenen Wegen hergestellt werden können.

Aus diesem Grund wurde die Syntheseoptimierung der nach Variante vier funktionalisierten Kieselsäuren weniger ausführlich betrachtet als bei den vorigen Varianten.

Die Optimierung der Produkteigenschaften erfolgte lediglich in Bezug auf den zweiten Syntheseschritt, in dem die vorsilanisierte Kieselsäure mit DCB zur Reaktion gebracht wird. Hierbei wurden als variable Parameter die Reaktionsdauer, die eingesetzten Äquivalente DCB und verschiedene Lösungsmittel betrachtet.

Für die Bestimmung der idealen Reaktionsdauer wurde der Ansatz entsprechend der allgemeinen Synthesevorschrift aus Kapitel 3.6.1 bei unterschiedlichen Zeiten durchgeführt. Die hierbei ermittelten Werte sind in Tabelle 3.23 aufgeführt.

**Tabelle 3.23:** Übersicht der Gehalte radikalbildender Gruppen in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer

Dauer / h	Peroxidgehalt / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
1	0,14
2,5	0,16
5	0,15

Die Untersuchung der Reaktionsdauer zeigt, dass diese in dem betrachteten Bereich keinen erkennbaren Einfluss auf den Gehalt der radikalbildenden Gruppen hat.

Ebenso wurde auch durch die Steigerung der DCB-Konzentration keine Erhöhung des Gehalts radikalbildender Gruppen auf der Oberfläche erreicht (Tabelle 3.24).

**Tabelle 3.24:** Übersicht der Gehalte radikalbildender Gruppen in Abhängigkeit von den eingesetzten Äquivalenten DCB

Äquivalente DCB	Peroxidgehalt / $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$
1	0,15
1,5	0,16
2	0,14

Demgegenüber konnte bei der Verwendung von Tetrahydrofuran anstelle von Dichlormethan als Lösungsmittel eine Halbierung des Gehalts radikalbildender

Gruppen festgestellt werden (Tabelle 3.25). Die Ursache für diesen Effekt ist vermutlich die unterschiedliche Löslichkeit der PDMS-Paste in den Lösungsmitteln.

**Tabelle 3.25:** Übersicht der Gehalte radikalbildender Gruppen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

Lösungsmittel	Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>
THF	0,07
DCM	0,15

Trotz der hier variierten Versuchsparameter beträgt der maximal erreichte Gehalt radikalbildender Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche 0,16 mmol pro Gramm Füllstoff und ist damit zu gering für eine gummitechnische Anwendung.

Dennoch bestehen neben den bereits untersuchten Prozessparametern weitere Möglichkeiten zur Optimierung. Eine vielversprechende Option ist die Verwendung eines Puffersystems, welches im Falle des Oxidationsmechanismus einen positiven Einfluss auf die N-Benzoyloxyaminkonzentration haben sollte.

Aufgrund der hohen Zersetzungstemperatur von ca. 220 °C und der verhältnismäßig geringen erzielten Gehalte radikalbildender Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche wurden mit dieser Variante keine weiteren Versuche durchgeführt.

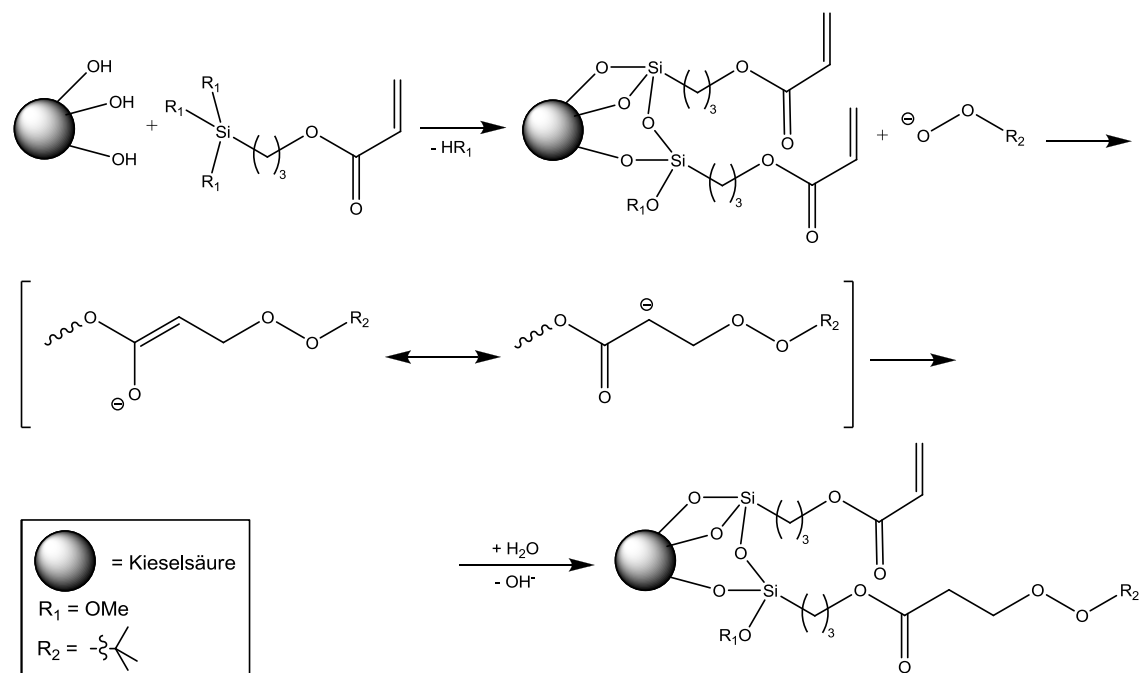
### **3.7 Einführung von Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen durch Addition von Hydroperoxiden an Acrylsilanen**

Ein wesentliches Problem bei der Einführung von Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen ist, dass infolge der Vorsilanisierung und der begrenzten Ausbeute der Folgeschritte der maximal mögliche Gehalt immobilisierter Peroxidgruppen limitiert ist. Die in diesem Kapitel beschriebene Variante soll eine mögliche Alternative aufzeigen, wie dieses Problem umgangen oder sogar zum Vorteil genutzt werden könnte.

Die Vorsilanisierung mit (3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan (ACTMS) führt zu einer funktionalisierten Kieselsäure, die auf ihrer Oberfläche Acrylatgruppen trägt. Coagenzien weisen in der Regel ebenfalls Acrylat- oder Methacrylatgruppen auf, welche während der peroxidischen Vernetzung mit Polymerradikalen unter Bildung stabilerer Radikale reagieren. Hierdurch wird eine Steigerung der Vernetzungs-

ausbeute bewirkt. Neben der aktiven Beteiligung an der peroxidischen Vernetzung können Acrylatgruppen außerdem zur Einführung von Peroxidfunktionalitäten genutzt werden. Somit könnte als Produkt bei einer unvollständigen Umsetzung der Acrylatgruppen eine funktionalisierte Kieselsäure erhalten werden, die zum einen Peroxidgruppen und zum anderen Acrylatgruppen tragen würde. Hierbei könnte insbesondere die Kombination von immobilisierten Peroxid und Coagenz zu interessanten Produkteigenschaften führen.

Die Bildung von Peroxidgruppen auf einer mit ACTMS vorsilanisierten Kieselsäure erfolgt mittels basenkatalysierter Addition eines Hydroperoxids an die elektronenarme Doppelbindung des Acrylats. Die Betrachtung des Reaktionsmechanismus zeigt, dass es sich bei dieser Reaktion um eine MICHAEL-Addition handelt (Abbildung 3.60). Analoge Reaktionen an nicht immobilisierten Acrylsäureestern werden in der Literatur beschrieben [103, 104].



**Abbildung 3.60:** Mechanismus der basenkatalysierten Addition von Hydroperoxiden an die elektronenarme Doppelbindung des ACTMS

Anhand des Reaktionsmechanismus wird deutlich, dass infolge der Addition von Peroxidgruppen auch eine Bildung von Epoxiden möglich ist, wenn das intermediär gebildete Carbanion unter Ringschluss mit dem Peroxid reagiert.

Diese Variante wurde in der vorliegenden Arbeit als Machbarkeitsstudie behandelt. In den folgenden Kapiteln werden eine Synthesevorschrift und eine Charakterisierung des erhaltenen Produktes gegeben.

### 3.7.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Für die Silanisierung der Kieselsäure wird diese in einem Schlenkkolben vorgelegt und in Toluol dispergiert. Die Suspension wird auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren werden DBU (1,2 eq) und ACTMS (1 eq) in genannter Reihenfolge zur Suspension gegeben. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf eine gefällte Kieselsäure mit durchschnittlich sechs Silanolgruppen/nm<sup>2</sup> und der Annahme, dass jede Silanolgruppe mit einem Silanmolekül reagiert. Der Ansatz wird für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und der Filterkuchen mehrmals mit Ethanol gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden bei 10<sup>-2</sup> mbar und für 16 Stunden bei 10<sup>-5</sup> mbar an einer Diffusionspumpe getrocknet.

Von der getrockneten Probe wird der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt und hierüber der Belegungsgrad mit dem Silan berechnet. Die im zweiten Schritt der Synthese angegebenen Stoffmengen beziehen sich auf den hier ermittelten Wert.

Zur Einführung der Alkylperoxidgruppe werden im zweiten Syntheseschritt gemörsertes Lithiumhydroxid (7,5 eq) und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0,75 eq) in einem 1:1 Gemisch aus Tetrahydrofuran und TBHP (5,5 M in n-Decan) in einem Schlenkkolben vorgelegt. Zu dieser Suspension wird die im ersten Schritt vorsilanisierte Kieselsäure (1 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über eine Fritte (P4) abfiltriert und zweimal mit Wasser, zweimal mit Wasser/THF-Gemisch (1:1), erneut zweimal mit Wasser und schließlich viermal mit THF gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden bei 10<sup>-2</sup> mbar und anschließend für 16 Stunden an einer Diffusionspumpe bei 10<sup>-5</sup> mbar getrocknet.

### 3.7.2 Charakterisierung der durch Addition von Hydroperoxiden an Acrylsilanen auf Kieselsäuren aufgepfropften Peroxidgruppen

In diesem Kapitel soll die Charakterisierung der durch eine MICHAEL-Addition auf einer Kieselsäure immobilisierten Peroxidgruppen erfolgen. Da diese Variante lediglich im Rahmen einer Machbarkeitsstudie untersucht wurde, soll zunächst anhand der Versuchsergebnisse ein qualitativer Nachweis erbracht werden, dass mit dieser Syntheseroute Peroxidgruppen auf einer Acrylsilan vorsilanisierten Kieselsäure immobilisiert werden können.

In Analogie zu den vorausgegangenen Varianten wurden eine Kohlenstoffanalyse, Physisorptionsmessung, pH-Wert Bestimmung und eine iodometrische Titration zur Ermittlung des Gehaltes an immobilisierten Peroxidgruppen an der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure durchgeführt. Die hierbei ermittelten Werte sind in Tabelle 3.26 aufgelistet. Als Referenz wurde mit ACTMS vorsilanisiertes Ultrasil® VN3 (VN3/ACTMS) eingesetzt.

**Tabelle 3.26:** Charakterisierung der nach Variante 5 peroxidfunktionalisierten Probe VN3/ACTMS/TBHP

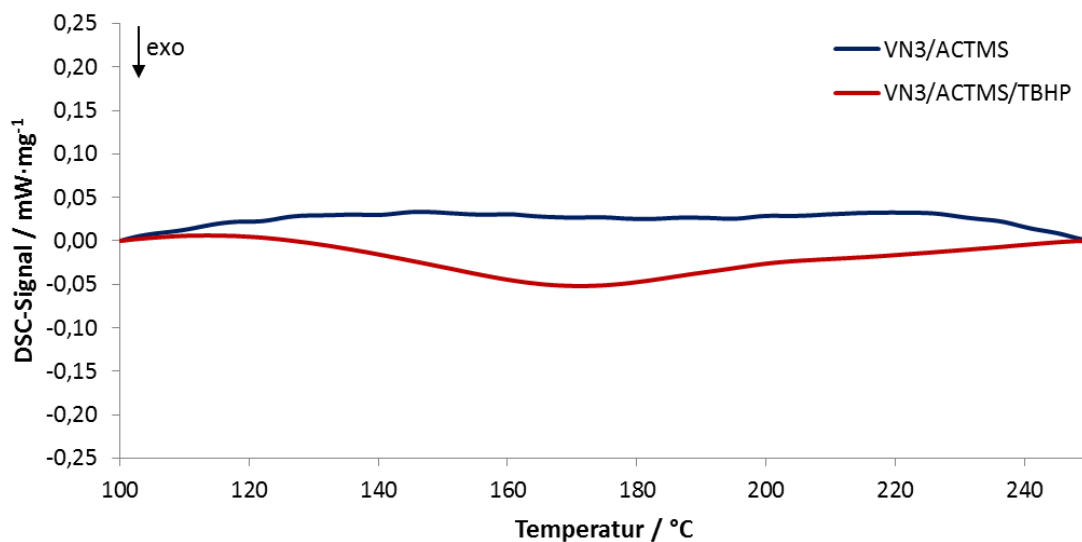
	VN3/ACTMS	VN3/ACTMS/TBHP
w(C) / %	5,77	2,52
Peroxidgehalt / mmol·g <sup>-1</sup>	0,01	0,10
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	163	173
pH-Wert	10,05	10,64

Die in Tabelle 3.26 aufgeführten Werte zeigen, dass die Einführung von Peroxidgruppen über eine MICHAEL-Addition auf ACTMS vorsilanisierter Kieselsäure möglich ist. Zwischen Referenz und der peroxidfunktionalisierten Probe wird eine Zunahme des Peroxidgehalts beobachtet. Diese ist zwar im Vergleich zu den vorigen Varianten geringer, belegt aber dennoch, dass die Einführung der Peroxidgruppen erfolgreich war.

Wie bereits bei Variante zwei diskutiert, ist die Abnahme des Kohlenstoffmassenanteils auf den Einsatz von LiOH und die damit einhergehende Abspaltung von Silanmolekülen zurückzuführen. Die durch diesen Vorgang hervorgerufene Zunahme der spezifischen Oberfläche kann auch hier beobachtet werden.

Der pH-Wert von Probe VN3/ACTMS/TBHP nimmt geringfügig zu. Die Ursache hierfür liegt ebenfalls in der Verwendung des LiOH.

Mittels DSC wurde die Zersetzungstemperatur der gebildeten Peroxidgruppen untersucht. Die Referenz VN3/ACTMS weist im Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C keine deutlichen endo- oder exothermen Signale auf. Allerdings konnte eine sehr schwache Verschiebung der Kurve in den endothermen Bereich beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu zeigt die Probe VN3/ACTMS/TBHP ein schwaches exothermes Signal im Bereich von 140 °C bis 200 °C. Die maximale Intensität des Signals wird bei ca. 170 °C erreicht (Abbildung 3.60). Damit liegt die Zersetzungstemperatur für die immobilisierten Peroxidgruppen in dem gewünschten Bereich.



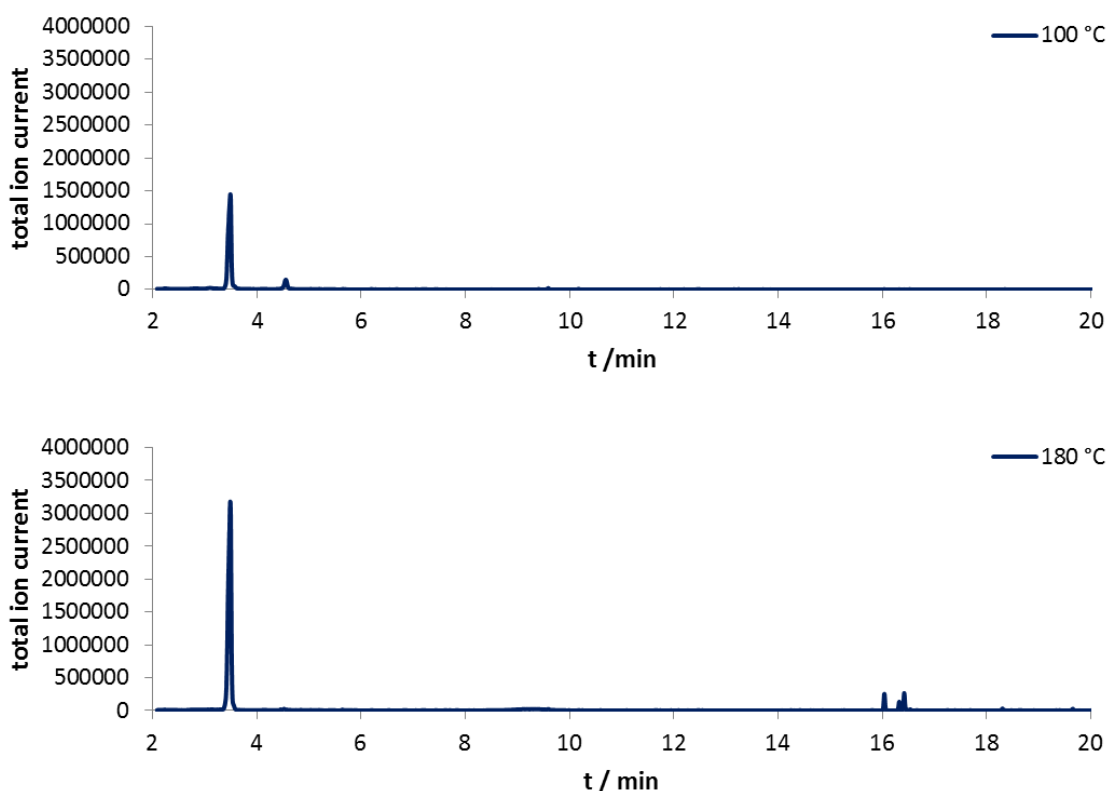
**Abbildung 3.60:** DSC-Diagramm der Probe VN3/ACTMS/TBHP im Vergleich zur Referenz VN3/ACTMS (Gas: Ar, Aufheizrate: 5 K/min)

Zur weiteren Untersuchung wurde die Probe VN3/ACTMS/TBHP mittels Thermo-desorption analysiert. Hierfür wurde die Probe zunächst für 15 Minuten bei 100 °C und anschließend nochmals für 15 Minuten bei 180 °C getempert. Nach beiden Heizphasen wurde das in einer Kühlfalle aufgefangene Material mit Hilfe einer Kopplung aus Gaschromatographie und Massenspektrometer untersucht. Abbildung 3.61 zeigt die Chromatogramme der beiden Desorptionsschritte.

Das Chromatogramm des ersten Desorptionsschritts bei 100 °C weist zwei Peaks auf. Der Erste ( $t_R = 3,5$  Minuten) kann dem tert.-Butoxyradikal zugeordnet werden. Folglich tritt bereits bei 100 °C eine teilweise Zersetzung der peroxidfunktionalisierten Kieselsäure auf. Mögliche Ursachen hierfür könnten der breite Zersetzungstemperaturbereich oder eine kurze Halbwertszeit der aufgepfropften Peroxidgruppen bei 100 °C sein. Der zweite Peak ( $t_R = 4,6$  Minuten) wurde als THF identifiziert.

Im zweiten Desorptionsschritt bei 180 °C wird erneut bei einer Retentionszeit von 3,5 Minuten ein Peak aufgezeichnet, der vom tert.-Butoxyradikal stammt. Die Peakfläche hat sich allerdings gegenüber dem ersten Desorptionsschritt verdoppelt.

Des Weiteren zeigt das zweite Chromatogramm drei Peaks oberhalb von  $t_R = 16$  Minuten. Hierbei handelt es sich um geringfügige Verunreinigungen, die nicht zweifelsfrei identifiziert werden können.



**Abbildung 3.61:** Chromatogramme der Thermodesorptionsmessungen von VN3/ACTMS/TBHP bei 100 °C (oben) und 180 °C (unten)

Anhand der durchgeführten Analysen konnte belegt werden, dass die Immobilisierung von Peroxidgruppen mittels MICHAEL-Addition an ACTMS vorsilanisierten Kieselsäuren



möglich ist. Dennoch muss festgestellt werden, dass die zurzeit erzielten Peroxidgehalte für eine gummithechnische Anwendung zu gering sind.

Mit Hilfe einer gezielten Anpassung bzw. Optimierung der Synthese und der Versuchsparameter bzw. durch Verwendung langkettigerer *Spacer* am Silan sollte es möglich sein, den Peroxidgehalt zu steigern.

Das tatsächliche Potential einer nach dieser Variante peroxidfunktionalisierten Kieselsäure kann anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht abschließend eingeschätzt werden. Grundsätzlich kann jedoch festgestellt werden, dass mit Hilfe dieser Syntheseroute eine interessante Kombination miteinander interagierender Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche erzielt werden kann.

### 3.8 Zusammenfassung und Ausblick

In den vorausgegangenen Kapiteln konnten verschiedene Methoden zur Einführung kovalent aufgepfropfter Peroxidgruppen auf Kieselsäuren etabliert werden. Hierbei wurden je nach verwendeter Syntheseroute Produkte mit unterschiedlichen Merkmalen und Eigenschaften erhalten. Auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in Elastomeren wurden abhängig von der jeweiligen Variante verschiedene interessante Erkenntnisse gewonnen.

Die in der ersten Variante funktionalisierte Kieselsäure mit siliciumorganischen Peroxidgruppen ergibt hohe Peroxidgehalte, hat gleichzeitig aber auch einen hohen Anteil nicht umgesetzter Chloratome auf der Oberfläche. Hieraus resultiert der niedrige pH-Wert dieser Kieselsäuren. Ein viel grundlegenderes Problem ist jedoch die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit der siliciumorganischen Peroxidgruppen. Während des Mischprozesses führt dies zu einer teilweisen Freisetzung des zuvor immobilisierten TBHP, welches wiederum Alterungsprozesse initiiert und eine künstliche Alterung des Polymers verursacht. Somit sind Kieselsäuren mit siliciumorganischen Peroxidgruppen nicht als Füllstoff in der Elastomertechnik geeignet.

Um das Problem der Hydrolyse und der damit verbundenen Freisetzung von TBHP zu vermeiden, basieren die restlichen vier Varianten auf der Silantechnologie.

In Variante zwei wurde eine Kieselsäure mit immobilisierten Dialkylperoxidgruppen synthetisiert. Der hierbei maximal mögliche Peroxidgehalt wird durch die Anzahl der gebundenen Silanmoleküle vorgegeben. Dementsprechend werden geringere Peroxidgehalte als in der ersten Variante erhalten. Trotzdem hat diese Methode neben der Hydrolysestabilität weitere Vorteile. So haben die erzeugten Peroxidgruppen eine ideale Zersetzungstemperatur von ca. 175 °C und es werden nur sehr geringe Verunreinigungen auf der funktionalisierten Kieselsäure mittels TDS festgestellt.

Besonders interessant sind die positiven Ergebnisse aus der *Bound-Rubber*-Bestimmung und den gummitechnischen Untersuchungen. Hierbei konnten gute Wechselwirkungen zwischen der funktionalisierten Kieselsäure und dem Polymer festgestellt werden. Auch die physikalischen Kenndaten belegen eine gute verstärkende Wirkung, wobei die Rückprallelastizität besonders hervorzuheben ist. Im Vergleich zur Referenz VN3/Vinylsilan hat das VN3/BUTMS/TBHP bei geringerer Härte bereits eine vergleichbare Rückprallelastizität. Mit den peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren könnten folglich bei Einstellung gleicher Härte energieeffizientere Werkstoffe angefertigt werden.

In Variante drei wurde eine Kieselsäure mit kovalent aufgepfropften Persäureestergruppen synthetisiert, die bei homolytischer Spaltung resonanzstabilisierte Radikale bilden. Die auf diese Weise erzeugten Persäureestergruppen haben eine für die Elastomertechnik gut geeignete Zersetzungstemperatur von 160 °C.

Analog zu Variante zwei wurden auch bei dieser Variante sehr gute Ergebnisse in den *Bound-Rubber*-Bestimmungen und den gummitechnischen Untersuchungen erhalten. Hierbei zeigt Variante drei zwar keine Verbesserung in der Energieeffizienz, allerdings wurde ein größeres Verstärkungspotential nachgewiesen. Eine verbesserte Energieeffizienz könnte gegebenenfalls durch Verwendung eines längerkettigeren *Spacers* bzw. Säurechlorids realisiert werden. Außerdem könnte die Verwendung eines Hydroxysilans einen positiven Einfluss auf den Peroxidgehalt haben.

Die geforderte Lagerstabilität und sichere Handhabung der funktionalisierten Kieselsäuren werden sowohl von Variante zwei als auch von Variante drei nachweislich erreicht.

Bei Berücksichtigung der geringen Dichte funktioneller Gruppen der Varianten zwei und drei im Vergleich zum VN3/Vinylsilan, das die fünf- bis sechsfache Menge

funktioneller Gruppen auf der Oberfläche trägt, konnten bereits beträchtliche Wertenniveaus erreicht werden.

Ein einfacher Ansatzpunkt für eine Optimierung der auf Organosilanen basierenden Varianten liegt in dem ausgeprägten Agglomerationsverhalten der Kieselsäure. Die während der Vorsilanisierung durch den Rührer eingebrachten Scherkräfte reichen vermutlich nicht aus, um die Agglomerate zu trennen, was eine ungleichmäßige bzw. unvollständige Silanisierung zur Folge hätte. Dieses Problem könnte durch die Verwendung eines Ultraschallbades umgangen werden.

Die Varianten vier und fünf wurden im Rahmen dieser Arbeit als Machbarkeitsstudien behandelt. In Variante vier wurde versucht, mit preiswerten Ausgangsmaterialien radikalbildende Gruppen auf einer Kieselsäureoberfläche zu immobilisieren. Durch die Reaktion einer APTMS vorsilanisierten Kieselsäure mit DCB ist dies gelungen, wobei der zugrunde liegende Mechanismus nicht geklärt werden konnte. Es wurde festgestellt, dass die Zersetzungstemperatur des Produktes mit ca. 220 °C oberhalb des idealen Temperaturbereichs für die Vernetzung von Kautschukmischungen liegt, und dass die bisher erreichten Gehalte radikalbildender Gruppen zu gering sind. Dennoch kann eine Eignung für die Elastomertechnik zum jetzigen Zeitpunkt nicht ausgeschlossen werden.

Variante fünf beschreibt den Versuch, die unvollständige Umsetzung des immobilisierten Silans bei der Einführung von Peroxidgruppen zum Vorteil zu nutzen. Hierfür wurde mit ACTMS ein Organosilan verwendet, das über seine Acrylatgruppen mit Radikalen reagieren kann. Somit werden ein Peroxid und ein Coagenz zusammen auf einer Kieselsäure immobilisiert und können miteinander in Interaktion treten. Anhand der vorliegenden Ergebnisse kann bestätigt werden, dass die Bildung von Peroxidgruppen auf diesem Weg möglich ist. Die bisher erzielten Peroxidgehalte sind jedoch zu gering für eine gummithechnische Anwendung und bedürfen noch einer weiteren Optimierung. Grundsätzlich kann jedoch festgestellt werden, dass mit Hilfe dieser Syntheseroute eine interessante Kombination miteinander interagierender Gruppen auf der Kieselsäureoberfläche erzielt werden kann.

Zum jetzigen Zeitpunkt zeigen die Varianten zwei und drei das größte Potential für eine Anwendung in der Elastomertechnik und bestätigen Kieselsäuren mit kovalent aufgepfropften Peroxidgruppen als interessanten Hybridfüllstoff.

Neben einer möglichen Anwendung in der Elastomertechnik, könnte diese Art von Hybridfüllstoffen ebenfalls in thermoplastischen Elastomeren oder in Thermoplasten eingesetzt werden. Der große Vorteil peroxidfunktionalisierter Kieselsäuren liegt hierbei in deren chemischer Struktur. Im Gegensatz zu vielen anderen Organosilanen benötigen sie keine zusätzlichen Vernetzungschemikalien, um an das Polymer anzubinden. Bei niedrigen Temperaturen können sie im Polymer dispergiert und anschließend durch Erhitzen zur Reaktion gebracht werden. Hierbei ist ein weiterer großer Vorteil, dass sie nahezu unabhängig vom Polymer eingesetzt werden können. Theoretisch sollte eine Verwendung in allen peroxidisch vernetzbaren Polymeren möglich sein und hierdurch die mechanischen und dynamischen Eigenschaften der Produkte verbessert werden.

## 4 Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren

### 4.1 Motivation und Zielsetzung

Die an moderne Elastomerprodukte gestellten Anforderungen in Hinblick auf gewünschte Zielwerte bzw. auf spezielle Eigenschaften werden erst durch die Zugabe von Füllstoffen erreicht. Die hierfür am häufigsten eingesetzten Füllstoffe sind Ruße und Kieselsäuren. Diese beiden Füllstoffklassen haben unterschiedliche Eigenschaften und zeigen somit auch voneinander abweichende Effekte in Polymeren. Hierbei stellt sich die Frage, ob eine Kombination dieser beiden Füllstoffklassen möglich ist und ob ein daraus erhaltener Hybridfüllstoff verbesserte Eigenschaften bzw. interessante Eigenschaftskombinationen aufweist.

Die Kombination von Rußen und Kieselsäuren wurde bereits auf verschiedenen Wegen realisiert, durch die Herstellung von Ruß/Silica Mischaggregaten oder Kern-Mantel Partikeln [105, 106, 107]. In dieser Arbeit soll die Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren mittels Pyrolyse betrachtet werden, die als Produkt Kieselsäuren mit einer fest gebundenen Rußummantelung („carbonisierte Kieselsäuren“) liefert.

Im Arbeitskreis BINNEWIES wurden bereits in der Dissertation von MÜLLER und in der dieser Arbeit vorausgegangenen Diplomarbeit erste Untersuchungen an CSN-Partikeln zu dieser Thematik angefertigt. Hierbei wurden die CSN-Partikel, die eine mit Cl-Atomen ausgestattete reaktive Oberfläche haben, mit langkettigen Alkoholen nucleophil substituiert und im Anschluss in einer Argonschutzgasatmosphäre pyrolysiert [18, 19].

Die dabei erhaltenen Erkenntnisse dienen als Ausgangspunkt, um dieses Verfahren auf Kieselsäuren zu übertragen. Hierbei besteht die Schwierigkeit vor allem darin, dass bei einer Organofunktionalisierung von Kieselsäuren mit Siliciumtetrachlorid wesentlich geringere Belegungsgrade erzielt werden als bei CSN-Partikeln und somit weniger Kohlenstoff für die Bildung der Rußummantelung zur Verfügung steht. Möglichkeiten zur Kompensation des Kohlenstoffmangels bietet die Zuführung von organischem Material aus einer externen Quelle bzw. die Vorlage von zusätzlichem organischem Material mit der organofunktionalisierten Kieselsäure in der Pyrolyse.

Bei der Kombination von organofunktionalisierter Kieselsäure und externer Kohlenstoffquelle muss beachtet werden, dass die Schichtdicke der erzeugten

Rußummantelung nicht zu einer vollständigen Maskierung der Kieselsäure führt und diese somit nur noch Eigenschaften eines Rußes hat. Vermutlich ist eine inhomogene Belegung der Oberfläche mit Ruß für die Erzeugung von Eigenschaftskombinationen sogar zielführender.

Eine weitere Anforderung an die carbonisierten Kieselsäuren ist, dass die ursprüngliche Morphologie der Kieselsäure und somit auch deren spezifische Oberfläche möglichst erhalten bleibt. Gegebenenfalls ist sogar eine Vergrößerung der Oberfläche denkbar, sofern eine porige voluminöse Beschichtung gebildet wird.

Außerdem ist für die Anwendung carbonisierter Kieselsäuren in der Elastomertechnik wichtig, dass die Kohlenstoffbeschichtung eine ausreichende mechanische Stabilität aufweist, damit sie nicht während des Mischprozesses durch die dort auftretenden Scherkräfte abgetragen wird. Diese Anforderung soll durch die kovalente Anbindung des organischen Materials in der Funktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid erfüllt werden.

Zusammengefasst bietet die Pyrolyse mittels Siliciumtetrachlorid organofunktionalisierter Kieselsäuren einen neuen Zugang zu carbonisierten Kieselsäuren. Die Motivation für die Herstellung dieses Hybridfüllstoffs liegt in den vermuteten Eigenschaften bzw. Eigenschaftskombinationen von Rußen und Kieselsäuren, die bei gummitecnischen Anwendungen zu interessanten Resultaten führen könnten.

## 4.2 Konzeptionierung der Versuche

Bei der Organofunktionalisierung von Kieselsäureoberflächen mittels Siliciumtetrachlorid handelt es sich um ein etabliertes und gut untersuchtes Verfahren [14-16, 18, 74, 75]. Die Ergänzung dieser Methode um eine nachfolgende Pyrolyse führt zu carbonisierten Kieselsäuren [18, 19]. In der vorliegenden Arbeit soll der Verfahrensschritt der Pyrolyse im Hinblick auf die Versuchsparameter bei einem Transfer des Substrats von CSN-Partikeln zu Kieselsäuren analysiert werden.

Hierfür wird zunächst der Einfluss der Organofunktionalisierung auf das Pyrolyseprodukt untersucht, indem die Pyrolyseprodukte einer mittels Siliciumtetrachlorid organofunktionalisierten Kieselsäure und einer Kieselsäure mit physisorbiertem Funktionalisierungsreagenz miteinander verglichen werden. Auf diese Weise soll

belegt werden, dass sich die kovalente Anbindung des organischen Materials auf der Kieselsäuroberfläche vorteilhaft auf das Pyrolyseprodukt auswirkt.

Des Weiteren wird die Kieselsäure in Bezug auf mögliche Änderungen in der Morphologie, infolge einer thermischen Behandlung analysiert. Hierdurch können Rückschlüsse auf das Verhalten der organofunktionalisierten Kieselsäure während der Pyrolyse gewonnen werden.

Für den Transfer der Pyrolysemethode von CSN-Partikeln auf Kieselsäuren muss in erster Linie der geringere Belegungsgrad auf organofunktionalisierten Kieselsäuren kompensiert werden. Dies kann z. B. durch die Bereitstellung einer weiteren Kohlenstoffquelle geschehen. Einen einfachen Lösungsansatz bietet der Verzicht auf die Aufreinigungsschritte nach der Organofunktionalisierung. Hierdurch wird als Produkt ein Gemisch aus funktionalisierter Kieselsäure, Funktionalisierungsreagenz und Triethylammoniumchlorid erhalten. Dabei dienen letztere beide Komponenten als zusätzliche Kohlenstoffquellen in der Pyrolyse. Durch die Anzahl der Waschschrte in der Aufarbeitung kann zudem der Anteil des zusätzlichen organischen Materials eingestellt werden.

Die Verwendung einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle kann die Abhängigkeit des Pyrolyseproduktes von verschiedenen Prozessparametern (Aufheizrate, Pyrolysetemperatur und -dauer) beeinflussen. Demzufolge soll der Einfluss der verschiedenen Prozessparameter bei der Verwendung von Gemischen aus organofunktionalisierter Kieselsäure, Funktionalisierungsreagenz und Triethylammoniumchlorid im Vergleich zu vorigen Untersuchungen an CSN-Partikeln getestet werden.

Zur Beurteilung des Potentials der carbonisierten Kieselsäure als Verstärkungsfüllstoff in der Elastomertechnik werden Probemischungen angefertigt und anschließend die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate untersucht.

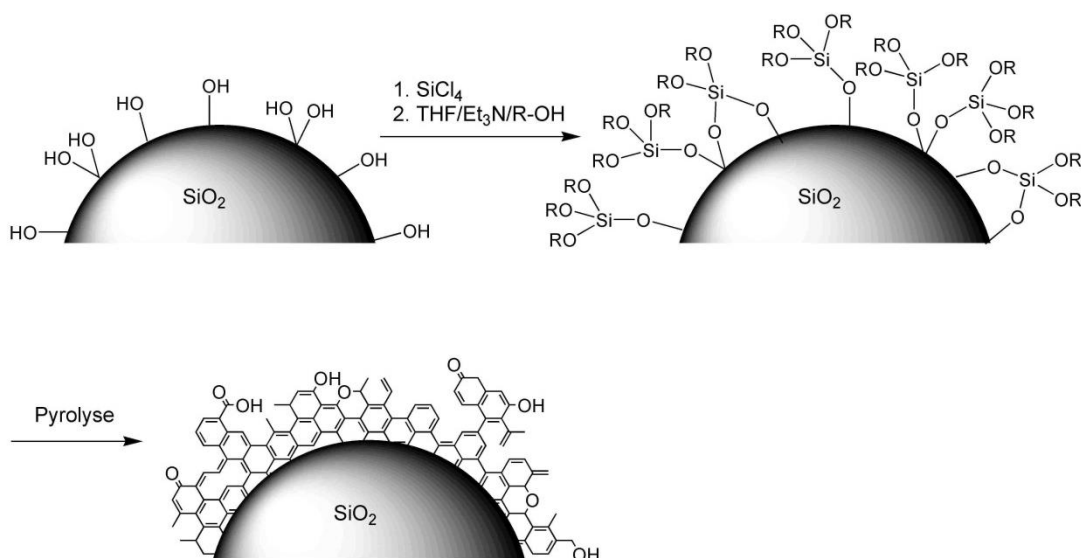
Für eine gute Vergleichbarkeit zu den an CSN-Partikeln erhaltenen Ergebnissen werden in dieser Arbeit das gleiche Funktionalisierungsreagenz (Cetylalkohol) und die gleichen Pyrolyseöfen eingesetzt.

### 4.3 Synthese carbonisierter Kieselsäuren

In den folgenden Kapiteln wird neben den theoretischen Grundlagen der Pyrolyse eine Literaturübersicht verschiedener Verfahren zur Carbonisierung anorganischer Partikel, insbesondere Kieselsäuren, gegeben. Weiterhin wird eine allgemeine Synthesevorschrift zur Herstellung carbonisierter Kieselsäuren ausgehend von organofunktionalisierten Kieselsäuren beschrieben.

#### 4.3.1 Carbonisierung anorganischer Partikel

Die Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren erfolgt in dieser Arbeit in einer Pyrolyse unter Argonschutzgasatmosphäre. Dabei wird die in der Organofunktionalisierung auf der Kieselsäuroberfläche immobilisierte organische Verbindung zu einer Kohlenstoff- bzw. Rußbeschichtung umgesetzt. Abbildung 4.1 zeigt schematisch das Verfahren zur Darstellung carbonisierter Kieselsäuren.



**Abbildung 4.1:** Schema der Organofunktionalisierung mit anschließender Pyrolyse zur Bildung einer carbonisierten Kieselsäure [19]

Der Begriff der Pyrolyse ist allgemein definiert als die thermische Zersetzung oder Umwandlung einer chemischen Verbindung bei hohen Temperaturen unter Bildung von gasförmigen, flüssigen oder festen Produkten [108]. Weiter eingeschränkt wird



diese Definition von DEMIRBAS, der die Pyrolyse als thermische Zersetzung von Materialien in sauerstofffreier bzw. sauerstoffarmer Umgebung beschreibt [109].

In Abhängigkeit der Pyrolysebedingungen wird zwischen verschiedenen Pyrolysemethoden differenziert. In Tabelle 4.1 sind exemplarisch einige Pyrolysemethoden und ihre Pyrolysebedingungen aufgelistet.

**Tabelle 4.1:** Beispiele für Pyrolysemethoden und ihre Pyrolyseparameter [109]

Methode	Pyrolysedauer	Temperatur / K	Aufheizrate	Produkte
Carbonisierung	Tage	675	sehr niedrig	Kohlenstoff
Konventionell	5 - 30 min	875	niedrig	Öl, Gas, Kohle
Schnell	0,5 - 5 s	925	sehr hoch	Bio-Öl
Methanpyrolyse	< 10 s	> 975	hoch	Chemikalien
Vakuumpyrolyse	2 - 30 s	675	mittel	Bio-Öl

Aus den verschiedenen Pyrolysemethoden wird ersichtlich, dass für die Herstellung einer Kieselsäure mit einer Kohlenstoffummantelung die Carbonisierungs- oder konventionelle Methode geeignet sind, da bei diesen als Hauptprodukte Kohlenstoff bzw. Kohle gebildet werden.

Neben der carbonisierten Kieselsäure sind weiterhin gasförmige und flüssige Nebenprodukte, wie beispielsweise Wasserstoff, Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid, Wasser, niedermolekulare organische Verbindungen (aliphatische, cyclische und aromatische Alkohole, Aldehyde, Ketone, Alkene, uvm.), höhermolekulare Öle, usw. zu erwarten. Diese kondensieren in kälteren Bereichen außerhalb der Pyrolysezone aus oder werden mit dem inerten Spülgas entfernt.

Die Pyrolyse und die aus ihr resultierenden Produkte sind sowohl eine Funktion unterschiedlicher Prozessparameter, als auch der verwendeten Edukte. So ist die Pyrolysetemperatur ausschlaggebend dafür, welche Bindungen gebrochen und wieder neu gebildet werden. Tabelle 4.2 gibt eine Übersicht der mittleren Bindungsenthalpien verschiedener Bindungen.

**Tabelle 4.2:** Mittlere Bindungsenthalpien [96, 110]

Bindung	mittlere Bindungs-enthalpie / kJ·mol <sup>-1</sup>	Bindung	mittlere Bindungs-enthalpie / kJ·mol <sup>-1</sup>
H-H	436	O-H	463
C-H	412	C-O	360
C-C	348	C=O	743
C=C	612	Si-O	466
C≡C	838	Si-C	306

Anhand der mittleren Bindungsenthalpien wird deutlich, weshalb statt einer einfachen Silanisierung der Kieselsäure auf die Organofunktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid zurückgegriffen wird. Die bei silanisierten Kieselsäuren vorliegende Si-C-Bindung hat eine erheblich niedrige mittlere Bindungsenthalpie als die mit Siliciumtetrachlorid gebildeten Si-O- und C-O-Bindungen. Die thermisch labileren Si-C-Bindungen würden bereits vor C-C-Einfachbindungen gespalten, was zur Folge hätte, dass die gebildete Kohlenstoffschicht nicht bzw. nur an wenigen Stellen kovalent mit der Kieselsäuroberfläche verknüpft wäre.

Neben der Pyrolysetemperatur hat auch die Pyrolysedauer, also die Verweilzeit des zu pyrolysierenden Materials im Reaktionsraum, einen Einfluss auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Pyrolyseproduktes. Lange Pyrolysezeiten führen zu carbonisierten Kieselsäuren mit einer graphitähnlicheren Struktur des Kohlenstoffs.

Weitere Einflussgrößen sind die Aufheizrate, der Druck im Reaktionsraum und die Bauart des Ofens. Ebenso sind die Pyrolyseprodukte von den verwendeten Edukten, vom Spülgas und diversen Zuschlagstoffen, welche beispielsweise als Verkohlungs Hilfsmittel fungieren, abhängig. Bei den Edukten spielen vor allem der Aggregatzustand, die Partikelgröße, die spezifische Oberfläche sowie die chemische Zusammensetzung eine Rolle.

Die in Pyrolysen ablaufenden Mechanismen und Reaktionen sind sehr komplex und bisher nicht vollständig aufgeklärt. Dies kann anhand der Methanpyrolyse veranschaulicht werden. Ein aktuelles Modell des Methanpyrolysemechanismus bei 1013 mbar und 1100 K von DEAN et al. beinhaltet 1604 irreversible Reaktionen von 165 Verbindungen. Dieses Modell konnte auf 338 Reaktionen von 61 Verbindungen reduziert werden, zeigt aber dennoch die Komplexität des Mechanismus [111].

Der Mechanismus von Pyrolysen beruht weitestgehend auf Radikalreaktionen, aber auch auf Umlagerungen, Cyclisierungen und anderen Reaktionen. Eine Ursache für die überwiegend radikalischen Reaktionen ist, dass ein homolytischer Bindungsbruch aufgrund der fehlenden Ladungstrennung energetisch günstiger ist als ein heterolytischer. In Analogie zur Bildung von Rußen (Kapitel 2.2.2) wird auch hier davon ausgegangen, dass aus dem Ausgangsmaterial  $C_2$ - bis  $C_4$ -Radikale gebildet werden, welche dann zu höhermolekularen polycyclischen Aromaten mit einer graphitähnlichen Struktur rekombinieren. Durch die fortlaufende Dehydrierung und Vernetzung der organischen Gruppen findet bei der Pyrolyse organofunktionalisierter Kieselsäuren die Ausbildung einer Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche statt.

In der Literatur wird eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Erzeugung von Kohlenstoffschichten auf anorganischen Partikeln beschrieben. Einfache Methoden sind die chemische Gasphasenabscheidung (CVD = „*Chemical Vapor Deposition*“) und die Pyrolyse von physisorbierten oder chemisorbierten organischen Verbindungen. CVD-Prozesse werden beispielsweise für die Herstellung kohlenstoffbeschichteter Cobalt- oder Eisennanopartikel, aber auch für die Beschichtung von Kieselsäuren eingesetzt [112, 113, 114]. Als *Precursor* werden hierbei gasförmige (z. B. Methan oder Acetylen) oder leichtflüchtige organische Verbindungen verwendet.

Die Pyrolyse von physisorbierten oder chemisorbierten organischen Verbindungen ist vermutlich die häufigste Methode der Kohlenstoffbeschichtung. Hierbei bietet sie eine hohe Flexibilität in Bezug auf die verwendeten Ausgangsmaterialien, der Reaktionsführung und Pyrolyse [113, 115, 116]. KAMEGAWA und YOSHIDA beschreiben zum Beispiel die Kohlenstoffbeschichtung von Kieselsäuroberflächen, indem diese zunächst bei 350 °C mit verdampftem Phenol umgesetzt und anschließend bei 700 °C im Vakuum pyrolysiert werden. In einer ähnlichen Synthese wird in einem ersten Schritt mit Alkoholen die Kieselsäuroberfläche verestert, dann mit Tetrachlorkohlenstoff die aufgetragenen Alkylketten quervernetzt und schließlich pyrolysiert [113]. JUGOVIC und USKOKOVIC hingegen beschreiben unter anderem die Herstellung von kohlenstoffbeschichtetem Lithiumeisenphosphat durch die Pyrolyse einer getrockneten Emulsion aus Lithiumnitrat, Eisen(III)-nitrat, Diammoniumhydrogenphosphat und einem Gemisch aus Tween 85 und Kerosin [115].

Weitere Beispiele für Verfahren zur Herstellung kohlenstoffbeschichteter Verfahren sind die Sprühyrolyse, die Kohlenstoffbeschichtung im Lichtbogen oder auch die gemeinsame Thermolyse von Metall- und Diamantanopartikeln [115, 117, 118].

Ziel der Kohlenstoffbeschichtung ist häufig die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (z.B. bei Elektrodenmaterialien wie  $\text{LiFePO}_4$ ) oder die Passivierung oxidationsempfindlicher Metalle (Cobalt-, Eisennanopartikel). Carbonisierte ferromagnetische Partikel können beispielsweise für die Herstellung magnetisch abscheidbarer Katalysatorträger, magnetorheologischer Flüssigkeiten, zur Datenspeicherung oder als Kontrastmittel in der Magnetresonanz verwendet werden.

Demgegenüber wird die Darstellung kohlenstoffbeschichteter Kieselsäuren überwiegend vor dem Hintergrund der Polaritätsumkehr der Kieselsäuroberfläche und einer Verwendung als stationärer Phase in der Chromatographie beschrieben [119, 120].

In dieser Arbeit werden als Ausgangssubstanz für die Pyrolyse mittels Siliciumtetrachlorid organofunktionalisierte Kieselsäuren eingesetzt, da diese aufgrund der thermisch stabilen Si-O-C Bindung eine kovalente Anbindung der Kohlenstoffummantelung gewährleisten. Dies ist für die Anwendung der carbonisierten Kieselsäuren als Füllstoff in der Kautschukindustrie von großer Bedeutung, damit während des Mischprozesses die Kohlenstoffbeschichtung nicht durch mechanische Beanspruchung abgetragen wird. Ein weiterer Vorteil des organofunktionalisierten Ausgangsmaterials ist die homogene Verteilung der Kohlenstoffquelle auf dem Substrat.

#### 4.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift

Die ausgeprägte Hydrolyseempfindlichkeit des Siliciumtetrachlorids, der oberflächenaktivierten Kieselsäure und des Produktes erfordert wasserfreie Bedingungen während der Synthese. Aus diesem Grund werden sämtliche Synthesen in getrockneten Gefäßen und unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die zu funktionalisierende Kieselsäure wird für die Oberflächenaktivierung in einem Schlenkkolben vorgelegt und mit Siliciumtetrachlorid suspendiert. Hierbei erfolgt die Zugabe des Siliciumtetrachlorids im Argongegenstrom. Die Suspension wird für 18 Stunden im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt, wobei permanent ein schwacher

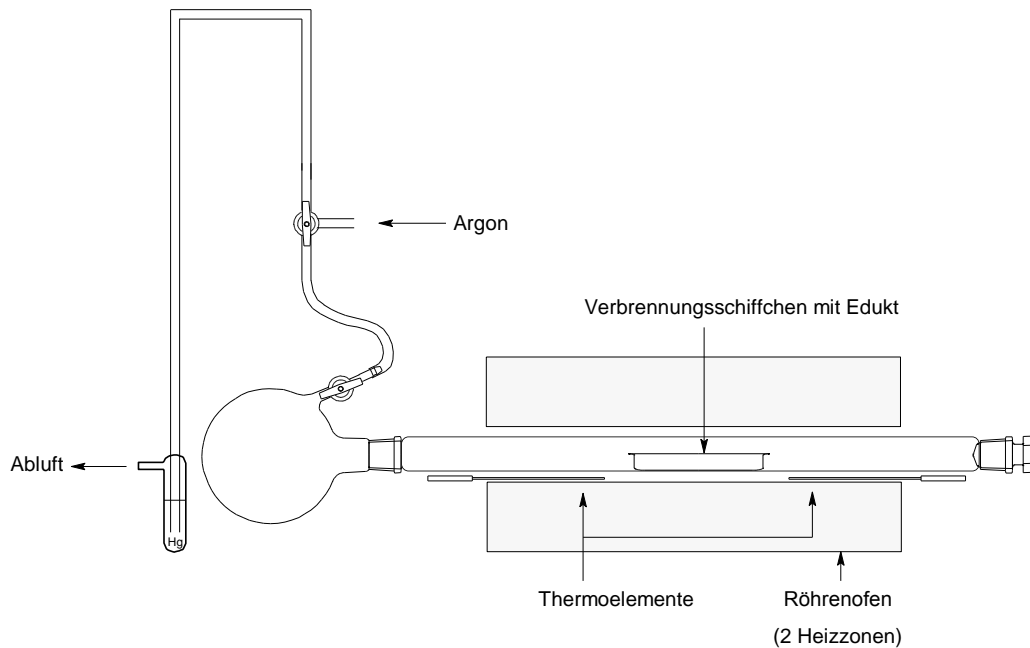
Argonstrom zur Aufrechterhaltung der Schutzgasatmosphäre durch die Apparatur geleitet wird. Nach dem Abkühlen der Suspension auf Raumtemperatur wird das im Überschuss eingesetzte Siliciumtetrachlorid durch Auskondensieren entfernt. Anschließend wird die oberflächenaktivierte Kieselsäure bei einem Unterdruck von  $10^{-2}$  mbar für zwei Stunden bei Raumtemperatur getrocknet.

Die oberflächenaktivierte Kieselsäure wird bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran suspendiert. Zu der Suspension werden Triethylamin (9 eq) und Cetylalkohol (3 eq) gegeben und das Reaktionsgemisch für 16 Stunden im Ultraschallbad unter Rückfluss erhitzt. Die eingesetzten Stoffmengen beziehen sich hierbei auf einen theoretischen Chlormassenanteil der oberflächenaktivierten Kieselsäure von  $w(Cl) = 8\%$ . Nach beendeter Reaktion wird die Suspension über eine Schlenkfritte (P4) abfiltriert und mehrmals mit Dichlormethan gewaschen. Das erhaltene Produkt wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden bei  $10^{-2}$  mbar und anschließend für 16 Stunden bei  $10^{-5}$  mbar an einer Diffusionspumpe getrocknet.

Die Pyrolyse der organofunktionalisierten Kieselsäuren ist unter wasser- und sauerstofffreien Bedingungen durchzuführen. Hierdurch werden Nebenreaktionen wie die Verbrennung des organischen Materials, die hydrolysebedingte Abspaltung des Funktionalisierungsreagens und die Bildung von Synthesegas vermieden.

Für die Pyrolyse wird die im ersten Schritt organofunktionalisierte Kieselsäure in ein Porzellan-Verbrennungsschiffchen eingewogen und anschließend in ein mit Argon gespültes Reaktionsrohr aus Quarzglas gegeben, dessen Seiten mit einem Stopfen und einem Schlenkkolben verschlossen sind. Nach dem Beladen des Reaktionsrohrs wird dieses im Wechsel evakuiert und wieder mit Argon belüftet.

Das Quarzglasrohr wird nun in den Röhrenofen (zwei Zonen) eingebracht, so dass sich das Verbrennungsschiffchen genau in der Mitte des Ofens befindet. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau der Pyrolyseapparatur.



**Abbildung 4.2:** Apparatur zur Pyrolyse organofunktionalisierter Partikel [19]

Um mit der Pyrolyse zu beginnen, wird der Hahn des Schlenkkolbens zum Druckausgleich geöffnet und das Aufheizprogramm gestartet. Je nach gewünschtem Produkt werden die Aufheizrate, die Pyrolysedauer und -temperatur gewählt. Mit Röhrenöfen dieser Bauart kann bis zu Temperaturen von maximal 1100 °C gearbeitet werden.

#### 4.4 Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf das Pyrolyseprodukt

In Kapitel 4.3.1 wurden verschiedene literaturbekannte Verfahren zur Bereitstellung kohlenstoffbeschichteter anorganischer Partikel beschrieben. Die dabei eingesetzten Kohlenstoffquellen liegen überwiegend in physisorbierter Form auf bzw. als heterogenes Gemisch mit den anorganischen Partikeln vor. Das in dieser Arbeit angewendete Verfahren zur Herstellung carbonisierter Kieselsäuren basiert auf dem Einsatz organofunktionalisierter Kieselsäuren, bei denen die Kohlenstoffquelle kovalent an die Oberfläche gebunden ist. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass sich die kovalente Anbindung der Kohlenstoffquelle positiv auf das Pyrolyseprodukt auswirkt. Insbesondere in Bezug auf Homogenität der Pyrolyseprodukte und mechanischer Stabilität der Kohlenstoffschicht werden Vorteile erwartet.

Die Synthese der hierfür verwendeten organofunktionalisierten Kieselsäure erfolgt wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben. Als Funktionalisierungsreagenz wurde Cetylalkohol eingesetzt. Dieser wurde ausgewählt, da er sowohl für die Funktionalisierung als auch für die Pyrolyse ideale Eigenschaften bietet. Als langkettiger primärer Alkohol ist der sterische Anspruch an der Bindungsstelle relativ gering, gleichzeitig garantiert er hohe Kohlenstoffmassenanteile nach der Funktionalisierung und ist somit ideal als Kohlenstoffquelle in der Pyrolyse geeignet. Als Substrat wurde die gefällte Kieselsäure Perkasil® KS 300-PD (im Folgenden „KS 300“ genannt) verwendet. Diese hat mit  $125 \text{ m}^2/\text{g}$  eine mittlere spezifische Oberfläche und Primärpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 20 nm [121].

Für den Vergleich der Pyrolyseprodukte von KS 300 mit chemisorbiertem Cetylalkohol und KS 300 mit physisorbiertem Cetylalkohol wurde nach der Organofunktionalisierung von der chemisorbierten Probe der Kohlenstoffmassenanteil ermittelt. Über diesen wurde berechnet, wieviel Cetylalkohol auf unmodifiziertem KS 300 physisorbiert werden muss, um zwei vergleichbare Proben zu erhalten. Zur Präparation der physisorbierten Probe wurde der Cetylalkohol in THF gelöst und zur Kieselsäure gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 16 Stunden unter Rückfluss im Ultraschallbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das THF auskondensiert und die Kieselsäure im Vakuum getrocknet.

In Tabelle 4.3 wird eine Übersicht der ermittelten Werte des Kohlenstoffmassenanteils und der spezifischen Oberfläche für KS 300 mit physisorbiertem bzw. chemisorbiertem Cetylalkohol gegeben.

**Tabelle 4.3:** Vergleich der mittleren Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen von KS 300 mit physisorbiertem und chemisorbiertem Cetylalkohol

	Cetylalkohol physisorbiert	Cetylalkohol chemisorbiert
$w(\text{C}) / \%$	9,28	9,23
spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	93	66

Besonders auffällig ist die Abnahme der spezifischen Oberfläche des KS 300 auf  $93 \text{ m}^2/\text{g}$  bei der physisorbierten und  $66 \text{ m}^2/\text{g}$  bei der chemisorbierten Probe. Ursache hierfür ist vermutlich, dass durch den Cetylalkohol Poren und kleine Zwischenräume in

den Aggregaten des KS 300 aufgefüllt werden. Diese Vermutung wird durch die nochmals deutlich reduzierte Oberfläche der chemisorbierten Probe bestätigt. Der zusätzliche Schritt der Oberflächenaktivierung mit Siliciumtetrachlorid führt zu der weiter herabgesetzten Oberfläche gegenüber der physisorbierten Probe.

Bei der Bestimmung des Kohlenstoffmassenanteils wurden für das KS 300 mit physisorbiertem Cetylalkohol stark schwankende Werte erhalten. Der Mittelwert dieser Werte ist jedoch mit dem mittleren Kohlenstoffmassenanteil der chemisorbierten Probe nahezu identisch. Die Ergebnisse der Einzelmessungen der Kohlenstoffanalysen sind in Tabelle 4.4 aufgeführt.

**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der Einzelmessungen zu den in Tabelle 4.3 angegebenen mittleren Kohlenstoffmassenanteilen

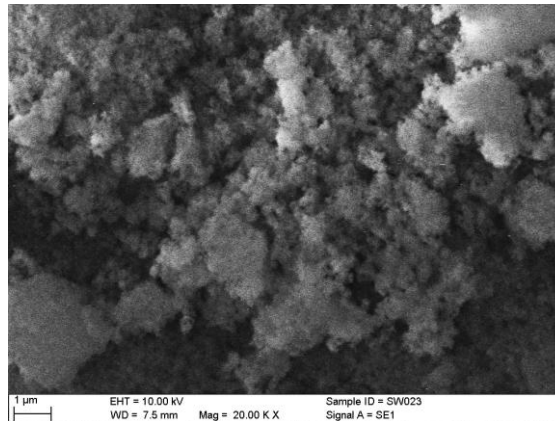
	Cetylalkohol physisorbiert			Cetylalkohol chemisorbiert		
Einzelmessungen	7,66	10,64	8,68	9,00	9,50	9,20
$w(C) / \%$	9,74	8,70	7,34	9,24	9,23	
	8,05	9,32	6,93			
	9,30	12,49	9,76			
	13,06	8,72	13,07			
	7,85	7,74	7,94			
$\bar{\varnothing} w(C) / \%$	9,28 ± 1,85			9,23 ± 0,16		

Dieses Ergebnis zeigt, dass durch eine Organofunktionalisierung die Kohlenstoffquelle deutlich homogener auf Kieselsäuroberflächen aufgebracht werden kann, als dies durch eine Physisorption möglich ist. Das KS 300 mit chemisorbiertem Cetylalkohol weist lediglich Unterschiede von maximal 0,5 % zwischen den Einzelmessungen auf. Demgegenüber werden bei der Probe mit physisorbiertem Cetylalkohol Unterschiede von über sechs Prozent festgestellt.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden beide Proben in Bezug auf Änderungen der Morphologie und eventuell auftretender Inhomogenitäten untersucht.

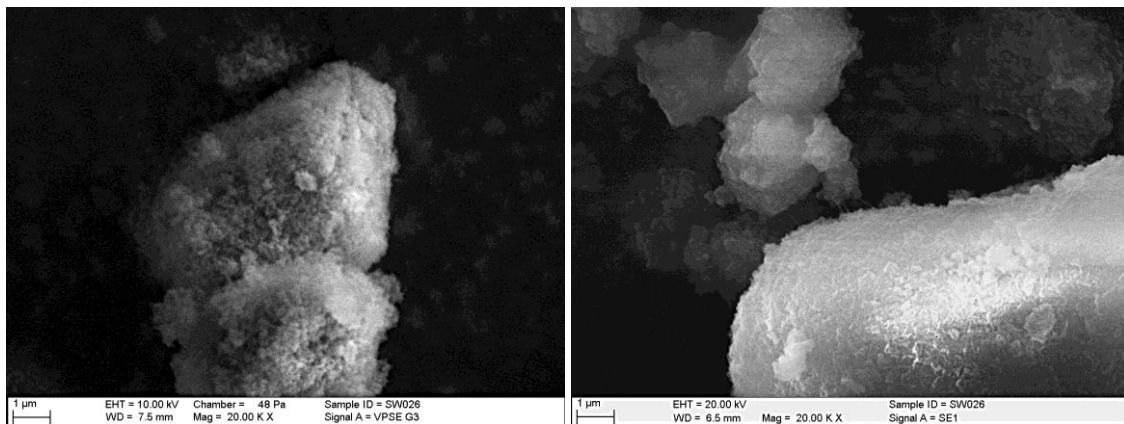
Das organofunktionalisierte KS 300 mit chemisorbiertem Cetylalkohol (Abbildung 4.3) weist eine ähnliche Morphologie wie das unbehandelte KS 300 auf.





**Abbildung 4.3:** REM-Aufnahme des KS 300 mit chemisorbiertem Cetylalkohol

Demgegenüber sind in der physisorbierten Probe sowohl Bereiche mit einer ähnlichen Morphologie wie der des unbehandelten KS 300, als auch offensichtlich verklebte Bereiche erkennbar. Somit korrelieren die schwankenden Kohlenstoffmassenanteile mit den REM-Aufnahmen, die die Heterogenität der physisorbierten Kieselsäure wiedergeben (Abbildung 4.4).

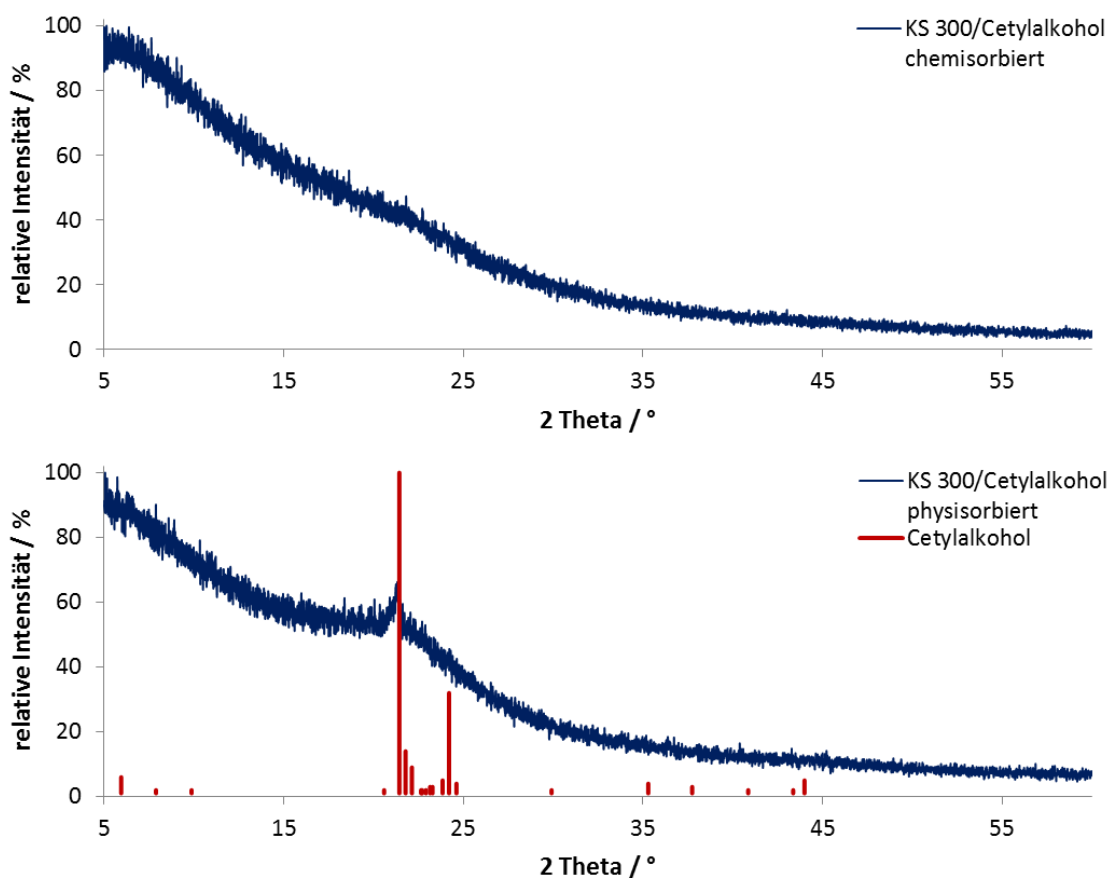


**Abbildung 4.4:** REM-Aufnahmen des KS 300 mit physisorbiertem Cetylalkohol und ähnlicher Morphologie zum unbehandelten KS 300 (links) bzw. mit verklebten Bereichen (rechts)

Zwecks weiterer Charakterisierung wurden von den hergestellten Proben IR-Spektren aufgenommen. Aufgrund der geringen Menge Cetylalkohol auf der Partikeloberfläche wurden lediglich Banden sehr geringer Intensität für die CH-Valenz- und Deformationsschwingungen neben den Banden des Siliciumdioxids ermittelt.

Röntgenographische Untersuchungen der beiden KS 300 Proben zeigen nur minimale Unterschiede zwischen unbehandeltem KS 300 und mit Cetylalkohol organo-

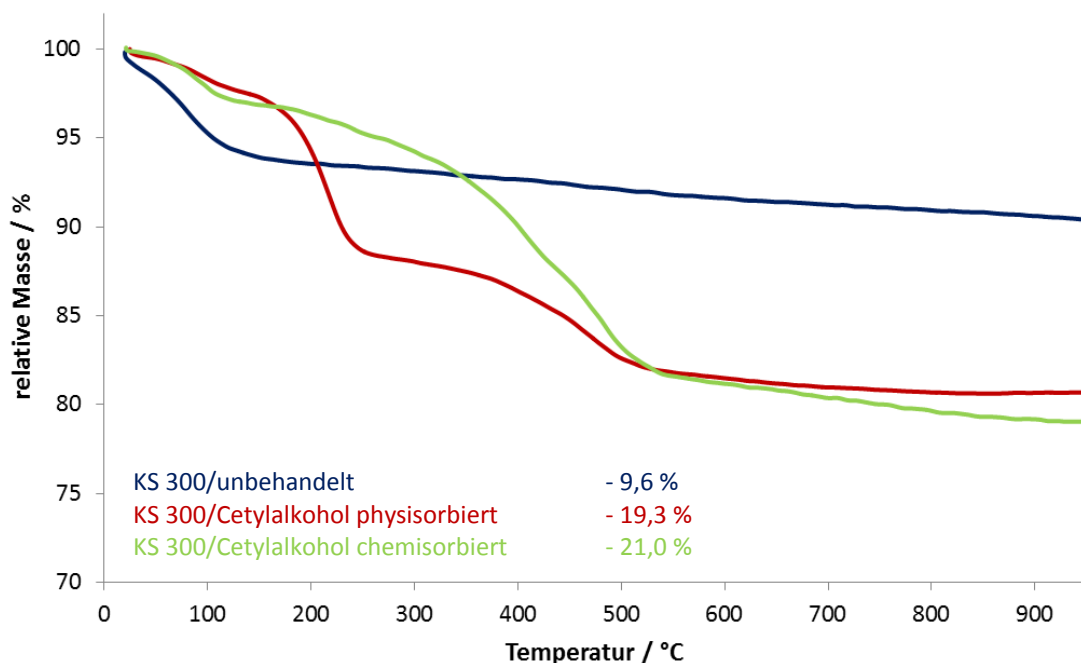
funktionalisiertem KS 300. Beide Proben sind röntgenamorph. Das KS 300 mit physisorbiertem Cetylalkohol weist hingegen schwache Reflexe auf, welche dem Cetylalkohol zugeordnet werden können (Abbildung 4.5). In der physisorbierten Probe existieren anscheinend teilkristalline Bereiche hoher Cetylalkoholkonzentration. Dies deutet ebenfalls auf eine homogenere Verteilung des Cetylalkohols durch die Oberflächenfunktionalisierung hin.



**Abbildung 4.5:** Röntgenpulverdiffraktogramme von KS 300 mit chemisorbiertem Cetylalkohol (oben) bzw. mit physisorbiertem Cetylalkohol (unten)

Des Weiteren wurde von beiden Proben und von unbehandeltem KS 300 eine thermogravimetrische Analyse unter Argon angefertigt (Abbildung 4.6). Hierbei zeigt das unbehandelte KS 300 erwartungsgemäß den geringsten Massenverlust mit 9,6 %. Dieser ist auf die Abgabe von adsorbiertem Wasser und der Kondensation von Silanolgruppen zurückzuführen. Beim Vergleich der behandelten Proben wird ein deutlicher Unterschied im Temperaturbereich von 200 °C bis 500 °C festgestellt. Die chemisorbierte Probe verliert langsamer und bei höheren Temperaturen an Masse. Bei

der physisorbierten Probe setzt der Massenverlust bereits bei ca. 200 °C ein. Zudem ist der Massenverlust der physisorbierten Probe in zwei Schritte unterteilt. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist, dass bei höheren Temperaturen ein geringer Teil des Cetylalkohols mit Silanolgruppen der Oberfläche in einer Kondensationsreaktion reagiert, infolgedessen chemisorbiert vorliegt und erst verzögert wieder abgespalten wird. Bei beiden Proben ist der Massenverlust höher als er aus der Kohlenstoffanalyse zu erwarten wäre. Der zusätzliche Massenverlust ist mit der Abgabe von Wasser durch Kondensation von Silanolgruppen oder nicht abreagierten Chloratomen zu erklären.



**Abbildung 4.6:** TGA von unbehandeltem KS 300 im Vergleich zu KS 300 mit physisorbierten bzw. chemisorbierten Cetylalkohol (Gas: Ar 50 / Aufheizrate: 5 K/min)

Im Anschluss an die Organofunktionalisierung bzw. Physisorption wurden die Proben wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, unter identischen Bedingungen pyrolysiert. Als Versuchsparameter wurden Pyrolysetemperaturen von 600 °C und 900 °C bei einer Pyrolysedauer von 24 Stunden gewählt. Hierbei wurde mit einer Aufheizrate von  $400\text{ °C}\cdot\text{h}^{-1}$  gearbeitet. Es wurde bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert, um festzustellen, unter welchen Bedingungen eine Oberflächenfunktionalisierung mit Siliciumtetrachlorid gegenüber einer einfachen Physisorption der Kohlenstoffquelle Vorteile zeigt.

Tabelle 4.5 gibt eine Übersicht über die verwendeten Versuchsparameter und der mit ihnen erzielten Ergebnisse aus Kohlenstoffanalyse und Physisorptionsmessung.

**Tabelle 4.5:** Ergebnisübersicht der Kohlenstoffanalyse und Physisorptionsmessung für die Pyrolyseprodukte der organofunktionalisierten bzw. physisorbierten Probe

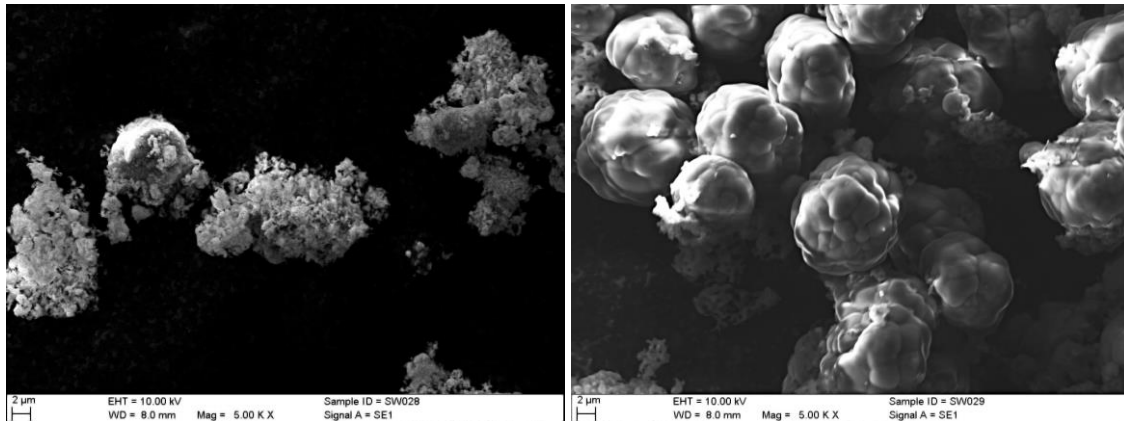
	Cetylalkohol physisorbiert		Cetylalkohol chemisorbiert	
Pyrolysetemp. / °C	600	900	600	900
w(C) / %	1,07	2,05	1,54	4,88
spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	5	2	33	15

Aus Tabelle 4.5 geht hervor, dass die Pyrolyseprodukte ähnliche Tendenzen für Kohlenstoffmassenanteil und spezifischer Oberfläche aufweisen, unabhängig davon, ob die Kohlenstoffquelle auf der Oberfläche chemi- oder physisorbiert vorliegt. Hohe Temperaturen führen zu hohen Kohlenstoffmassenanteilen und niedrigen Oberflächen, niedrige Temperaturen verursachen hingegen geringere Kohlenstoffmassenanteile aber auch größere Oberflächen. Trotz der ähnlichen Tendenzen können deutliche Unterschiede in den Wertenniveaus festgestellt werden. Der direkte Vergleich der Pyrolyseprodukte zeigt, dass bei der Pyrolyse der organofunktionalisierten Kieselsäure ausnahmslos höhere Werte ermittelt werden.

Die Ursache für die Unterschiede der spezifischen Oberflächen zwischen den Proben findet sich in der Morphologie der Pyrolyseprodukte. Zunächst sollen die bei 900 °C pyrolysierten Proben miteinander verglichen werden.

Die REM-Aufnahme der organofunktionalisierten Probe nach der Pyrolyse zeigt, dass die Morphologie der Kieselsäure weitestgehend erhalten bleibt. Lediglich innerhalb der Aggregate kann ein Verwachsen der Primärpartikel zu einem porösen Festkörper beobachtet werden (Abbildung 4.7).

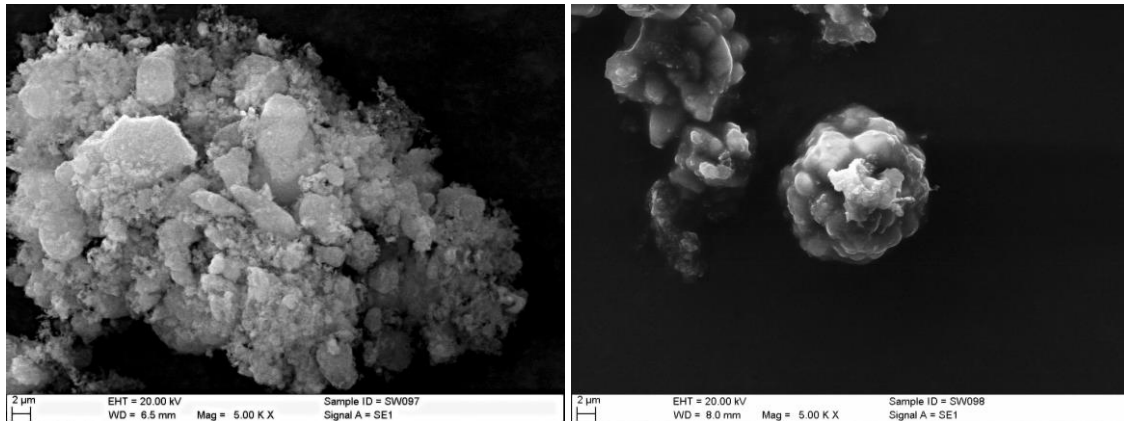
Das Pyrolyseprodukt der physisorbierten Probe zeigt demgegenüber eine stark veränderte Morphologie (Abbildung 4.7). Verursacht durch die Pyrolyse verwachsen die Aggregate unter Bildung kompakter Partikel. Diese haben einen Durchmesser von bis zu 10 µm und eine glatte Oberfläche ohne erkennbare Porenstruktur, wodurch die starke Abnahme der spezifischen Oberfläche während des Pyrolysevorgangs erklärt wird.



**Abbildung 4.7:** REM-Aufnahmen der bei 900 °C erhaltenen Pyrolyseprodukte der organofunktionalisierten Kieselsäure (links) bzw. der Kieselsäure mit physisorbiertem Cetylalkohol (rechts)

Es konnte somit festgestellt werden, dass die generierte Kohlenstoffschicht zu einem gewissen Teil die Kieselsäurepartikel vor einem Verwachsen schützt. Voraussetzung hierfür ist die Chemisorption der Kohlenstoffquelle auf der Kieselsäuroberfläche, sodass das organische Material nicht bereits bei niedrigen Temperaturen in die Gasphase übergeht, sondern möglichst lange ortsgebunden und homogen verteilt vorliegt.

Wird hingegen bei einer Temperatur von 600 °C pyrolysiert, kann bei dem Pyrolyseprodukt der organofunktionalisierten Kieselsäure wiederum kein Verwachsen der Partikel festgestellt werden (Abbildung 4.8). Dennoch ist die Pyrolyse weiterhin mit einer Abnahme der spezifischen Oberfläche, wenn auch weniger ausgeprägt, verbunden. Demgegenüber zeigt das Pyrolyseprodukt der Kieselsäure mit physisorbiertem Cetylalkohol auch bei 600 °C ein ausgeprägtes Verwachsen der Aggregate. Dieses führt zu ähnlichen Partikeln wie sie bereits bei 900 °C erhalten wurden (Abbildung 4.8). Allerdings können hier neben den beschriebenen Partikeln auch feinere Strukturen beobachtet werden. Bei diesen handelt es sich vermutlich um ein Anfangsstadium der größeren Partikel.



**Abbildung 4.8:** REM-Aufnahmen der bei 600 °C erhaltenen Pyrolyseprodukte der organofunktionalisierten Kieselsäure (links) bzw. der Kieselsäure mit physisorbiertem Cetylalkohol (rechts)

Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Verwendung organofunktionalisierter Kieselsäuren als Ausgangsmaterial bei der Herstellung carbonisierter Kieselsäuren vorteilhaft ist. Es wurde nachgewiesen, dass durch die Organofunktionalisierung die Kohlenstoffquelle homogener auf der Kieselsäure aufgebracht werden kann. Außerdem führt die kovalente Anbindung des organischen Materials dazu, dass dieses aufgrund der höheren Bindungsenergie länger ortsgebunden in der Pyrolyse vorliegt. Es werden zwar Fragmente abgespalten, diese bleiben der Reaktion jedoch erhalten, da im Reaktor lediglich Diffusionsprozesse zu einem Verlust des Materials führen können. Bedingt durch den Versuchsaufbau findet keine Konvektion im Reaktor statt. Dies hat zur Folge, dass die aus organofunktionalisierten Kieselsäuren erhaltenen Pyrolyseprodukte höhere Kohlenstoffmassenanteile und größere spezifische Oberflächen aufweisen. Ebenso sind die Änderungen der Morphologie bei der Verwendung organofunktionalisierter Kieselsäuren weniger ausgeprägt.

#### 4.5 Thermische Stabilität der als Basispartikel verwendeten Kieselsäure

In diesem Kapitel soll der Einfluss dauerhafter thermischer Belastung auf die Morphologie der eingesetzten Kieselsäure Perkasil® KS 300-PD untersucht werden. Der mittlere Durchmesser der Primärpartikel des KS 300 beträgt 20 nm. Somit handelt es sich hierbei um ein nanoskaliges Material, welches in seinen Stoffeigenschaften von dem entsprechenden Bulkmaterial abweichen kann. Diese veränderten Eigenschaften

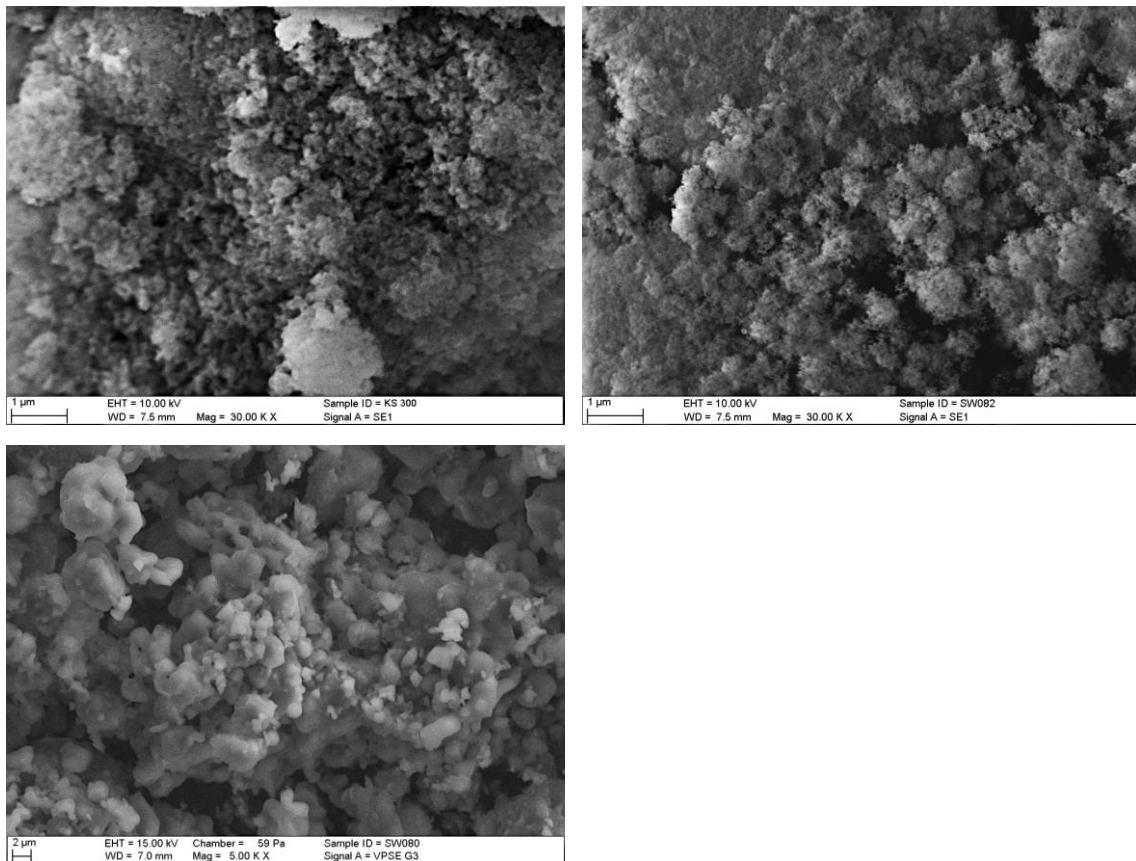
von Nanomaterialien beruhen auf dem stark vergrößerten Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Materialien. Infolgedessen zeigen die Nanomaterialien beispielsweise erhöhte katalytische Aktivität, verbessertes Adsorptionsverhalten, niedrigere Schmelztemperaturen und damit ein verändertes Sinterverhalten. In Kombination mit der Kondensationsreaktion von Silanolgruppen auf der Kieselsäuroberfläche kann eine dauerhafte thermische Beanspruchung daher zu deutlichen Veränderungen der Morphologie führen.

Für die Untersuchung hinsichtlich morphologischer Veränderungen des KS 300 wurde dieses in der in Abbildung 4.2 dargestellten Pyrolyseapparatur für 24 Stunden bei unterschiedlichen Temperaturen in einer Argonschutzgasatmosphäre getempert. Von den erhaltenen Produkten wurden Physisorptionsmessungen sowie REM-Aufnahmen angefertigt. Tabelle 4.6 liefert eine Übersicht der dabei ermittelten Ergebnisse.

**Tabelle 4.6:** Versuchs-/Ergebnisübersicht zur thermischen Stabilität von Perkasil® KS 300-PD

Temperatur / °C	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Morphologie
RT	125	Aggregate mit Primärpartikeln
600	101	Aggregate mit Primärpartikeln
650	96	nicht bestimmt
700	32	Aggregate verwachsen
800	10	Aggregate stark verwachsen
900	6	Aggregate vollständig verschmolzen

Die Ergebnisse der Oberflächenbestimmungen und der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Morphologie der getemperten Kieselsäuren stark von der Temperatur abhängt. In Abbildungen 4.9 sind exemplarisch REM-Aufnahmen des unbehandelten, sowie bei 600 °C und 900 °C getemperten KS 300 abgebildet.



**Abbildung 4.9:** REM-Aufnahmen von unbehandelten (oben links), sowie bei 600 °C (oben rechts) und bei 900 °C (unten) getemperten Perkasil® KS 300-PD. Bei den Aufnahmen sind die unterschiedlichen Vergrößerungen zu beachten.

Aufgrund der geringen Partikelgröße lassen sich einzelne Primärpartikel nicht eindeutig in den REM-Aufnahmen erkennen. Die Morphologie des bei 600 °C getemperten Materials unterscheidet sich nicht sichtbar von der Morphologie des Ausgangsmaterials. Mittels REM konnte nicht festgestellt werden, ob das getemperte Material stärker verwachsene Strukturen als das unbehandelte KS 300 aufweist. Da die spezifische Oberfläche bereits bei einer Temperatur von 600 °C um  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  reduziert wird, kann hiervon jedoch ausgegangen werden.

Im Gegensatz hierzu ist die Änderung der Morphologie des bei 900 °C getemperten KS 300 offensichtlich. Das KS 300 verwächst unter Bildung großer ungleichmäßiger Strukturen mit einer glatten und porenfreien Oberfläche. Diese Beobachtung wird durch die in der Physisorptionsmessung bestimmten, stark reduzierten spezifischen Oberfläche bestätigt.



Es konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Abhängigkeit zwischen Temperatur und Morphologie des Produktes besteht. Dieses Verhalten kann zu einem gewissen Grad durch die Organofunktionalisierung bei der Herstellung carbonisierter Kieselsäuren positiv beeinflusst werden.

#### **4.6 Erhöhung des Kohlenstoffmassenanteils auf pyrolysierten Kieselsäuren**

In vorausgegangenen Arbeiten im Arbeitskreis BINNEWIES wurde gezeigt, dass durch eine Oberflächenfunktionalisierung von CSN-Partikeln und deren anschließender Pyrolyse unter Schutzgasatmosphäre kohlenstoffbeschichtete CSN-Partikel hergestellt werden können. Dieses Prinzip soll im Folgenden auf kommerzielle Kieselsäuren übertragen werden. Das Hauptproblem dabei ist der deutlich geringere Belegungsgrad von Kieselsäuren bei der Oberflächenfunktionalisierung im Vergleich zur Oberflächenfunktionalisierung von CSN-Partikeln. CSN-Partikel verfügen synthesebedingt über einen Massenanteil von bis zu 30 % Chlor. Diese Chloratome sind überwiegend an der Oberfläche der Partikel lokalisiert und lassen sich leicht durch nucleophile Funktionalisierungsreagenzien substituieren. Auf Kieselsäuren lässt sich die Oberfläche dadurch aktivieren, dass die vorhandenen Silanolgruppen mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt werden. Das Ergebnis ist eine Oberfläche, deren Aufbau analog zur Oberfläche von CSN-Partikeln ist. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch der erzielbare Massenanteil an Chlor. Dieser beträgt bei der Umsetzung von Kieselsäuren mit Siliciumtetrachlorid weniger als zehn Prozent. Dies hat zur Folge, dass bei der Organofunktionalisierung von Kieselsäuren mit aktivierter Oberfläche der Belegungsgrad deutlich geringer ist als bei CSN-Partikeln.

Für die Herstellung von kohlenstoffbeschichteten Kieselsäuren, bedeutet dies einen niedrigeren Massenanteil Kohlenstoff nach der Pyrolyse von organofunktionalisierten Kieselsäuren als bei analog funktionalisierten und pyrolysierten CSN-Partikeln.

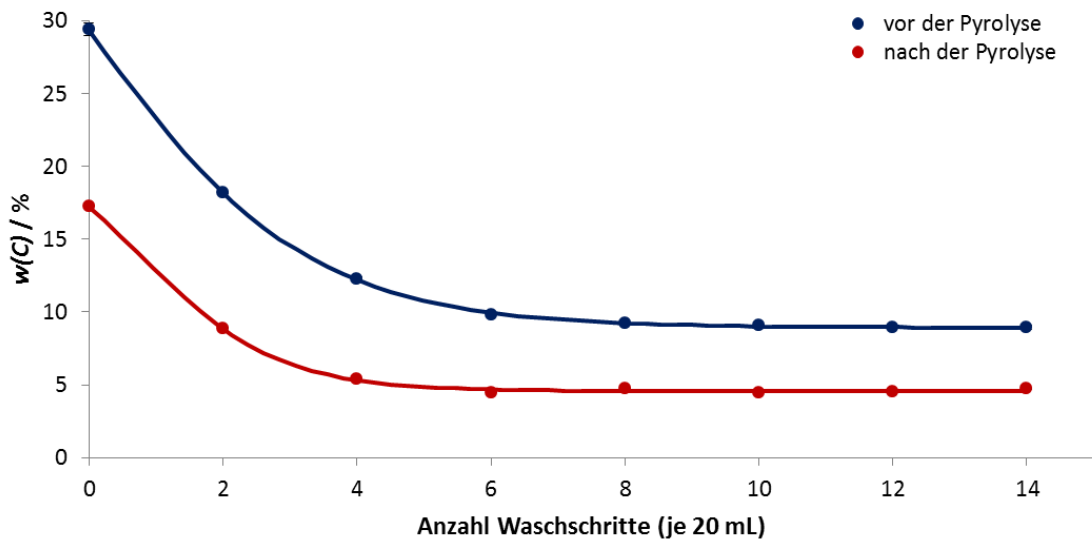
Eine mögliche Lösung für dieses Problem ist die Verwendung einer weiteren Kohlenstoffquelle neben dem auf der Kieselsäuroberfläche immobilisierten organischen Material. Hierbei bietet es sich an, auf die in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Aufreinigungsschritte zu verzichten, bzw. diese zu reduzieren. So können das im Überschuss eingesetzte Funktionalisierungsreagenz und das bei der Reaktion gebildete

Triethylammoniumchlorid als zusätzliche Kohlenstoffquellen dienen. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode ist, dass zeitaufwändige und kostenintensive Waschschriffe entfallen.

Ein weiterer Vorteil ist die Bildung von Chlorwasserstoff bei der Zersetzung des Triethylammoniumchlorids. Dieser kann als Verkohlungs-Hilfsmittel während der Pyrolyse wirken [122].

Der entscheidende Unterschied zur Verwendung einer ausschließlich physisorbierten Kohlenstoffquelle liegt darin, dass hier ein Teil des organischen Materials auf der Kieselsäureoberfläche kovalent angebonden ist. Dieses chemisorbierte Material dient als eine Art Ankerpunkt, über den die gebildete Kohlenstoffschicht fest mit der Kieselsäure verbunden ist. Die bei der Pyrolyse gebildeten Radikale können mit dem Funktionalisierungsreagenz auf der Oberfläche rekombinieren und die Kohlenstoffschicht ausbilden. Ausgehend von der Annahme, dass die bei der Funktionalisierung gebildeten Bindungen nur zu einem bestimmten Prozentsatz in der Pyrolyse wieder gespalten werden, sollten genügend Ankerpunkte auf der Oberfläche erhalten bleiben, so dass auch bei dieser modifizierten Synthese mechanisch stabile Kohlenstoffschichten auf der Kieselsäure generiert werden.

Im Folgenden wurde der Einfluss der Waschschriffe auf den Kohlenstoffanteil der Pyrolyseprodukte untersucht. Hierzu wurde mit Siliciumtetrachlorid aktiviertes KS 300 mit Cetylalkohol in Gegenwart von Triethylamin funktionalisiert. Anschließend wurde 14 Mal mit jeweils 20 mL DCM gewaschen. Jeden zweiten Waschschriff wurde eine Probe von ca. 2 g entnommen. Die Proben wurden im Vakuum getrocknet und der Kohlenstoffmassenanteil bestimmt. Von den getrockneten Proben wurde jeweils 1 g bei 900 °C für 24 Stunden pyrolysiert. Hierbei wurde mit einer Aufheizrate von  $400 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  gearbeitet. Die dabei ermittelten Kohlenstoffmassenanteile sind in Abbildung 4.10 graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.10:** Einfluss der DCM-Waschschr. auf  $w(C)$  vor und nach der Pyrolyse

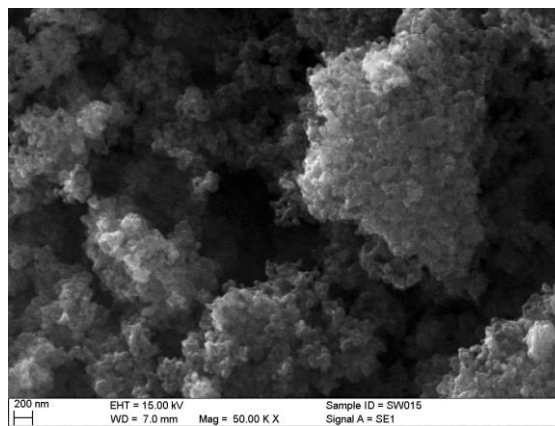
Der Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte korreliert mit dem Kohlenstoffmassenanteil des zur Pyrolyse eingesetzten Materials. Durch den Verzicht auf die Waschschr. nach der Oberflächenfunktionalisierung kann der Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte durch das zusätzliche organische Material verdreifacht werden.

Infolge des erhöhten Kohlenstoffmassenanteils wurde geprüft, welchen Einfluss dies auf die Morphologie des Pyrolyseprodukts hat. Zur Untersuchung der spezifischen Oberfläche wurden Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.7 aufgelistet.

**Tabelle 4.7:** Ergebnisübersicht der ermittelten Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen der Pyrolyseprodukte

Waschschr.	$w(C)$ / %	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0	17,23	59
2	8,84	39
4	5,38	6
6	4,44	9
8	4,73	5
10	4,49	6
12	4,52	9
14	4,73	8

Aufgrund der in Kapitel 4.4 gewonnenen Erkenntnisse über die Pyrolyse organofunktionalisierter Kieselsäuren bei 900 °C wurde eine signifikante Abnahme der spezifischen Oberfläche erwartet. Die in Tabelle 4.7 aufgeführten Werte zeigen jedoch, dass die Abnahme der spezifischen Oberfläche bei Pyrolyseprodukten mit hohen Kohlenstoffmassenanteilen geringer ausfällt als vermutet. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen belegen, dass die Kohlenstoffschicht das Verwachsen der Aggregate reduziert (Abbildung 4.11). Die dennoch festgestellte Abnahme der spezifischen Oberfläche resultiert anscheinend aus einem teilweisen Einbetten der Kieselsäurepartikel in eine Kohlenstoffmatrix.



**Abbildung 4.11:** REM-Aufnahme des Pyrolyseproduktes des ungewaschenen Ausgangsmaterials

Im Gegensatz hierzu wurden in den Proben mit geringeren Kohlenstoffmassenanteilen größere Strukturen mit glatten Oberflächen festgestellt. Demzufolge begünstigen hohe Kohlenstoffmassenanteile den Erhalt der ursprünglichen Morphologie bzw. hohe spezifische Oberflächen, indem das Verwachsen bzw. Zusammensintern der Kieselsäurepartikel behindert wird.

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass carbonisierte Kieselsäuren mit vergleichbar hohen Kohlenstoffmassenanteilen, wie sie aus organofunktionalisierten CSN-Partikeln erhalten werden, nach dem hier beschriebenen Verfahren synthetisiert werden können. Außerdem wurde festgestellt, dass mit zunehmendem Kohlenstoffmassenanteil auch die spezifische Oberfläche der carbonisierten Partikel weniger stark abnimmt. Hierbei darf jedoch nicht außer Acht gelassen werden, dass zu hohe Kohlenstoffmassenanteile zu einer vollständigen Maskierung der Kieselsäure

führen könnten. Dies ist nicht gewünscht, da im Falle einer Maskierung der Kieselsäure keine Eigenschaftskombinationen aus Kieselsäure und Ruß, sondern nur die Eigenschaften des Rußes zu erwarten sind.

#### **4.7 Untersuchung der Pyrolysebedingungen**

Die Eigenschaften der aus den Pyrolysen erhaltenen carbonisierten Kieselsäuren hängen nicht ausschließlich von der Art der Kohlenstoffquelle und deren Wechselwirkungen mit der Kieselsäureoberfläche ab. Sie sind ebenso eine Funktion der verwendeten Prozessparameter und der chemischen Eigenschaften der Kohlenstoffquelle.

In den folgenden Kapiteln wird der Einfluss der Aufheizrate, Pyrolysetemperatur und -dauer auf die Pyrolyseprodukte betrachtet, wenn neben der organofunktionalisierten Kieselsäure eine weitere nicht chemisch gebundene Kohlenstoffquelle vorliegt. Um eine gute Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurden sämtliche Pyrolysen mit demselben Ausgangsmaterial durchgeführt. Hierfür wurde mit Cetylalkohol funktionalisiertes Perkasil® KS 300-PD eingesetzt, bei welchem auf die Waschschritte während der Aufarbeitung verzichtet wurde. Aufgrund des nicht ausgewaschenen Cetylalkohols und Triethylammoniumchlorids hat das Ausgangsmaterial einen Gesamtkohlenstoffanteil von 35,7 % vor der Pyrolyse. Als Basisversuchsparameter wurden eine Aufheizrate von  $400 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ , eine Pyrolysetemperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Pyrolysedauer von 24 Stunden verwendet, da unter diesen Bedingungen das Maximum des Kohlenstoffmassenanteils vorliegt und somit mögliche Zusammenhänge zwischen diesem und dem jeweils betrachteten Prozessparameter am deutlichsten hervortreten sollten.

##### **4.7.1 Einfluss der Aufheizrate auf das Pyrolyseprodukt**

Vorige Arbeiten haben gezeigt, dass bei Pyrolyseprodukten, die aus organofunktionalisierten Kieselsäuren mit ausschließlich chemisorbierten organischem Material hergestellt wurden, die Aufheizrate des Ofens keinen erkennbaren Einfluss auf den Kohlenstoffmassenanteil des Produktes hat [19].

Die Verwendung von organofunktionalisierten Kieselsäuren als Ausgangsmaterial, anstelle von organofunktionalisierten CSN-Partikeln für die Synthese carbonisierter Kieselsäuren in einer Pyrolysereaktion, erfordert den Einsatz einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle. Im Folgenden soll untersucht werden, ob diese zusätzliche chemisch nicht gebundene Kohlenstoffquelle einen unmittelbaren Einfluss auf den Kohlenstoffmassenanteil des Pyrolyseproduktes hat.

Betrachtet wurden Aufheizraten im Bereich von  $100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  bis  $1200 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ . Die dabei ermittelten Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen der carbonisierten Kieselsäuren sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

**Tabelle 4.8:** Übersicht der ermittelten Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen der bei verschiedenen Aufheizraten hergestellten carbonisierten Kieselsäuren

Aufheizrate / $\text{K}\cdot\text{h}^{-1}$	$w(\text{C}) / \%$	spez. Oberfläche / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
100	22,38	73
200	22,20	60
400	21,45	73
600	20,37	78
800	19,48	70
1000	16,22	65
1200	18,77	59

Es ist ein Zusammenhang zwischen dem Kohlenstoffmassenanteil des Pyrolyseproduktes und der Aufheizrate erkennbar. Mit steigender Aufheizrate nimmt der auf der Kieselsäure verbleibende Kohlenstoffmassenanteil sichtbar ab. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass bei hohen Aufheizraten das physisorbierte organische Material sehr schnell in die Gasphase übergeht. Infolge der Volumenzunahme entsteht ein Druckgradient zwischen dem inneren und äußeren Bereich des Ofens, wodurch das in die Gasphase übergegangene organische Material aus dem Ofen gedrückt wird und dort auskondensiert. Dieses Material kann im weiteren Verlauf der Pyrolyse nicht mehr als Kohlenstoffquelle dienen und ist somit für den Aufbau einer Kohlenstoffschicht auf der Kieselsäure verloren.

Bei niedrigen Aufheizraten wird die Gasphase hingegen langsamer mit organischem Material gesättigt und der resultierende Druckgradient ist geringer. Die Pyrolyse setzt

bereits zwischen 400 °C und 600 °C ein und verläuft über radikalische Mechanismen. Dementsprechend haben bei niedrigen Temperaturen gebildete Radikale durch langsame Aufheizraten mehr Zeit für die Rekombination auf der Partikeloberfläche.

Diese Theorie ist konform mit der Beobachtung, dass bei Ausgangsmaterialien mit ausschließlich chemisorbierter Kohlenstoffquelle kein Zusammenhang zwischen Aufheizrate und Kohlenstoffmassenanteil besteht.

Weiterhin fällt bei der Betrachtung der Werte auf, dass bei einer Aufheizrate von  $1000 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  der Kohlenstoffmassenanteil in Relation zu den übrigen Werten zu niedrig ist. Dieser geringe Kohlenstoffmassenanteil lässt sich nicht erklären und begründet sich vermutlich in einem synthesebedingten Fehler oder einer fehlerhaften Messung.

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen schwanken und lassen keinen eindeutigen Trend erkennen. Die erhaltenen Werte liegen alle auf einem vergleichbaren Niveau.

Im Gegensatz zu vorigen Untersuchungen an organofunktionalisierten CSN-Partikeln konnte somit bei organofunktionalisierten Kieselsäuren in Kombination mit einer weiteren ungebundenen Kohlenstoffquelle ein direkter Zusammenhang zwischen Aufheizrate und Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte nachgewiesen werden.

#### **4.7.2 Einfluss der Temperatur auf das Pyrolyseprodukt**

Untersuchungen haben gezeigt, dass der Kohlenstoffmassenanteil carbonisierter Kieselsäuren in direktem Zusammenhang mit der gewählten Pyrolysetemperatur steht. Diese Untersuchungen wurden durchgeführt anhand organofunktionalisierter CSN-Partikel, bei denen die Kohlenstoffquelle vollständig chemisorbiert vorlag [19].

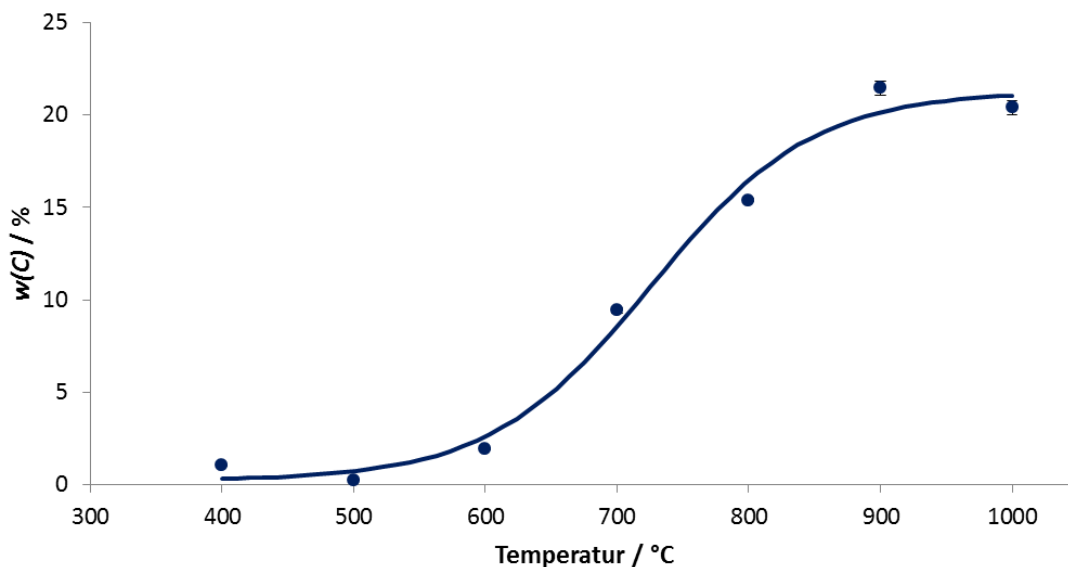
Im Folgenden wird der Einfluss der Pyrolysetemperatur beim Transfer auf ein Kieselsäuresystem betrachtet, das sowohl eine physisorbierte als auch chemisorbierte Kohlenstoffquelle beinhaltet.

Untersucht wurden Pyrolysetemperaturen im Bereich von 400 °C bis 1000 °C. Die dabei ermittelten Werte für die Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

**Tabelle 4.9:** Übersicht der ermittelten Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen der bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen hergestellten carbonisierten Kieselsäuren

Temperatur / °C	w(C) / %	spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
400	1,04	115
500	0,27	102
600	1,94	102
700	9,44	76
800	15,38	57
900	21,45	67
1000	20,40	41

Wie erwartet zeigen die Messwerte bei zunehmender Pyrolysetemperatur einen Anstieg des Kohlenstoffmassenanteils und eine Abnahme der spezifischen Oberfläche. Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffmassenanteil und Pyrolysetemperatur ist in Abbildung 4.12 graphisch dargestellt.



**Abbildung 4.12:** Einfluss der Pyrolysetemperatur auf den Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte

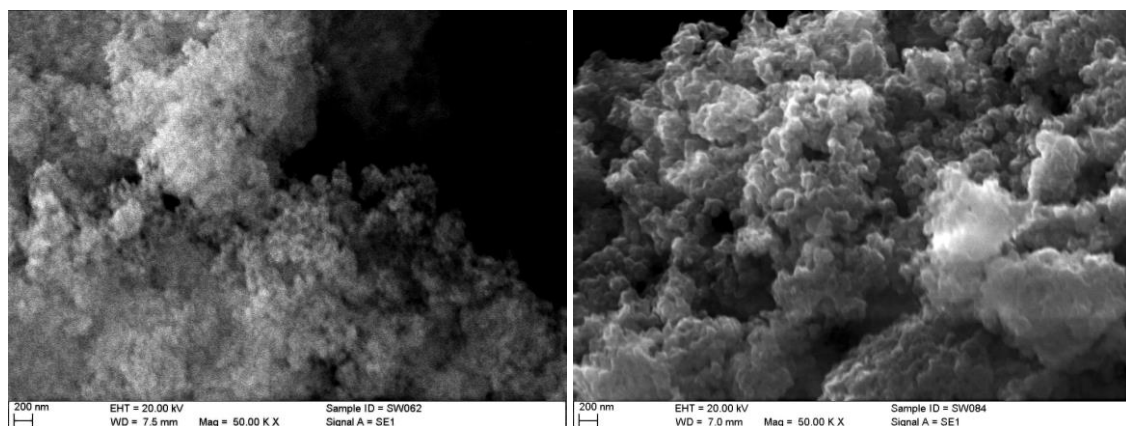
Wird die Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 400 °C und 600 °C durchgeführt, werden durch die zugeführte Energie zunächst die schwächsten Bindungen (C-C 330 kJ·mol<sup>-1</sup> und C-O 358 kJ·mol<sup>-1</sup>) in den organischen Molekülen gespalten. Dies hat einen Abbau des organischen Materials auf der Kieselsäureoberfläche zur Folge. In der Gasphase liegen vor allem leichtflüchtige niedermolekulare Verbindungen vor. Reaktionen wie



beispielsweise Dehydrierungen, Cyclisierungen usw. finden nur sekundär statt. Dementsprechend wird als Produkt eine carbonisierte Kieselsäure mit niedrigem Kohlenstoffmassenanteil und nur schwach ausgebildeter Kohlenstoffschicht erhalten. Bei hohen Temperaturen wird hingegen ausreichend Energie zugeführt, um auch andere Bindungen zu spalten. Hierbei erfolgt die thermische Zersetzung sowohl von organischen Verbindungen in der Gasphase unter Bildung reaktiver Radikale, als auch organischer Gruppen auf der Kieselsäuroberfläche. Infolge von Dehydrierungen, Radikalkombinationen und verschiedenster anderer Reaktionen findet bevorzugt der Aufbau einer rußähnlichen Schicht auf der Kieselsäuroberfläche statt.

Als gegenläufiger Prozess zur Zunahme des Kohlenstoffmassenanteils ist die Reduzierung der spezifischen Oberfläche mit steigender Temperatur zu beobachten. Die hierfür verantwortlichen Effekte sind das Verwachsen der Kieselsäurepartikel durch Kondensationsreaktionen bzw. das Auffüllen von Zwischenräumen in den Aggregaten durch die gebildete rußähnliche Matrix.

Die Morphologie der bei verschiedenen Temperaturen hergestellten carbonisierten Kieselsäuren wurde mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. In Abbildung 4.13 sind exemplarisch REM-Aufnahmen der bei 400 °C und 1000 °C carbonisierten Kieselsäuren gegenübergestellt.



**Abbildung 4.13:** REM-Aufnahmen der bei 400 °C (links) und 1000 °C (rechts) pyrolysierten organofunktionalisierten Kieselsäure

Die bei 400 °C pyrolysierte Probe weist eine der unbehandelten Kieselsäure ähnliche Morphologie auf. Zum Teil können in den Randbereichen des abgebildeten Aggregats Primärpartikel mit einem Durchmesser < 100 nm festgestellt werden.

Die bei 1000 °C hergestellte Probe zeigt hingegen signifikante Änderungen in der Morphologie. Die kleinsten Strukturen liegen zwischen 100 nm und 200 nm, wobei die kugelförmigen Partikel stark miteinander verwachsen sind.

Trotz des Verwachsens der Partikel ist zu beachten, dass dieser Prozess bei der carbonisierten Kieselsäure wesentlich geringer ausgeprägt ist, als beim unbehandelten KS 300 (siehe Kapitel 4.5). Demzufolge wirkt die Kohlenstoffbeschichtung dem Verwachsen der Aggregate entgegen, sofern ausreichend Kohlenstoff zur Verfügung steht.

Neben der Abhängigkeit des Kohlenstoffmassenanteils und der spezifischen Oberfläche von der Pyrolysetemperatur wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht, ob bei hohen Pyrolysetemperaturen eine zunehmende Graphitisierung der Kohlenstoffbeschichtung beobachtet werden kann. Hierbei konnte gezeigt werden, dass trotz hoher Temperaturen keine sichtbare Graphitisierung der Kohlenstoffbeschichtung eintritt. Alle synthetisierten Proben waren röntgenamorph.

#### **4.7.3 Einfluss der Pyrolysedauer auf das Pyrolyseprodukt**

Neben der Pyrolysetemperatur und der Aufheizrate kann auch die Pyrolysedauer einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften bzw. Zusammensetzung der carbonisierten Kieselsäure haben. Vorausgehende Untersuchungen bei Pyrolysedauern von 24 Stunden, 36 Stunden und 48 Stunden ließen darauf schließen, dass mit zunehmender Pyrolysedauer das Produkt homogener wird [19].

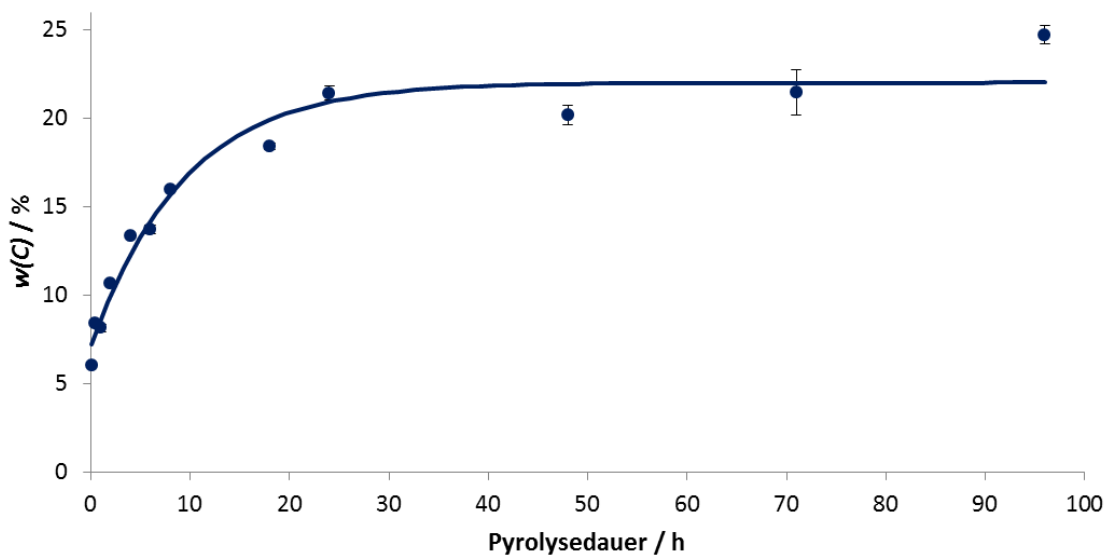
Im Folgenden sollen über einen weiten Bereich variierte Pyrolysezeiten und deren Einfluss auf das Pyrolyseprodukt betrachtet werden. Die Untersuchung deckte Pyrolysezeiten im Bereich von 5 Minuten bis 96 Stunden ab. Als Pyrolysebeginn ist hierbei das Erreichen der Endtemperatur definiert worden.

Die ermittelten Werte für die Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst.

**Tabelle 4.10:** Übersicht der ermittelten Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen der unterschiedlich lange pyrolysierten carbonisierten Kieselsäuren

Pyrolysedauer / h	w(C) / %	spez. Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
0,1	6,07	33
0,5	8,43	80
1	8,16	71
2	10,67	62
4	13,38	51
6	13,74	43
8	16,00	74
18	18,42	53
24	21,45	74
48	20,20	62
71	21,47	53
96	24,72	77

Die Messwerte zeigen, dass mit zunehmender Pyrolysedauer ein Anstieg des Kohlenstoffmassenanteils einhergeht. Der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffmassenanteil und Pyrolysetemperatur wird in Abbildung 4.14 graphisch veranschaulicht.



**Abbildung 4.14:** Einfluss der Pyrolysedauer auf den Kohlenstoffmassenanteil der Pyrolyseprodukte

Mit zunehmender Pyrolysedauer steigt der Kohlenstoffmassenanteil zunächst stark an bis er bei ca. 22 % seinen Maximalwert erreicht. Um diesen Maximalwert zu erhalten, muss für mindestens 24 Stunden pyrolysiert werden. Nach einer Pyrolysedauer von fünf Minuten beträgt der Kohlenstoffmassenanteil lediglich sechs Prozent. Dies entspricht ungefähr dem Kohlenstoffmassenanteil der vor der Pyrolyse auf der Partikeloberfläche chemisorbiert vorlag. Dies zeigt, dass die Reaktion des gasförmigen organischen Materials mit der Partikeloberfläche nur sehr langsam erfolgt und zunächst das chemisorbierte Funktionalisierungsreagenz für den Aufbau der Kohlenstoffschicht verwendet wird.

Die Ergebnisse der Physisorptionsmessungen variieren stark zwischen den einzelnen Versuchen und lassen keinen Zusammenhang erkennen. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in zwei gegenläufigen Effekten. Einerseits nimmt die spezifische Oberfläche bei carbonisierten Kieselsäuren mit steigendem Kohlenstoffmassenanteil zu, andererseits sollte bei kurzen Pyrolysezeiten und niedrigen Kohlenstoffmassenanteilen das Verwachsen der Kieselsäureaggregate weniger ausgeprägt sein. Die Kombination beider Effekte scheint in schwankenden spezifischen Oberflächen zu resultieren.

Weiterhin wurden die erhaltenen Pyrolyseprodukte röntgenographisch untersucht, wobei jedoch keine Graphitisierung der Kohlenstoffbeschichtung mit zunehmender Pyrolysedauer festgestellt werden konnte.

#### **4.8 Verwendung carbonisierter Kieselsäuren in Kautschukmischungen**

Die Ergebnisse der vorausgegangenen Kapitel zeigen, dass der Einsatz organofunktionalisierter Kieselsäuren als Edukt bei dem beschriebenen Pyrolyseverfahren gegenüber rein physisorbierten Kohlenstoffquellen von Vorteil ist. Außerdem kann durch die Ergänzung des organischen Materials der Organofunktionalisierung mit einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle ein zu pyrolysierten CSN-Partikeln vergleichbares Produkt erhalten werden.

Um das Potential carbonisierter Kieselsäuren als Verstärkerfüllstoff zu beurteilen, wurden Probemischungen angefertigt. Hierbei wurde die Rezeptur der Mischungen auf die Hauptkomponenten, den Kautschuk, Füllstoff und Vernetzer, beschränkt. Auf diese

Weise können Einflüsse durch Wechselwirkungen mit anderen Additiven ausgeschlossen werden.

Für die Probemischungen wurden vier carbonisierte Kieselsäuren in größerem Maßstab synthetisiert. Als Edukt wurde organofunktionalisiertes KS 300 sowohl mit als auch ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle verwendet. Dabei resultiert die zusätzliche Kohlenstoffquelle wiederum aus dem Verzicht der Waschschriffe und besteht somit aus Cetylalkohol und Triethylammoniumchlorid. Beide Edukte wurden jeweils bei 600 °C und 900 °C für 24 Stunden pyrolysiert. Die Aufheizrate betrug 400 K·h<sup>-1</sup>. Tabelle 4.11 gibt eine Übersicht der carbonisierten Kieselsäuren und deren Kohlenstoffmassenanteile und spezifischen Oberflächen.

**Tabelle 4.11:** Übersicht der für die Probemischungen synthetisierten carbonisierten Kieselsäuren

Edukt	Pyrolyse-temp. / °C	w(C) / %	spez. Oberfläche / m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	600	1,23	58
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	900	2,95	28
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/+C-Quelle	600	2,20	97
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/+C-Quelle	900	14,21	48

Als Referenzen wurden Mischungen mit unbehandeltem Perkasil® KS 300-PD, sowie mit Rußtypen unterschiedlicher Aktivität angefertigt. Aufgrund der verschiedenen Dichten von Kieselsäuren und Rußen wurde mit identischen Füllstoffvolumen gearbeitet. In Tabelle 4.12 sind die Rezepte der Referenzmischungen, in Tabelle 4.13 die Rezepte der Probemischungen mit den carbonisierten Kieselsäuren aufgeführt.

**Tabelle 4.12:** Rezepte der Referenzmischungen

Mischungsbezeichnung	KS300	N339	N550	N772	N990
Therban C 3446	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
Perkasil KS 300-PD	20 phr				
Corax N 339		18 phr			
Statex N 550			18 phr		
Furnex N 772				18 phr	
Thermax N 990					18 phr
Perkadox 14-40 MB GR	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr

**Tabelle 4.13:** Rezepte der Probemischungen mit carbonisierten Kieselsäuren

Mischungsbezeichnung	600°C	900°C	+C-Quelle/ 600°C	+C-Quelle/ 900°C
Therban C 3446	100 phr	100 phr	100 phr	100 phr
KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/600°C	20 phr			
KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/900°C		20 phr		
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/ +C-Quelle/600°C			20 phr	
KS300/SiCl <sub>4</sub> /C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/ +C-Quelle/900°C				20 phr
Perkadox 14-40 MB GR	5 phr	5 phr	5 phr	5 phr

Die Herstellung der Probemischungen wurde zweistufig in einem Innenmischer durchgeführt. Hierbei erfolgte die Verteilung des Füllstoffs im ersten *Batch* (50 rpm, 180 s). Nach dem Abkühlen der Rohmischungen wurden im zweiten *Batch* je 5 phr Peroxid aufgemischt (20 rpm, 100 s). Die Fertigmischungen wurden über Nacht gelagert und am darauffolgenden Tag für 10 Minuten bei 180 °C vulkanisiert.

Im Folgenden wird nur eine kurze Übersicht der Ergebnisse der gummitecnischen Untersuchungen gegeben. Eine ausführliche Zusammenstellung der Messwerte befindet sich im Anhang (Kapitel 6.4).

Die erhofften verbesserten Eigenschaften bzw. interessanten Eigenschaftskombinationen konnten bei den hier angefertigten Probemischungen nicht beobachtet werden. Die Betrachtung der physikalischen Daten zeigt, dass alle carbonisierten Kieselsäuren eine niedrigere Reißfestigkeit (11 MPa bis 19 MPa) aufweisen, als die untersuchten Rußtypen (21 MPa bis 27 MPa) und das unbehandelte KS 300 (32 MPa). Die Reißdehnung liegt im selben Bereich wie bei den Rußtypen und etwas niedriger als beim KS 300.

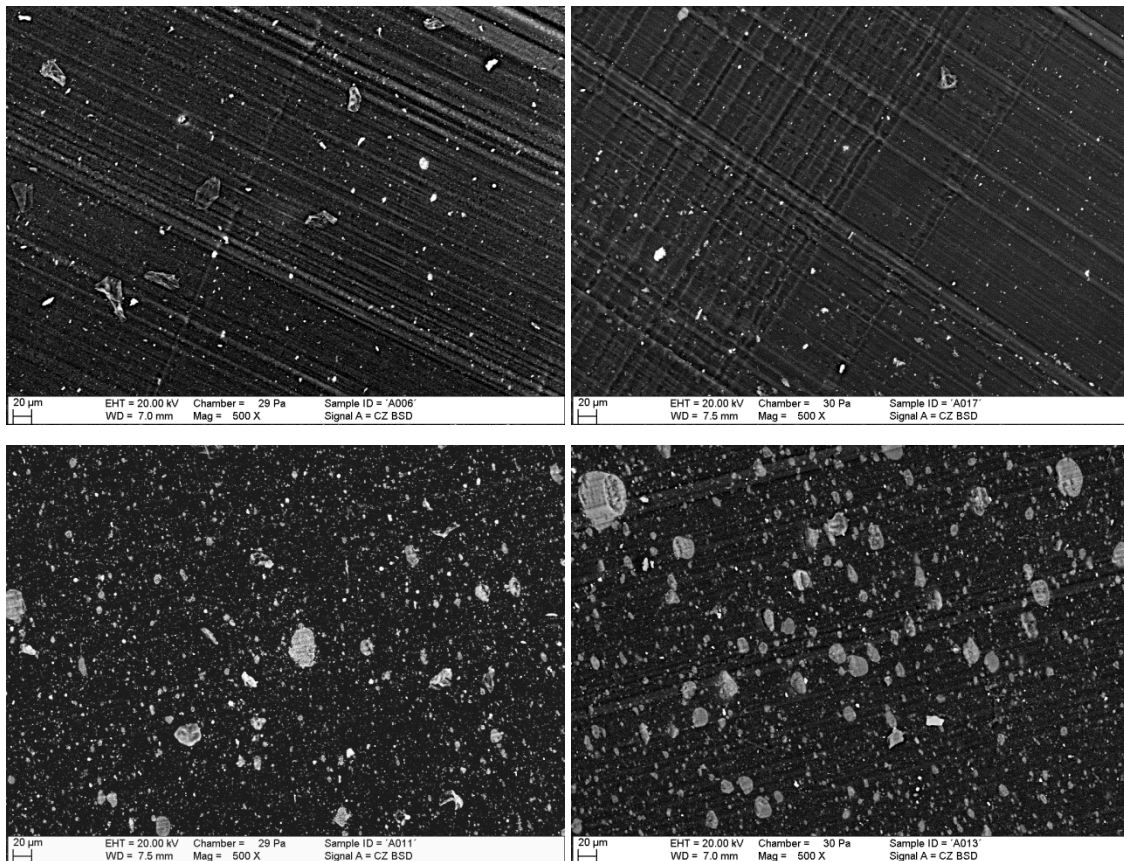
Die Härtemessungen nach Shore A ergaben tendenziell geringfügig höhere Werte für die carbonisierten Kieselsäuren (53 Sh A bis 58 Sh A). Die Härten der Rußmischungen liegen in einem Bereich von 51 Sh A bis 55 Sh A und die des KS 300 bei 53 Sh A.

Die Probemischungen der carbonisierten Kieselsäuren haben eine Rückprallelastizität von 48 %. Dies entspricht der Rückprallelastizität der Referenzmischungen des N 550 und N 772. Die Rückprallelastizität der Referenzmischung mit KS 300 beträgt hingegen 45 %.

Die für den Abrieb ermittelten Werte sind bei den Probemischungen mit den bei 900 °C hergestellten carbonisierten Kieselsäuren deutlich erhöht (99 mm<sup>3</sup> und 111 mm<sup>3</sup>), die Probemischungen mit den bei 600 °C pyrolysierten Proben haben hingegen einen Abrieb von 91 mm<sup>3</sup>. Dieser ist von der Größenordnung zwischen den Referenzmischungen des N 772 (77 mm<sup>3</sup>) und N 990 (97 mm<sup>3</sup>) einzuordnen und ist dem der Referenzmischung des KS 300 (88 mm<sup>3</sup>) ähnlich.

Somit muss letztendlich für die carbonisierten Kieselsäuren festgestellt werden, dass diese sich ähnlich wie Ruße geringer Aktivität verhalten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass auch schon bei geringen Kohlenstoffmassenanteilen eine geschlossene Kohlenstoffbeschichtung erreicht wird und damit eine vollständige Maskierung der Kieselsäure als Ruß eintritt. Des Weiteren begründet sich die Ähnlichkeit zu inaktiven Rußtypen in den niedrigen spezifischen Oberflächen der Pyrolyseprodukte und in der chemischen Beschaffenheit des Funktionalisierungsreagenz. Cetylalkohol weist neben dem Sauerstoffatom keine weiteren Heteroatome auf. Demzufolge sollten die auf der Kieselsäuroberfläche generierten Rußschichten nur wenige funktionelle Gruppen haben.

Ein anderes wesentliches Problem, das sich negativ auf die physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate auswirkt, ist die schlechte Verteilung der carbonisierten Kieselsäuren im Polymer. In Abbildung 4.15 wird dies anhand von REM-Aufnahmen der Vulkanisate veranschaulicht.



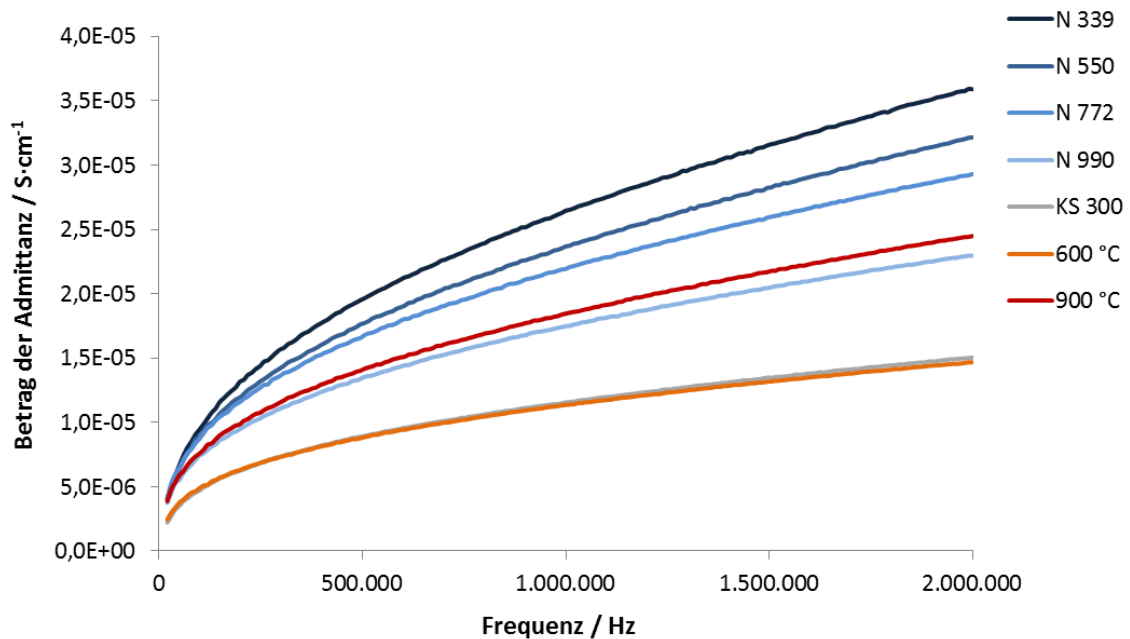
**Abbildung 4.15:** REM-Aufnahmen von Schnitten der Vulkanisate mit unbehandeltem KS 300 (oben links), N 339 (oben rechts) und der beiden bei 900 °C carbonisierten Kieselensäuren (unten links ohne bzw. unten rechts mit zusätzlicher Kohlenstoffquelle)

Aus den REM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Agglomerate der carbonisierten Kieselensäuren während des Mischprozesses nur unzureichend aufgebrochen werden. Die Referenzen zeigen hingegen eine normale Verteilung. Ursächlich für die schlechte Verteilung der carbonisierten Kieselensäuren ist die thermische Behandlung, infolgeder die Agglomerate miteinander verwachsen.

Die Umstellung des Verfahrens auf die Pyrolyse in einer Wirbelschicht könnte eine Möglichkeit bieten, das Verwachsen der Agglomerate zu unterbinden.

Neben den physikalischen Prüfungen wurde mittels dielektrischer Spektroskopie der Wechselspannungswiderstand der Vulkanisate gemessen und hieraus der Betrag der Admittanz berechnet. Abbildung 4.16 zeigt den Betrag der Admittanz der Referenzmischungen im Vergleich zu den Mischungen der carbonisierten Kieselensäuren, die ohne zusätzliche Kohlenstoffquelle hergestellt worden sind.





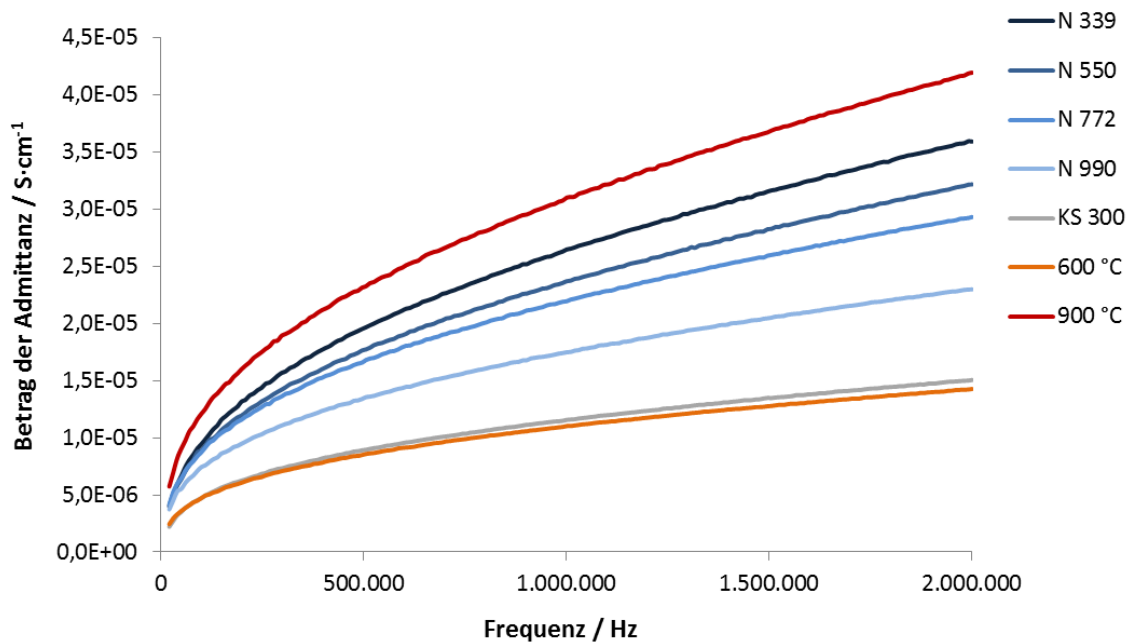
**Abbildung 4.16:** Vergleich des Betrages der Admittanz der bei 600 °C bzw. 900 °C ohne zusätzlicher Kohlenstoffquelle hergestellten carbonisierten Kieselsäuren und der Referenzmischungen

Abbildung 4.16 veranschaulicht, dass der Betrag der Admittanz erwartungsgemäß für unbehandeltes KS 300 am geringsten ist. Außerdem ist ein Anstieg der Admittanz von Rußen niedriger hin zu Rußen hoher Aktivität zu beobachten. Die bei 600 °C hergestellte carbonisierte Kieselsäure hat ein zum KS 300 identisches Wertenniveau. Demgegenüber zeigt die bei 900 °C carbonisierte Kieselsäure, dass bereits ein Kohlenstoffmassenanteil von nur 3 % genügt, um den Betrag der Admittanz auf das Niveau eines N990 zu steigern. Hieraus kann gefolgert werden, dass die generierte Kohlenstoffschicht eine ausreichende mechanische Stabilität aufweist und nicht während des Mischvorgangs von der Kieselsäureoberfläche abgetragen wurde. Hätte ein mechanischer Abbau der Kohlenstoffschicht stattgefunden, würde dies 0,6 phr Ruß in der Mischung entsprechen und es wäre keine Bildung eines Füllstoffnetzwerks möglich. Demzufolge muss der Kohlenstoff immobilisiert auf dem KS 300 und hierüber gleichmäßig im Polymer verteilt vorliegen.

Dass die bei 600 °C carbonisierte Kieselsäure mit einem Kohlenstoffmassenanteil von ca. 1 % keinen Anstieg der Admittanz gegenüber dem KS 300 aufweist, könnte zum einen an dem niedrigeren Kohlenstoffmassenanteil liegen, zum anderen ist aber auch

eine unvollständige Carbonisierung des organischen Materials infolge der niedrigeren Pyrolysetemperatur denkbar.

Noch deutlicher treten die beobachteten Effekte bei der Bestimmung des Betrages der Admittanz hervor, wenn neben der organofunktionalisierten Kieselsäure eine zusätzliche Kohlenstoffquelle verwendet wird (Abbildung 4.17).



**Abbildung 4.17:** Vergleich des Betrags der Admittanz der bei 600 °C bzw. 900 °C mit zusätzlicher Kohlenstoffquelle hergestellten carbonisierten Kieselsäuren und der Referenzmischungen

Die bei 900 °C carbonisierte Kieselsäure zeigt einen höheren Betrag der Admittanz als alle verwendeten Rußtypen, obwohl der Kohlenstoffmassenanteil lediglich 14 % beträgt. Demgegenüber verhält sich auch hier die bei 600 °C carbonisierte Kieselsäure analog zum KS 300.

Anhand der durchgeführten Probemischungen, der gummitchnischen und dielektrischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die hier betrachteten carbonisierten Kieselsäuren keine Vorteile als Füllstoff gegenüber handelsüblichen Rußen oder Kieselsäuren haben. Dennoch konnte nachgewiesen werden, dass die generierte Kohlenstoffschicht auf der Kieselsäure eine hohe mechanische Stabilität aufweist. Dies könnte bei einem Transfer der Synthese auf andere anorganische Partikel und Anwendungsziele durchaus vorteilhaft sein. Zudem muss die schlechte

Verteilung der hier eingesetzten carbonisierten Kieselsäuren berücksichtigt werden. Sollte es gelingen, das Verwachsen der Aggregate zu unterdrücken (z. B. durch die Pyrolyse in einer Wirbelschicht) und die Verteilung der carbonisierten Kieselsäure zu optimieren, ist eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate nicht auszuschließen.

#### 4.9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel, einen Hybridfüllstoff aus Kieselsäure und Ruß zu generieren, bei dem der Ruß auf der Kieselsäure fest gebunden vorliegt, wurde erreicht. Basierend auf vorausgegangenem Forschungsergebnissen wurde das Pyrolyseverfahren von organofunktionalisierten CSN-Partikeln auf organofunktionalisierte Kieselsäuren übertragen. Zunächst wurde der Einfluss der Organofunktionalisierung auf das Pyrolyseprodukt betrachtet. Hierbei konnte gezeigt werden, dass durch die Organofunktionalisierung die Kohlenstoffquelle während der Pyrolyse homogener verteilt und aufgrund der höheren Bindungsenergie länger auf der Kieselsäuroberfläche lokalisiert ist bzw. nur langsam organische Fragmente abgespalten werden. Dementsprechend weisen die mit organofunktionalisierten Kieselsäuren hergestellten Pyrolyseprodukte gegenüber denen aus Kieselsäuren mit physisorbiertem Funktionalisierungsreagenz sowohl höhere Kohlenstoffmassenanteile, als auch höhere spezifische Oberflächen auf. Folglich ist die Verwendung organofunktionalisierter Kieselsäuren als Ausgangsmaterial für die Herstellung carbonisierter Kieselsäuren von Vorteil.

Zur Einstellung vergleichbarer Kohlenstoffmassenanteile zu den von CSN-Partikeln ausgehenden Pyrolyseprodukten, wurde bei der Pyrolyse von organofunktionalisierten Kieselsäuren eine zusätzliche chemisch nicht gebundene Kohlenstoffquelle eingesetzt. Hierdurch werden carbonisierte Kieselsäuren mit erhöhtem Kohlenstoffmassenanteil und größerer spezifischer Oberfläche erhalten.

Die Betrachtung der Prozessparameter bei der Pyrolyse ergab, dass Pyrolysetemperaturen oberhalb 800 °C und Pyrolysezeiten von mindestens 24 Stunden die höchsten Kohlenstoffmassenanteile liefern. Eine ebenfalls positive Wirkung auf den Kohlenstoffmassenanteil haben Aufheizraten kleiner  $400 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ . Demgegenüber begünstigen niedrige Pyrolysetemperaturen hohe spezifische Oberflächen.

Die angefertigten Probemischungen und daran durchgeführten gummitecnischen Untersuchungen haben aufgezeigt, dass carbonisierte Kieselsäuren in dieser Form keinen Vorteil gegenüber handelsüblichen Rußen oder Kieselsäuren aufweisen. Hierbei ist jedoch die bisher schlechte Verteilung der carbonisierten Kieselsäuren im Polymer zu berücksichtigen. Sollte es gelingen das Verwachsen der Aggregate zu reduzieren und die Verteilung der carbonisierten Kieselsäure zu optimieren, ist eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate nicht auszuschließen.

Des Weiteren konnte anhand von dielektrischen Messungen an den Vulkanisaten nachgewiesen werden, dass die generierte Kohlenstoffschicht fest auf der Kieselsäureoberfläche verankert ist und nicht während des Mischprozesses abgetragen wird.

Trotz des scheinbar geringen Potentials der carbonisierten Kieselsäuren für die Elastomertechnik ist das der Synthese zugrunde liegende Prinzip auf andere anorganische Partikel übertragbar und könnte einen Weg zu neuen interessanten Materialien eröffnen. Theoretisch ist die Kombination von Organofunktionalisierung und Pyrolyse auf alle oxidischen Festkörper anwendbar. Nach diesem Verfahren könnten so beispielsweise oxidationsempfindliche Substanzen wie Eisen- oder Cobaltnanopartikel passiviert werden, leitfähige Beschichtungen für Aktivmaterialien (z. B. Lithiumeisenphosphat) oder magnetisch abscheidbare Katalysatorträger hergestellt werden. Aber auch carbonisierte Kieselsäuren können nicht nur als Füllstoff verwendet werden. Sie werden bereits als stationäre Phase in der Chromatographie, speziell als *reversed Phase* Kieselgele eingesetzt, da bei ihnen durch die Carbonisierung eine Umkehr der Polarität stattfindet.

## 5 Zusammenfassung

An dieser Stelle soll ein kurzes Fazit über die erzielten Ergebnisse gegeben werden. Ausführliche Zusammenfassungen und Ausblicke finden sich am Ende der jeweiligen Kapitel.

Diese Arbeit hatte die Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Hybridfüllstoffe für die Elastomertechnik zum Ziel. Ausgehend von kommerziell verfügbaren Kieselsäuren wurde anhand zweier voneinander unabhängiger Ansätze versucht, die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff durch eine Modifizierung der Füllstoffoberfläche zu verbessern.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurde die Einführung kovalent aufgepfropfter Peroxidgruppen auf Kieselsäuroberflächen untersucht. Auf diese Weise sollten Verstärkungsfüllstoffe bereitgestellt werden, die in einer Vielzahl von Polymeren einsetzbar und zudem nicht auf zusätzliche Vernetzungschemikalien angewiesen sind. Es konnte gezeigt werden, dass eine direkte Anbindung von Hydroperoxiden unter Bildung siliciumorganischer Peroxide ungeeignet ist, da die neu gebildete Bindung eine zu große Hydrolyseempfindlichkeit aufweist. Aus diesem Grund wurde die Peroxidfunktionalität im Folgenden mit Hilfe von Organosilanen auf der Füllstoffoberfläche immobilisiert. Neben der ersten hydrolyseempfindlichen Variante wurden so vier weitere Varianten zur Einführung von Peroxidgruppen entwickelt. Bei allen Varianten konnten Peroxidgruppen auf der Kieselsäuroberfläche nachgewiesen werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die immobilisierten Peroxidgruppen Zersetzungstemperaturen in dem für die Vernetzung von Kautschuken typischen Bereich haben. Weiterhin weisen die peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren die geforderte gute Lagerstabilität auf.

Mit zwei Varianten wurden Probemischungen angefertigt und gummitechnische Untersuchungen durchgeführt. Die dabei ermittelten physikalischen Kennwerte belegen, dass die Funktionalisierung der Kieselsäuren mit Peroxidgruppen zu einer deutlich verbesserten Anbindung zwischen Polymer und Füllstoff führen. Insbesondere unter Berücksichtigung der vergleichsweise niedrigen Dichte peroxidischer Gruppen zeigen peroxidfunktionalisierte Kieselsäuren großes Potential für zukünftige

Anwendungen. Hierbei kann eine Anwendung in Thermoplasten oder thermoplastischen Elastomeren ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Carbonisierung organofunktionalisierter Kieselsäuren untersucht. Hierbei war das Ziel die Synthese eines Hybridfüllstoffs aus Kieselsäure und Ruß. Die Kombination der beiden Füllstoffklassen sollte in Form von Kern-Mantel-Partikeln erfolgen, deren Kern von der Kieselsäure und die Ummantelung vom Ruß gebildet werden.

Es ist gelungen, das in vorausgegangenen Arbeiten entwickelte Verfahren der Carbonisierung organofunktionalisierter CSN-Partikel auf organofunktionalisierte Kieselsäuren zu übertragen. Hierbei konnte der niedrigere Belegungsgrad organofunktionalisierter Kieselsäuren durch die Verwendung einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle kompensiert werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass der Einsatz organofunktionalisierter Kieselsäuren zu Pyrolyseprodukten mit hohen Kohlenstoffmassenanteilen und großen spezifischen Oberflächen führt. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass die Kohlenstoffbeschichtung fest auf der Kieselsäuroberfläche verankert ist.

Angefertigte Probemischungen und die daran durchgeführten gummitecnischen Untersuchungen haben gezeigt, dass carbonisierte Kieselsäuren in dieser Form noch keinen Vorteil gegenüber handelsüblichen Kieselsäuren oder Rußen bringen. Hierbei ist das Hauptproblem die schlechte Verteilung im Polymer. Sollte es gelingen, das Verwachsen der Aggregate zu reduzieren und die Verteilung der carbonisierten Kieselsäure zu optimieren, ist eine Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Vulkanisate nicht auszuschließen.

## 6 Anhang

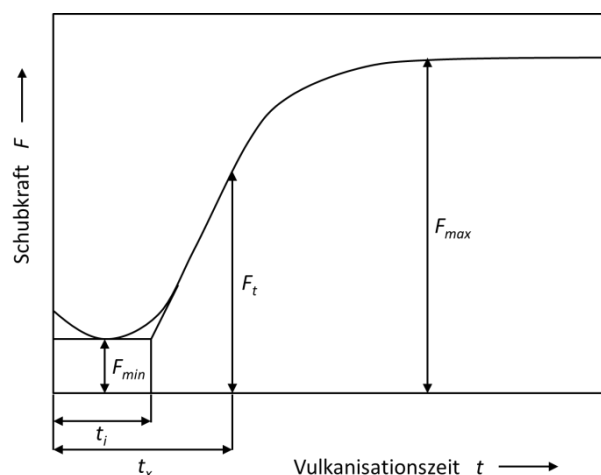
### 6.1 Analytische Methoden und Messgeräte

#### 6.1.1 Materialprüfungen an Elastomerwerkstoffen

##### Vulkameterprüfung nach DIN 53529 [123]

Der Verlauf der Vulkanisation von vernetzbaren Kautschukmischungen wird mittels einer Vulkameterprüfung als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur bestimmt. Die Messung basiert auf der Proportionalität der Vernetzungsdichte und dem Schubmodul bei geringen Verformungen.

Für die Prüfung wird ein ausgestanzter zylindrischer Probenkörper in eine definiert vorgeheizte Probenkammer gegeben, welche aus einer oberen und einer unteren Kammerhälfte besteht. Durch Schließen der Probenkammer wird der Probenkörper unter Druck gesetzt und über die untere Kammerhälfte eine Torsionsschwingung mit konstanter Amplitude angelegt. Der Verlauf der Vernetzung lässt sich hierbei über die Zunahme der Viskosität beobachten. Durch die Viskositätszunahme wird eine immer größere Kraft für die oszillierende Bewegung benötigt, welche über das Drehmoment in der Vulkameterkurve (Reaktionsisotherme) dargestellt wird. Abbildung 6.1 zeigt den typischen Verlauf einer Vulkameterkurve.



**Abbildung 6.1:** Typische Vulkameterkurve einer vernetzbaren Kautschukmischung [123]

Aus der Vulkameterkurve lassen sich verschiedene Kennwerte ermitteln. Das Minimal-Drehmoment ( $F_{min}$ ), das Maximal-Drehmoment ( $F_{max}$ ), das Drehmoment zur Zeit  $t$  ( $F_t$ )

und die Anvulkanisationszeit (engl. „*Scorchtime*“,  $t_i$ ). Die Differenz  $F_{max}-F_{min}$  ist hierbei ein Maß für die Vernetzungsdichte. Des Weiteren werden die Werte für eine 10 prozentige ( $t_{10}$ ) bzw. eine 90 prozentige Vernetzung ( $t_{90}$ ) ermittelt.

Anhand der erhaltenen Daten sind Aussagen zur Eignung des jeweiligen Vernetzungssystems als auch über die Vernetzungszeit und Temperatur möglich.

### **Härteprüfung nach DIN 53505 [124]**

Die Härte eines Elastomers ist definiert als der Widerstand gegen das Eindringen eines Kegelstumpfes (Shore A) bzw. eines abgerundeten Kegels (Shore D) bei einer definierten Federkraft (12,5 N). Die Härteprüfung nach Shore A kommt in Bereichen von 10 Sh A bis 90 Sh A zum Tragen. Härtere Probekörper werden nach Shore D gemessen.

Für die Bestimmung der Härte wird ein Probekörper mit einem Durchmesser der Prüffläche von  $\geq 35$  mm und einer Dicke von  $\geq 6$  mm benötigt. Die Prüffläche wird vor der Messung dünn mit Talkum bestäubt. Die Messung darf frühestens 16 Stunden nach der Vulkanisation erfolgen und der Probekörper sollte mindestens 30 Minuten auf die Prüftemperatur (23 °C) temperiert worden sein. Der Probekörper wird an mindestens drei verschiedenen Stellen vermessen und die Werte gemittelt.

### **Zugversuch nach DIN 53504 [125]**

Anhand von Zugversuchen werden die mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten bestimmt. Es werden Werte für die Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerte erhalten.

Die Reißfestigkeit  $\sigma_R$  ist der Quotient aus der beim Reißen des Normstabes gemessenen Kraft  $F_R$  und des Anfangsquerschnitts  $A_0$ :

$$\sigma_R = \frac{F_R}{A_0} \quad (6.1)$$

Die Zugfestigkeit  $\sigma_{max}$  ist der Quotient aus der Höchstkraft  $F_{max}$  und des Anfangsquerschnitts  $A_0$ :



$$\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{A_0} \quad (6.2)$$

Die Reißdehnung  $\varepsilon_R$  ist der Quotient aus der beim Reißen gemessenen Längenänderung  $L_R - L_0$  und der Anfangslänge  $L_0$ . Angegeben wird sie in Prozent.

$$\varepsilon_R = \frac{L_R - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (6.3)$$

Die Spannungswerte  $\sigma_i$  werden aus dem Quotienten der Kraft bei zugehöriger Dehnung  $F_i$  und dem Anfangsquerschnitt  $A_0$  berechnet:

$$\sigma_i = \frac{F_i}{A_0} \quad (6.4)$$

Für die Messung wird aus einer 2 mm dicken Gummipatte ein S2-Normstab ausgestanzt, von welchem im Anschluss die exakte Dicke des Steges ermittelt wird. Der S2-Normstab wird in die Zugprüfmaschine eingespannt und bis zum Zerreißen mit einer konstanten Geschwindigkeit (200 mm/min) auseinander gezogen. Hierbei wird eine Spannungs-Dehnungskurve aufgezeichnet. Je Mischung werden mindestens drei Stäbe gerissen und die daraus erhaltenen Werte gemittelt.

### **Rückprallelastizität nach DIN 53512 [126]**

Die Bestimmung der Rückprallelastizität  $R$  ist eine einfache Methode um Informationen über das dynamische Verhalten eines Elastomers zu gewinnen. Sie wird definiert als Verhältnis von wiedergewonnener Energie zu aufgewendeter Energie. Bei einer Stoßbeanspruchung durch ein Pendel mit Indentor entspricht die Fallhöhe des Pendels  $h_0$  der aufgewendeten Energie und die Rückprallhöhe des Pendels  $h_R$  der zurückgewonnenen Energie. Die nicht zurückgewonnene Energie wird in Form von Wärme im Material dissipiert. Die Rückprallelastizität wird in Prozent angegeben.

$$R = \frac{h_0}{h_R} \cdot 100 \quad (6.5)$$

Für die Prüfung wird ein Probenkörper mit einer Mindestdicke von 6 mm am Amboss befestigt. Um eine Verfälschung der Ergebnisse durch Klebeeffekte zu vermeiden, wird der Probekörper mit Talkum bestäubt. Die ersten drei Schläge des Pendels auf den Probenkörper dienen der Konditionierung der Probe. Aus den Rückprallhöhen der folgenden drei Schläge wird die Rückprallelastizität bestimmt.

#### **Abrieb nach DIN ISO 4649 [127]**

Als Abrieb ist der Volumenverlust eines Probekörpers definiert, der mit einer bestimmten Anpresskraft einen bestimmten Weg auf einer abrasiven Oberfläche mit festgelegter Angriffsschärfe bewegt wird. Auf diese Weise werden Informationen über das Verschleißverhalten eines Elastomers erhalten.

Für die Bestimmung des Abriebs wird ein Probekörper von 16 mm Durchmesser und einer Mindestdicke von 6 mm benötigt. Der Probekörper wird in einem Halter fixiert, mit einer konstanten senkrecht wirkenden Kraft von 10 N auf den Prüfschmirgelbogen gepresst und über einen definierten Reibweg geführt.

Der Abrieb  $A$  berechnet sich aus dem Masseverlust  $\Delta m$ , der Dichte  $\rho$ , der Sollangriffsschärfe  $S_0$  und der Angriffsschärfe  $S$ :

$$A = \frac{\Delta m \cdot S_0}{\rho \cdot S} \quad (6.6)$$

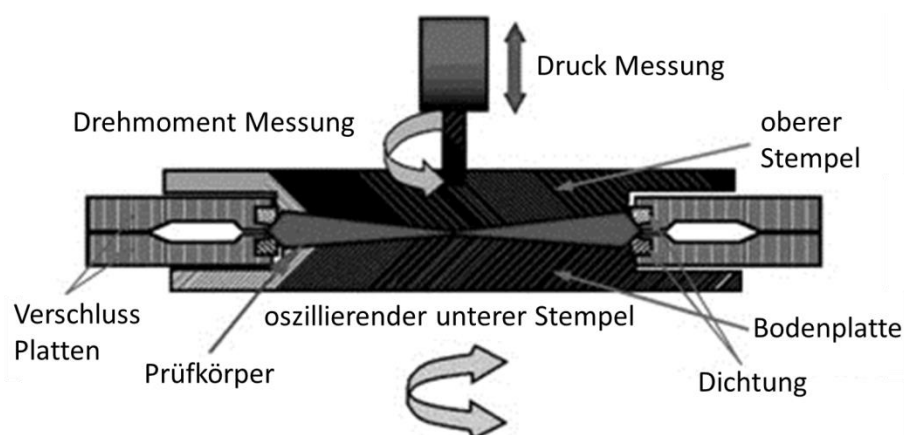
#### **Dispergrader nach ISO 11345 [128]**

Die Untersuchung der Füllstoffverteilung hat einen sehr hohen Stellenwert, da sie einen großen Einfluss auf verschiedene physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel der Zugfestigkeit und dem Abrieb hat und ein Maß für die Qualität des Werkstoffs ist. Der *Dispergrader* bietet die Möglichkeit einer schnellen, einfachen und direkten Bestimmung der Füllstoffverteilung. Hierbei können sowohl Rohmischungen als auch Vulkanisate untersucht werden.

Für die Messung wird die Probe mit einer Rasierklinge geschnitten, um eine frische Oberfläche zu erhalten. Die Probe wird im Dispergrader so platziert, dass die Lichtquelle im  $30^\circ$  Winkel auf die Probenoberfläche strahlt und sich der Sensor senkrecht zur Probenoberfläche befindet. Glatte Probenoberflächen mit einer guten Füllstoffverteilung erscheinen als schwarze Bereiche. Agglomerate hingegen reflektieren einen Teil des eingestrahlichten Lichts und werden als weiße/graue Bereiche detektiert. Je nach verwendeter Methode wird bei 30 x bzw. 100 x Vergrößerung gearbeitet. Es werden sowohl die Größe als auch der Anteil der nicht dispergierten Agglomerate ermittelt. Durch den Vergleich mit einer Standard Dispersionsskala von 1 bis 10 wird die Probe klassifiziert. Hierbei stehen niedrige Werte für eine schlechte bzw. hohe Werte für eine sehr gute Verteilung. Im Idealfall sollte der ermittelte Wert  $\geq 7$  sein.

### 6.1.2 Dynamisch-mechanischer Rheometertester (DMRT) [129, 130, 131]

Die Analyse der viskoelastischen Eigenschaften von Rohmischungen und Vulkanisaten erfolgt in dieser Arbeit mit Hilfe eines *Rubber Process Analyzers* (RPA 2000) der Fa. Alpha Technologies. Hierbei handelt es sich um einen dynamisch-mechanischen Rheometertester (DMRT) mit einer speziell auf Gummiprüfungen optimierten Bauform. Abbildung 6.2 zeigt den schematischen Aufbau der Prüfkammer des RPA.



**Abbildung 6.2:** Schematische Darstellung der Prüfkammer des RPA 2000 [129]

Die beheizbare Prüfkammer hat eine bikonische Form, welche eine besonders homogene Scherung des Prüfkörpers gewährleistet. Die Prüfkammer wird mit einem definierten Druck geschlossen, wobei das Volumen des Probekörpers durch äußere Verschlussplatten auf ein Volumen von 4,5 mL begrenzt wird. Für die Messung wird über den oszillierenden Stempel, der die untere Kammerhälfte bildet, ein Drehmoment erzeugt. Dieses wird durch den Probekörper auf die obere Kammerhälfte übertragen und dort durch einen Drehmomentwandler aufgezeichnet.

Variable Parameter bei diesen Untersuchungen sind die Temperatur der Probenkammer, die Oszillationsfrequenz und -amplitude des unteren Stempel sowie die Zeit der Messungen.

Das Messprinzip des RPA beruht auf der mittels Oszillation der unteren Kammerhälfte erzeugten zeitabhängigen Scherung, die eine definierte Auslenkung des Probekörpers verursacht. Für die Scherung  $\gamma$  gilt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6.7)$$

Hierbei ist  $\gamma_0$  die maximale Scheramplitude,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $t$  die Zeit. Aufgrund der Oszillation zeigt die Schergeschwindigkeit eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$  zur Scherung.

Rein elastisches Verhalten eines Prüfkörpers führt zu einer Scherspannung  $\tau$ , die phasengleich mit der Scherung  $\gamma$  verläuft.

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (6.8)$$

$\tau_0$  ist dabei die maximale Scherspannung.

Demgegenüber führt rein viskoses Verhalten des Prüfkörpers zu einer Phasendifferenz der Scherspannung von  $90^\circ$ .

$$\tau(t) = \eta \cdot \omega \cdot \gamma \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (6.9)$$

Hierbei ist  $\eta$  die Scherviskosität.

Da das Verhalten viskoelastischer Körper aus einem ideal elastischen Anteil und einem rein viskosen Anteil zusammengesetzt ist, resultiert die Scherspannung  $\tau$  mit einer Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen 0 und 90 ° aus der Summe der beiden Anteile.

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) + \eta \cdot \omega \cdot \gamma \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (6.10)$$

Die bei RPA Untersuchungen unmittelbar ermittelte Größe ist der komplexe Modul  $G^*$ , welcher aus einem Realteil ( $G'$ , dem Speichermodul) und einem Imaginärteil ( $G''$ , dem Verlustmodul) zusammengesetzt ist.

$$G^* = G' + iG'' \quad (6.11)$$

Speicher- und Verlustmodul können aus dem komplexen Modul berechnet werden. Der Speichermodul gibt den Anteil der elastisch gespeicherten Energie, der Verlustmodul den als Wärme im Material dissipierten Energiebetrag an. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul ist der  $\tan\delta$ .

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (6.12)$$

In Abhängigkeit von der Dehnung gibt es mehrere Einflussfaktoren auf den Speichermodul. Hiervon soll in dieser Arbeit vor allem die Anbindung des Polymers auf dem Füllstoff durch einen Modulanstieg bei hohen Dehnungen nachgewiesen werden.

### 6.1.3 Bound-Rubber-Bestimmung

Üblicherweise werden *Bound-Rubber*-Bestimmungen an unvulkanisierten Rohmischungen durchgeführt. Für die in dieser Arbeit hergestellten peroxid-funktionalisierten Kieselsäuren wurde die Bestimmung insofern modifiziert, dass die funktionalisierte Kieselsäure zunächst auf einer Walze in das Polymer ohne Vernetzer eingearbeitet und unmittelbar danach für 20 Minuten bei 180 °C geheizt wird.

Hierdurch kann die peroxidfunktionalisierte Kieselsäure mit dem Polymer reagieren, ohne dass die Mischung vernetzt und nicht mehr extrahierbar ist.

Um den *Bound-Rubber* zu ermitteln, wird von den Mischungen je 1,5 g Material kleingeschnitten (Würfel mit ca. 2 mm Kantenlänge), Cyclohexan zugegeben und für 16 Stunden im Ultraschallbad am Rückfluss unter Argonschutzgasatmosphäre erhitzt. Die erhaltene Suspension wird zentrifugiert (10000 rpm, 30 Minuten), nochmals in Cyclohexan aufgenommen und erneut zentrifugiert. Der extrahierte Füllstoff wird über Nacht im Trockenschrank bei 85 °C getrocknet. Anschließend wird mittels TGA untersucht, wie viel nicht extrahierbares Polymer auf dem Füllstoff vorliegt.

#### **6.1.4 Kohlenstoff-, Schwefelanalyse [132, 133]**

Mittels Elementaranalyse können der Kohlenstoff- und Schwefelanteil von Proben ermittelt werden. Bei oberflächenmodifizierten anorganischen Partikeln lässt sich hierüber die Menge des organischen Materials bestimmen, das auf der Oberfläche immobilisiert wurde.

Für die Messung wird in einem Widerstandsofen im Sauerstoffstrom eine definierte Probenmasse bei 1350 °C oxidiert und der vorhandene Kohlenstoff und Schwefel quantitativ in Kohlenstoffdioxid bzw. Schwefeldioxid überführt. Die entstehenden Verbrennungsgase werden aufbereitet und zum zuvor kalibrierten Detektor geleitet. Die Quantifizierung erfolgt dort infrarotspektroskopisch anhand der charakteristischen Absorptionsbanden der Dioxide. Über die eingewogene Probenmasse wird der Massenanteil berechnet.

#### **6.1.5 Thermogravimetrie (TGA) [134, 135]**

Durch thermogravimetrische Analysen können Massenänderungen einer Probe in Abhängigkeit von Temperatur, Zeit und Atmosphäre unter Verwendung eines definierten Temperaturprogramms bestimmt werden. Die auftretenden Massenänderungen der Probe können durch physikalische Effekte (z. B. Sublimieren, Verdampfen) oder durch chemische Reaktionen der Probe (z. B. Zersetzung in flüchtige Bestandteile, Reduktion, Oxidation) hervorgerufen werden.

Die Thermogravimetrie ist somit ein nützliches Werkzeug in Bezug auf die Analyse oberflächenmodifizierter anorganischer Partikel. Mit ihrer Hilfe lassen sich beispielsweise flüchtige Bestandteile, welche lediglich adsorbiert auf der Oberfläche modifizierter Partikel vorliegen, von chemisorbierten Molekülen differenzieren. Auch die Beständigkeit der Anbindung verschiedener organischer Moleküle auf der Oberfläche können miteinander verglichen werden.

#### **6.1.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) [134, 135]**

Die dynamische Differenzkalorimetrie ist ein thermisches Analyseverfahren, das häufig simultan mit der thermogravimetrischen Analyse verwendet wird. Das Messprinzip der DSC beruht darauf, dass eine Probe und eine Referenz (ein leerer Tiegel oder eine inerte Substanz) einem definierten Temperaturprogramm unterzogen werden. Hierbei werden Thermoelemente, die in direktem Kontakt zu den Tiegeln stehen, so gegeneinander geschaltet, dass ihre Spannungs- und somit auch ihre Temperaturdifferenz gemessen werden kann. Findet nun eine Änderung der Wärmekapazität oder eine endo- oder exotherme Reaktion der Probe statt, ändert sich auch deren Wärmeaufnahme. Durch Auftragung des Wärmestroms gegen die Ofentemperatur oder der Zeit kann diese Änderung in einem Thermogramm als Peak dargestellt werden. Durch Integration der Peakfläche ist neben der qualitativen auch eine quantitative Auswertung möglich. Mit der DSC können chemische (z. B. Zersetzung, Verbrennung, Vernetzung, ...) und physikalische Reaktionen (z. B. Schmelzen, Verdampfen, ...) nachgewiesen werden, sofern diese mit einer Wärmetönung verbunden sind.

#### **6.1.7 Thermodesorption (TDS) [136]**

Die Thermodesorption ist ein spezielles Verfahren der Probenzuführung für GC/MS-Systeme. Sie ist geeignet für die Analyse organischer Verbindungen in Gasen und Feststoffen. Während die thermische Extraktion aus Feststoffen ohne vorausgehende Probenpräparation möglich ist, muss bei gasförmigen Proben der Analyt zunächst an einem Adsorbens angereichert werden. Für die Freisetzung des Analyten wird die Probe im Thermodesorber bei genau definierter Temperatur und

Dauer aufgeheizt. Vor der Einspeisung der thermodesorbierten Verbindungen in das GC/MS-System, werden diese zunächst in einer nachgeschalteten Kühlfalle cryofokussiert. Von hier aus erfolgt dann die Probenaufgabe konzentriert oder gesplittet in das GC/MS-System. Dort werden die desorbierten Verbindungen mit Hilfe eines Trägergases, zum Beispiel Stickstoff oder Helium, über die Säule der GC geleitet. Dabei findet eine Auftrennung des Stoffgemischs in die einzelnen Komponenten statt, welche anschließend im Massenspektrometer analysiert werden. Die Auswertung der aufgenommenen Massenspektren erfolgt durch den Vergleich mit Massenspektren aus einer Datenbank.

In dieser Arbeit wird die Thermodesorption für die Analyse von Zerfallsprodukten der peroxidfunktionalisierten Kieselsäuren genutzt. Hierdurch werden konkrete Aussagen zum thermischen Verhalten und der freigesetzten Zerfallsprodukte ermöglicht.

#### **6.1.8 BET-Methode [137, 138]**

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt mit Hilfe der BET-Methode. Sie ist benannt nach ihren Entwicklern STEPHEN BRUNAUER, PAUL HUGH EMMETT und EDWARD TELLER. Das Messprinzip dieser Methode beruht darauf, dass ein Feststoff, der auf eine konstante Temperatur abgekühlt ist, und zu dem eine definierte Menge eines bestimmten Gases (z. B. Stickstoff, Argon) in den Probenraum gegeben wird, dieses zu einem gewissen Teil an seiner Oberfläche adsorbiert. Wie viel des Adsorptivs adsorbiert wird ist abhängig vom Druck und der Temperatur. Die Messung bei variablem Druck und konstanter Temperatur (77 K bei Verwendung von flüssigem Stickstoff) liefert eine Adsorptionsisotherme. Unter bestimmten Bedingungen ist die adsorbierte Menge Gas dem Druck proportional und es wird eine lineare Adsorptionsisotherme erhalten. Für welche die BET-Gleichung gültig ist. Sind der Flächenbedarf eines Adsorptivmoleküls und die Menge des Adsorbens bekannt, kann mit der BET-Gleichung die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden.

#### **6.1.9 Iodometrische Bestimmung des Peroxidgehalts [139]**

Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Peroxidgruppen ist die iodometrische Titration. Sie ist sowohl auf Flüssigkeiten als auch auf Feststoffe



anwendbar. Das Prinzip dieser Analysenmethode beruht auf der Oxidation von Iodid-Ionen zu Iod durch Peroxide (Gleichung 6.13). Das gebildete Iod kann anschließend mit einer Natriumthiosulfat-Maßlösung titriert werden (Gleichung 6.14). Die Bestimmung muss unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden, da die Iodid-Ionen mit Luftsauerstoff unter Lichteinstrahlung zu Iod oxidiert werden können.



Als erstes wird die Stärkelösung angesetzt und dest. Wasser unter einem Argonstrom bis zum Sieden erhitzt, um im Wasser gelösten Sauerstoff zu entfernen.

Ein Magnetrührer mit Ölbad wird auf 140 °C vorgeheizt. Während das Ölbad aufheizt, werden zwei Schlenkkolben evakuiert und mit Argon belüftet. In einem der Schlenkkolben wird 0,4 g Kaliumiodid eingewogen. Anschließend wird der Kolben wieder evakuiert und mit Argon belüftet. Im zweiten Schlenkkolben werden ca. 400 mg der zu untersuchenden Probe eingewogen (Mengenangabe bezieht sich auf funktionalisierte Partikel).

Zum Kaliumiodid werden nun im Argongegenstrom jeweils 15 mL Eisessig und 1 mL abgekochtes dest. Wasser gegeben.

Der Schlenkkolben mit Probe wird mit einem Kühler und einem Argon-T-Stück versehen, die gesamte Apparatur wird evakuiert und wieder mit Argon belüftet. Die Kaliumiodid-Lösung wird im Argongegenstrom zur Probe gegeben und das Gemisch für 20 Minuten unter starkem Rühren am Rückfluss erhitzt. Dann wird mit einem Wasserbad schnell auf ca. 50 °C abgekühlt und 30 mL abgekochtes Wasser zu dem Gemisch gegeben. Der Schlenkkolben wird abgenommen und mit 0,01 mol/L Natriumthiosulfatlösung im Argongegenstrom titriert bis nur noch eine leichte Gelbfärbung zu erkennen ist. Nach Zugabe einiger Tropfen Stärkelösung wird das Gemisch titriert bis es farblos ist. Über den Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung kann nun der Peroxidgehalt berechnet werden.

Für eine Validierung der Ergebnisse wird immer mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt.

### **6.1.10 pH-Wert Bestimmung an Füllstoffen [140]**

Die Bestimmung des pH-Wertes von Füllstoffen bzw. im speziellen von Kieselsäuren erfolgt in wässriger Suspension. Für die Herstellung der Suspension wird destilliertes Wasser unmittelbar vor der pH-Wert Bestimmung durch Auskochen von Kohlenstoffdioxid befreit. Anschließend wird eine 10 prozentige Suspension des zu prüfenden Stoffes in einem geschlossenen Gefäß angesetzt. Die Suspension wird für eine Minute kräftig geschüttelt und dann für fünf Minuten im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Zum Schluß wird mit Hilfe eines pH-Meters und geeigneter Kalibrierlösungen der pH-Wert bestimmt.

### **6.1.11 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Energiedispersive Röntgenmikro- bereichsanalyse (EDX) [141, 142]**

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist ein Verfahren zur Aufnahme von Oberflächenbildern. Hierfür werden die Proben wahlweise unter verringertem Druck oder im Hochvakuum von einem Elektronenstrahl (Primärstrahl) zeilenweise abgerastert. Der Elektronenstrahl wird von einer Kathode (z. B. einer Wolfram-Haarnadel oder LaB<sub>6</sub>-Kathode) emittiert, in einem elektrischen Feld beschleunigt und über ein Magnetlinsensystem auf einen Bereich der Probenoberfläche fokussiert. Hierbei tritt nicht nur die Probenoberfläche, sondern stets ein bestimmtes Probenvolumen in Wechselwirkung mit dem Elektronenstrahl. Die Größe des Wechselwirkungsvolumens ist abhängig von der mittleren Ordnungszahl der Probenatome und von der verwendeten Beschleunigungsspannung.

Eine Art der Wechselwirkung von Elektronenstrahl und Probe ist die Bildung von Sekundärelektronen, indem Elektronen des Primärstrahls energieärmere Elektronen aus den äußeren Schalen der Probenatome herausschlagen. Die Sekundärelektronen stammen vor allem aus den oberen 10 bis 50 nm der Probe und geben somit die Topographie der Probe gut wieder. Zudem ist der Austritt von Sekundärelektronen an Kanten erleichtert. Diese erscheinen folglich bei der Bilderzeugung heller, und es wird eine plastische, kontrastreiche Abbildung der Probenoberfläche erhalten.

Eine weitere Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Primärstrahls und der Probenoberfläche ist die Ablenkung der Primärelektronen an den Atomkernen der

Probe und es werden einige Elektronen zurückgestreut. Dabei gilt je höher die Ordnungszahl eines Probenatoms ist, desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Rückstreuelektronen. Im Materialkontrast werden demzufolge Bereiche höherer mittlerer Ordnungszahl heller und Bereiche niedriger mittlerer Ordnungszahl dunkler dargestellt.

Neben der Emission von Sekundär- und Rückstreuelektronen wird ebenfalls Röntgenstrahlung emittiert. Diese wird frei, wenn bei Probenatomen Elektronen aus kernnahen Schalen herausgeschlagen werden und die entstandenen Lücken durch Elektronen aus höheren Schalen aufgefüllt werden. Die bei dem Elektronenübergang frei werdende Röntgenstrahlung ist elementspezifisch und wird in der energiedispersiven Röntgenmikrobereichsanalyse (EDX) zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Probe genutzt.

## 6.2 Verwendete Chemikalien

11-Bromundecyltrimethoxysilan, 95 %	ABCR
1,8-Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en, p. a.	Merck
(3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan, 95 %	ABCR
Aceton, p. a.	Roth
Aminopropyltrimethoxysilan , 96 %	ABCR
Argon 4.6	Linde
Benzol-1,3,5-tricarbonyltrichlorid, p. a.	Merck
Bis[3-(Triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfan, 95 %	ABCR
Buna® EP G 3440	Lanxess
Cetylalkohol, > 95 %	Fluka
Corax® N 339	Orion Engineered Carbons
Coupsil® 8113 GR	Evonik
Cyclohexan, > 99 %	Sigma Aldrich
Perkadox® PD-50S-PS	Akzo Nobel
Dichlormethan, 99,8 %, extra dry	Acros Organics
Dynasytan® 9116	Evonik
Dynasytan® Octeo	Evonik

---

Dynasylan® PTEO	Evonik
Eisessig, p. a.	Fisher Chemical
Ethanol, techn.	CG-Chemikalien
Furnex® N 772	Columbian Tiszai Carbon Ltd.
Kaliumhydroxid, reinst.	AppliChem
Kaliumiodid, puriss.	Riedel-de Hæn
Lithiumhydroxid, 98 %	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid, techn.	AppliChem
Natriumthiosulfat-Maßlösung 0,01 mol/L	AppliChem
p-Xylol, p. a.	Merck
Perkadox® 14-40 MB GR	Akzo Nobel
Perkasil® KS 300-PD	Grace Davison
Sauerstoff, 4.8	Linde
Siliciumtetrachlorid, p. a.	Merck
Stärke, rein	Riedel-de Hæn
Statex® N 550	Columbian Carbon Germany
Stickstoff, 5.0	Linde
Tert.-Butylhydroperoxid (5,5 M in Decan)	Sigma Aldrich
Tert.-Butylhydroperoxid (70 %ige wässrige Lsg.)	Acros Organics
Tert.-Butylmethylether, 99 %, extra dry	Acros Organics
Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, 97 %	Sigma Aldrich
Tetrahydrofuran, 99,8 %, extra dry	Acros Organics
Therban® C 3446	Lanxess
Thermax® N 990	Cancarb Ltd.
Toluol, p. a.	AppliChem
Triethylamin, 99,7 %	Acros Organics
Ultrasil® VN3	Evonik
Vinyltriethoxysilan, 97 %	Sigma Aldrich

### 6.3 Verwendete Analysengeräte

Kohlenstoffanalyse (ACI):	Eltra, CS-2000
BET (ACI):	Quantachrome Autosorb-3B Software: Autosorb Multistation
Simultane Thermoanalyse (ACI):	Netzsch STA 409 PC/PG Ofen: STD SiC (PC) Software: Proteus Analysis
Thermogravimetrie (ContiTech):	Mettler Toledo TGA/SDTA 851 Software: STAR 9.01
Dynamische Differenzkalorimetrie (ContiTech):	Mettler Toledo DSC 823 Software: STAR 9.01
IR-Spektroskopie (ACI):	Bruker Tensor 27 Software: OPUS 5.0
Röntgen-Pulverdiffraktometer (ACI):	Stoe, Stadi P PSD Strahlungsart: Cu-K $\alpha$ -Strahlung Software: WinX <sup>POW</sup>
Thermodesorption (ContiTech):	Thermodesorber: Gerstel TDS 3 GC: Agilent Technologies 6850 MS: Agilent Technologies 5973 Software: E02.01.1177
Rasterelektronenmikroskop (ContiTech):	Zeiss Evo MA 10 Kathode: LaB <sub>6</sub> 0,5 - 30 kV Software: Zeiss SmartSEM EDX: Bruker AXS - Quantax 200 Software: Bruker Esprit
Rasterelektronenmikroskop (PCI):	Jeol JSM-6700 F Kathode: Feldemissions- elektronenquelle 0,5 - 30 kV
Laborinnenmischer (ContiTech):	GK 0,3E

Laborwalzwerk (ContiTech):	LaboWalz W80T
Rubber Process Analyzer (ContiTech):	Alpha Technologies – RPA 2000
Dielektrische Spektroskopie (ContiTech):	Agilent Precision Impedance Analyzer 42941A
	Messelektroden: Analog ASTM Normen D150 D257
Vulkameter (ContiTech):	entsprechend DIN 53529
Härteprüfung Shore A (ContiTech):	entsprechend DIN 53505
Zugversuch (ContiTech):	entsprechend DIN 53504
Rückprallelastizität (ContiTech):	entsprechend DIN 53512
Abrieb (ContiTech):	entsprechend DIN ISO 4649
Dispergrader (ContiTech):	entsprechend ISO 11345

#### 6.4 Messwerte gummitechnischer Untersuchungen

**Tabelle 6.1:** Ergebnisübersicht der gummitechnischen Untersuchungen an den Referenzmischungen zu den in Kapitel 4.8 hergestellten Mischungen mit carbonisierten Kieselsäuren

Mischungsbezeichnung	KS 300	N 339	N 550	N 772	N 990
Prüfdauer / min	60	60	60	60	60
Prüftemp. / °C	180	180	180	180	180
$F'_{max}-F'_{min}$ / dNm	15,11	14,28	14,21	13,21	12,58
$F'_{max}$ / dNm	16,26	15,26	15,25	14,15	13,48
$F'_{min}$ / dNm	1,15	0,98	1,04	0,94	0,90
$T_5$ / min	0,47	0,46	0,44	0,46	0,48
$T_{10}$ / min	0,59	0,58	0,57	0,58	0,60
$T_{90}$ / min	4,60	4,85	4,86	4,89	4,84
Shore A	53	55	55	53	51
$\sigma_{max}$ / MPa	31,5	25,4	27,4	21,6	20,7
$\sigma_{50}$ / MPa	0,9	1,0	1,0	0,9	0,8
$\sigma_{100}$ / MPa	1,2	1,4	1,4	1,3	1,1
$\sigma_{200}$ / MPa	1,9	4,0	3,9	3,0	2,0
$\sigma_{300}$ / MPa	3,7	11,3	9,7	8,0	5,0
$\sigma_{500}$ / MPa	27,1	-	-	-	22,4
$\epsilon_R$ / %	511,2	407,8	467,2	430,0	490,5
$R$ / %	45	46	48	48	50
$A$ / mm <sup>3</sup>	88	57	73	77	97

**Tabelle 6.2:** Ergebnisübersicht der gummitecnischen Untersuchungen an den in Kapitel 4.8 hergestellten Probemischungen mit carbonisierten Kieselsäuren

Mischungs- bezeichnung	KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/ 600°C	KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/ 900°C	KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/+C- Quelle/600°C	KS300/SiCl <sub>4</sub> / C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH/+C- Quelle/900°C
Prüfdauer / min	60	60	60	60
Prüftemp. / °C	180	180	180	180
$F'_{max}-F'_{min}$ / dNm	16,13	15,49	14,44	18,52
$F'_{max}$ / dNm	17,41	16,69	15,69	20,04
$F'_{min}$ / dNm	1,28	1,20	1,25	1,52
$T_5$ / min	0,47	0,46	0,47	0,44
$T_{10}$ / min	0,60	0,58	0,59	0,55
$T_{90}$ / min	4,73	4,78	4,67	4,56
Shore A	56	55	53	58
$\sigma_{max}$ / MPa	18,5	13,5	18,5	11,2
$\sigma_{50}$ / MPa	1,1	1,0	1,0	1,1
$\sigma_{100}$ / MPa	1,5	1,4	1,4	1,8
$\sigma_{200}$ / MPa	3,0	2,8	2,6	4,7
$\sigma_{300}$ / MPa	5,4	4,9	4,5	8,1
$\sigma_{500}$ / MPa	-	-	-	-
$\epsilon_R$ / %	467,4	463,4	491,3	363,2
$R$ / %	48	48	48	48
$A$ / mm <sup>3</sup>	91	111	91	99

## 7 Literaturverzeichnis

- 1 H. G. Elias, *Makromoleküle: Anwendungen von Polymeren*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 2 B. Klüpfel, et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **5/2005**, 58, 226-229.
- 3 J. Nagel, et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **5/2004**, 57, 240-247.
- 4 R. H. Schuster, *Angew. Makromol. Chem.*, **1992**, 202/203, 159-185.
- 5 W. Zhang, R. S. Blackburn, A. A. Dehghani-Sanij, *Scr. Mater.*, **2007**, 56, 581-584.
- 6 K. Sanada, Y. Tada, Y. Shindo, *Composites Part A*, **2009**, 40, 724-730.
- 7 F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie*, Hanser Verlag, München, **2006**.
- 8 R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **2001**, 34, 9189-9192.
- 9 W. Hofmann, H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, **2001**.
- 10 H. D. Luginsland, *A Review on the Chemistry and the Reinforcement of the Silica-Silane Filler System for Rubber Applications*, Shaker Verlag, Köln, **2002**.
- 11 J. G. Marsden, L. P. Ziemianski, *Br. Polym. J.*, **1979**, 11, 199-205.
- 12 L. A. E. M. Reuvekamp, P. J. van Swaaij, J. W. M. Noordermeer, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **01/2009**, 35-43.
- 13 J. W. Owen, E. B. Cooper, *DE 2247885 C3 (Dow Corning Ltd.)*, **1973**.
- 14 T. Giesenberg, S. Hein, M. Binnewies, G. Kickelbick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5697-5700.
- 15 T. Giesenberg, *Dissertation*, Universität Hannover, **2003**.
- 16 M. Binnewies, T. Giesenberg, *DE 102004027493*, **2005**.
- 17 S. Bachmann, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 309, 168-175.
- 18 L. Müller, *Dissertation*, Universität Hannover, **2008**.
- 19 S. Witte, *Diplomarbeit*, Universität Hannover, **2008**.
- 20 H. Batzer, *Polymere Werkstoffe: Band III*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**.
- 21 J. Hempel, *Elastomere Werkstoffe*, Freudenberg-Forschungsdienste KG, Weinheim, **2001**.
- 22 T. Timm, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1981**, 34, 927-937.
- 23 DIN 7724.



- 24 A. Franck, *Kunststoff-Kompendium*, Vogel Buchverlag, Würzburg, **1984** .
- 25 Römpf-Lexikon Online, Suchbegriff: thermoplastische Elastomere, Thieme Verlag, Stuttgart, **2001**.
- 26 E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **1975**, *48*, 410-444.
- 27 U. Wagenknecht, et al., *Chem. Ing. Tech.*, **2008**, *11*, 1683-1699.
- 28 W. Bai, K. Li, *Composites Part A*, **2009**, *40*, 1597-1605.
- 29 J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, *Carbon Black: Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, **1993**.
- 30 H. F. Calcote, *Combust. Flame*, **1981**, *42*, 215-242.
- 31 J. Lahaye, G. Prado, *Chemistry and Physics of Carbon*, *14*, 168-291, P. L. Walker Jr. (Hrg.) Marcel Dekker, New York, **1978**.
- 32 H. B. Palmer, C. F. Cullis, *Chemistry and Physics of Carbon*, *1*, 265-325, P. L. Walker Jr. (Hrg.) Marcel Dekker, New York, **1965**.
- 33 G. G. Wildgoose, P. Abiman, R. G. Compton, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 4875-4886.
- 34 K. Winnacker, L. Kuchler, R. Dittmeyer, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte (Band 3)*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- 35 S. Uhrlandt, A. Blume, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2001**, *54*, 520-527.
- 36 H. Ferch, H. E. Toussaint, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1996**, *49*, 589-596.
- 37 P. van der Voort, E. F. Vansant, *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.*, **1996**, *19*, 2723-2752.
- 38 J. L. Leblanc, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, *27*, 627-687.
- 39 V. Peterseim, *Dissertation*, Universität Hannover, **1995**.
- 40 A. K. Sircar, A. Voet, *Rubber Chem. Technol.*, **1970**, *43*, 973-980.
- 41 E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **1986**, *59*, 512-524.
- 42 G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, **1985**, *58*, 774-784.
- 43 B. Meissner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1974**, *18*, 2483-2491.
- 44 G. R. Cotten, *Rubber Chem. Technol.*, **1975**, *48*, 548-557.
- 45 G. Kraus, J. T. Gruver, *Rubber Chem. Technol.*, **1968**, *41*, 1256-1270.
- 46 G. Huber, T. A. Vilgis, *J. Elastomers Plast.*, **1999**, *52*, 102-107.
- 47 A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1962**, *6*, 57-63.
- 48 L. Mullins, *Rubber Chem. Technol.*, **1969**, *42*, 339-362.

- 49 G. Georg, A. Böhm, M. N. Nguyen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, *55*, 1041-1050.
- 50 L. Sun, M. Park, J. J. Aklonis, R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, **1992**, *32*, 1418-1425.
- 51 T. Wang, M. J. Wang, J. Shell, N. Tokita, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2000**, *53*, 497-505.
- 52 A.Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.*, **1995**, *68*, 351-375.
- 53 C. Slugovc, *Laborübung aus technischer Chemie CHE.161: Polymerisationsmechanismen*, TU Graz, **2011**.
- 54 M. F. Ashby, Y. J. M. Bréchet, *Acta Mater.*, **2003**, *51*, 5801-5821.
- 55 G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- 56 P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 511-525.
- 57 J. Rühle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1994**, *42*, 1237-1246.
- 58 S. A. Kulkarni, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *318*, 372-379.
- 59 A. Ansarifar, et al., *Int. J. Adhes. Adhes.*, **2004**, *24*, 9-22.
- 60 L. E. Scriven, *Better ceramics through chemistry III: Symposium held April 5-8 1988, Reno*, 717-729.
- 61 S. J. Xia, G. Liu, V.I. Birss, *Langmuir*, **2000**, *16*, 1379-1387.
- 62 W. Knoll, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1996**, *1*, 137-143.
- 63 F. Embs, et al., *Adv. Mater.*, **1991**, *3*, 25-31.
- 64 Römpf-Lexikon Online, Suchbegriff: Langmuir-Blodgett Filme, Thieme Verlag, Stuttgart, **2001**.
- 65 B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, S. Onclin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 6282-6304.
- 66 U. Zschieschang, *Dissertation*, Technische Universität Bergakademie Freiberg, **2006**.
- 67 Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.*, **1998**, *137*, 1-39.
- 68 A. Blume, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2011**, *4*, 38-43.
- 69 H. D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, *Rubber Chem. Technol.*, **2002**, *75*, 563-579.
- 70 S. Wolff, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1981**, *34*, 280-284.
- 71 A. Hunsche, et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1997**, *50*, 881-889.
- 72 A. Hunsche, et al., *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1998**, *51*, 525-533.

- 73 N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vasant, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, 28, 217-232.
- 74 S. Sandvoß, *Dissertation*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2010**.
- 75 F. Jöge, *Dissertation*, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2010**.
- 76 Y. D. Semchikov, N. A. Kopylova, N. V. Yablokova, L. N. Nistratova, *Eur. Polym. J.*, **1986**, 22, 569-572.
- 77 A. G. Davies, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 10385-10405.
- 78 D. Brandes, A. Blaschette, *J. Organomet. Chem.*, **1974**, 78, 1-48.
- 79 W. Jiang, K. Irgum, *Anal. Chem.*, **2002**, 74, 4682-4687.
- 80 R. Y. Suckeveriene, A. Tzur, M. Narkis, A. Siegmann, *Polym. Compos.*, **2009**, 30, 422-428.
- 81 N. A. Milas, D. M. Surgenor, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 205-208.
- 82 N. A. Milas, S. A. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 2434-2436.
- 83 D. J. Edge, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Perk. T. 2*, **1973**, 182-190.
- 84 S. Affolter, *Langzeitverhalten von Thermoplasten*, Interstaatliche Hochschule für Technik NTB, Buchs.
- 85 J. R. Joy, *DE 2152286 C3 (Union Carbide Corp.)*, **1972**.
- 86 S. S. Ivancev, et al., *DE 2852778 C2*, **1979**.
- 87 K. P. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- 88 M. J. Bourgeois, E. Montaudon, B. Maillard, *Synthesis*, **1989**, 700-701.
- 89 J. Moulines, et al., *Synth. Commun.*, **1990**, 20, 349-353.
- 90 S. Baj, A. Siewniak, B. Socha, *Appl. Catal., A*, **2006**, 309, 85-90.
- 91 S. Baj, A. Siewniak, *Appl. Catal., A*, **2007**, 321, 175-179.
- 92 J. Zawadiak, M. Danch, M. Pigulla, *Chemical Monthly*, **2001**, 132, 821-824.
- 93 P. H. Dussault, C. Xu, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 7455-7457.
- 94 S. Baj, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 106, 11-23.
- 95 S. Baj, A. Chrobok, S. Derfla, *Green Chem.*, **2006**, 8, 292-295.
- 96 A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- 97 H. P. Latscha, H. A. Klein, *Anorganische Chemie*, Springer, Berlin, **2007**.
- 98 H. G. Dikland, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1996**, 6, 413-417.

- 99 M. van Duin, R. Peters, R. Orza, V. Chechik, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **2009**, *7*, 458-462.
- 100 Y. Huang, et al., *Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, *9*, 3113-3122.
- 101 H. Becker, et al., *Organikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 102 A. Nemchik, V. Badescu, O. Phanestiel, *Tetrahedron*, **2003**, *59*, 4315-4325.
- 103 H. Kropf, et al., *Tetrahedron*, **1970**, *26*, 1347-1355.
- 104 H. Kropf, M. Ball, *Tetrahedron*, **1972**, *28*, 1391-1401.
- 105 A. K. Bhowmick, *Current Topics in Elastomers Research*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- 106 M. J. Wang, K. Mahmud, L. J. Murphy, W. J. Patterson, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **1998**, *51*, 248-360.
- 107 L. J. Murphy, M. J. Wang, K. Mahmud, *Rubber Chem. Technol.*, **1998**, *71*, 998-1014.
- 108 Römpp-Lexikon Online, Suchbegriff: Pyrolyse, Thieme Verlag, Stuttgart, **2001**.
- 109 A. Demirbas, *Energy Sources Part A*, **2009**, *31*, 1186-1193.
- 110 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- 111 T. Kovács, I. G. Zsély, Á. Kramarics, T. Turányi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2006**, *79*, 252-258.
- 112 H. Li, et al., *J. Alloys Compd.*, **2007**, *458*, 130-133.
- 113 K. Kamegawa, H. Yoshida, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *172*, 94-97.
- 114 N. J. Tang, et al., *Carbon*, **2006**, *44*, 423-427.
- 115 D. Jugovic, D. Uskokovic, *J. Power Sources*, **2009**, *190*, 538-544.
- 116 M. A. Zalich, et al., *Chemical Materials*, **2006**, *18*, 2648-2655.
- 117 H. R. Rechenberg, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, *226-230*, 1930-1932.
- 118 S. Tomita, et al., *J. Appl. Phys.*, **2000**, *88*, 5452-5456.
- 119 N. K. Bebris, et al., *Chromatographia*, **1978**, *11*, 206-211.
- 120 N. K. Bebris, Y. S. Nikitin, A. A. Pyatygin, N. K. Shoniya, *J. Chromatogr.*, **1986**, *364*, 409-424.
- 121 Grace Davison, Product Information Perkasil® KS 300-PD, **2008**.
- 122 J. D. Birchall, R. M. Pybus, *DE 2703181 A1 (Imperial Chemical Industries Ltd.)*, **1977**.
- 123 DIN 53529 Teil 1-4.

- 124 DIN 53505.
- 125 DIN 53504.
- 126 DIN 53512.
- 127 DIN ISO 4649.
- 128 ISO 11345.
- 129 A. K. Barick, D. K. Tripathy, *Appl. Clay Sci.*, **2011**, 52, 312-321.
- 130 Alpha Technologies, *Produktdatenblatt RPA 2000<sup>TM</sup>*, **2012**.
- 131 R. Brown, *Handbook of Polymer Testing: Physical Methods*, CRC Press, **1999**.
- 132 ELTRA GmbH, *Bedienungsanleitung CS-2000*, **2006**.
- 133 N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont, *Elementaranalytik*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1996**.
- 134 M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, 2. Auflage, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- 135 W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, *Methoden der thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.
- 136 H. J. Hübschmann, *Handbook of GC/MS - Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- 137 S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- 138 S. Brunauer, L. S. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723-1732.
- 139 Continental Vorschrift zur Bestimmung des Peroxidgehaltes in organischen Peroxiden, Vorschrift 05.66.
- 140 EN ISO 787-9.
- 141 S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- 142 J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Kluwer Academic, New York, **2003**.

## 8 Abkürzungsverzeichnis

A	Abrieb
$A_0$	Anfangsquerschnitt
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisate
ACI	Institut für Anorganische Chemie
ACTMS	(3-Acryloxypropyl)trimethoxysilan
APTMS	Aminopropyltrimethoxysilan
AS	Amplitudensweep
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BHT	Butylhydroxytoluol
BUTMS	11-Bromundecyltrimethoxysilan
bzw.	beziehungsweise
CNT	Carbon Nanotube
Corp.	Corporation
CSN-Partikel	Chlorsiloxan-Partikel
CVD	Chemical Vapor Deposition
d. h.	das heißt
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCB	2,4-Dichlorbenzoylperoxid
DMRT	dynamisch-mechanischer Rheometertester
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie
E-Modul	Elastizitätsmodul
$E_A$	Aktivierungsenergie
EDX	Energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse
ENB	Ethylidennorbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
eq	Äquivalente
et al.	et alii (lat. = „und andere“)
etc.	et cetera
Fa.	Firma
FM	Fertigmischung

---

$F_i$	Kraft bei Dehnung $i$
$F_{max}$	Höchstkraft
$F_{max}$	Maximal-Drehmoment
$F_{min}$	Minimal-Drehmoment
$F_R$	beim Reißen eines Normstabes gemessene Kraft
$F_t$	Drehmoment zur Zeit $t$
$G^*$	komplexer Modul
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$G'_0$	Speichermodul bei kleinen Amplituden
$G'_\infty$	Speichermodul bei großen Amplituden
GC/MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GM	Grundmischung
$h_0$	Fallhöhe
$h_R$	Rückprallhöhe
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$L_0$	Anfangslänge
LBK-Verfahren	LANGMUIR-BLODGETT-KUHN-Verfahren
LDH	Layered Double Hydroxides
$L_R$	beim Reißen gemessene Längenänderung
Ltd.	Limited
M	Molare Masse
MTBE	tert.-Butylmethylether
NR	Naturkautschuk
PCI	Institut für physikalische Chemie
PDMS	Polydimethylsiloxan
phr	parts per hundred rubber
$R$	Rückprallelastizität
$R$	allgemeine Gaskonstante
REM	Rasterelektronenmikroskop

---

RPA	Rubber Process Analyzer
rpm	rounds per minute
S	Angriffsschärfe
$S_0$	Sollangriffsschärfe
SAM	self assembling monolayer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
$S_N2$	Bimolekulare nucleophile Substitutionen
$t$	Zeit
T	Temperatur
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
TBHP	tert.-Butylhydroperoxid
TDS	Thermodesorption
TESPT	Bis[3-(Triethoxysilyl)propyl]-tetrasulfan
$T_G$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
$t_i$	Anvulkanisationszeit
$t_R$	Retentionszeit
u. a.	und anderen
uvm.	und viele mehr
VTEO	Vinyltriethoxysilan
$w(C)$	Kohlenstoffmassenanteil
$w(Cl)$	Chlormassenanteil
$w(S)$	Schwefelmassenanteil
z. B.	zum Beispiel
$\gamma$	Scherung
$\gamma_0$	maximale Scheramplitude
$\delta$	Phasenverschiebung
$\Delta m$	Massenverlust
$\varepsilon_R$	Reißdehnung
$\eta$	Scherviskosität
$\rho$	Dichte



---

$\sigma_i$	Spannungswert bei Dehnung $i$
$\sigma_R$	Reißfestigkeit
$\sigma_{max}$	Zugfestigkeit
$\tau$	Scherspannung
$\omega$	Kreisfrequenz

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Stephen Witte  
Geburtstag 19.04.1980  
Geburtsort Sulingen

### Promotion und Studium

08/2008 - heute Promotionsstudent bei der ContiTech AG, Hannover, Abteilung F & E Werkstoffe und der Leibniz Universität Hannover  
Thema: „Entwicklung und Charakterisierung neuartiger Hybridfüllstoffe“

01/2008 - 07/2008 Diplomarbeit bei der ContiTech AG, Hannover, Abteilung F & E Werkstoffe und der Leibniz Universität Hannover  
Thema: „Oberflächenmodifikation von OH-terminierten Materialien“

10/2003 - 07/2008 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover

### Berufsausbildung

08/2000 - 06/2003 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Solvay Pharmaceuticals GmbH in Hannover

### Schule und Wehrdienst

07/1999 - 04/2000 Grundwehrdienst  
07/1992 - 06/1999 Abitur am Gymnasium Sulingen

**Publikationen**

M. Binnewies, W. Herrmann, L. Müller, S. Witte, Schutzrechtsanmeldung  
DE102010011935

M. Binnewies, M. Jüstel, S. Witte, Schutzrechtsanmeldung DE102010019859

W. Herrmann, S. Witte, Schutzrechtsanmeldung Dokumenten Referenz-Nr.  
2012010917344300DE