

Struktur – Eigenschafts – Beziehungen im System ionische Flüssigkeiten – polare Polymere

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

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

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Matthias Lückmann

geboren am 16.09.1976 in Lönningen

2015

Referent: Prof. Dr. Ulrich Giese

Vorsitz der Promotionskommission: Prof. Dr. Jürgen Caro

Korreferent: Prof. Dr. Detlef Bahnemann

Korreferent: Prof. Dr. Robert H. Schuster

Tag der Promotion: 11.06.2015

Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft, etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.

Albert Einstein

Zusammenfassung

Ein besonderer Schwerpunkt der Polymerforschung ist es die Glasübergangstemperatur (T_g) als natürliche untere Grenze für entropieelastisches Verhalten über den von der Konstitution des Polymeren vorgegebenen Wert durch Zugabe niedermolekularer Verbindungen (Weichmacher) abzusenken. Dieses führt zu einer Erhöhung der Kälteflexibilität im Allgemeinen und die Erweiterung des Einsatzes elastomerer Werkstoffe im Speziellen. Besonders wichtig ist die Absenkung der T_g für Spezialelastomere wie Fluorkautschuk (FKM) oder hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), die aufgrund ihres chemischen Aufbaus vergleichsweise hohe T_g aufweisen.

Ziel der vorgelegten Dissertation ist es die bisher weitgehend unbekannte weichmachende Wirkung von ionischen Flüssigkeiten (IF) in verschiedenen FKM Typen sowie HNBR und XHNBR systematisch zu untersuchen und daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten, die für anspruchsvolle technische Anwendungen genutzt werden. Für die Untersuchungen wurden ionische Flüssigkeiten wegen der hohen thermischen Stabilität und des niedrigen Dampfdrucks ausgewählt, die auch in den Polymeren FKM und HNBR eine gute Löslichkeit gewährleisten. Weiterhin werden verschiedene Verbindungen auf Basis von unterschiedlich langen Sulfonat- und Carboxylatanionen, sowie Imidazolium- und Pyrrolidiniumkationen eingesetzt, um konzentrationsabhängig die Wirkung auf die T_g , die Löslichkeit, das rheologische Verhalten, die Vernetzung und das physikalisch-mechanische Eigenschaftsbild der Netzwerke zu untersuchen.

Im Verlauf der Dissertation wird gezeigt, dass die IF in FKM und HNBR löslich sind und die Glasübergangstemperatur (T_g) signifikant zu tieferen Temperaturen verschoben wird, was zuvor insbesondere im Fall des FKM mit Zugabe von niedermolekularen Verbindungen nur begrenzt möglich war. Hierdurch wird die Weichmacherwirksamkeit der ionischen Flüssigkeiten charakterisiert. Außerdem wird ein „Gelierungsbereich“ identifiziert, der durch intermolekulare Wechselwirkungen zu einem Konzentrationsbereich mit konstanter T_g führt. Der Gelierungseffekt führt zudem zu einer Verstärkung von mechanischen Eigenschaften wie DVR und Reißfestigkeit. Dieser einmalige Verstärkungseffekt konnte bislang nicht bei Verwendung herkömmlicher Weichmacher beobachtet werden. Ferner werden ionische Flüssigkeiten in gefüllte Systeme eingearbeitet. Dabei wird gezeigt, dass die rheologischen- und Tieftemperatureigenschaften der IF-Kautschuk-Mischungen durch den Einsatz von Füllstoffen nicht beeinflusst werden. Zudem kompensiert eine Füllstoffzugabe die, mit steigender IF-Konzentration, abnehmenden mechanischen Eigenschaften.

Stichworte: Ionische Flüssigkeiten, Fluorkautschuk (FKM), hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), Weichmacher, Glasübergangstemperatur (T_g)

Abstract

A special focus in the field of polymer development is described by the reduction of the glass transition temperature (T_g) as the natural barrier for entropic elastic behavior due to the constitution of the polymer by adding low molecular compounds (plasticizer). In general this leads to enhanced low temperature flexibility and specifically to an extension of the application possibilities of elastomeric materials. Particularly important is the reduction of the T_g for special elastomers like fluorinated rubber (FPM) or hydrogenated nitrile-butadiene-rubber (HNBR) based on the comparable high T_g as a result of the chemical composition of the polymers.

The aim of the submitted dissertation is the systematical investigation of the so far widely unknown effect of ionic liquids in different FPM grades as well as HNBR and XHNBR, to derive structure-property-relationships that can be used for sophisticated technical applications. Ionic liquids have been chosen for the examinations because of the high thermal resistance and the low vapor pressure, which ensure good solubility in the polymers FPM and HNBR. Different compounds based on sulfonate and carboxylate anions that differ in size as well as imidazolium and pyrrolidinium cations have been used for the investigations, to analyze the concentration dependent effect related to the T_g , the solubility, the rheological behavior, the crosslinking and the physical-mechanical-properties of the networks.

In the course of the dissertation it will be shown that ionic liquids are soluble in FPM and HNBR and that the T_g is shifted to significant lower temperatures. Especially for FPM only limited possibilities were formerly be available to decrease the T_g by the addition of low molecular substances. Through this it was possible to determine the plasticizer efficiency of the ILs. In addition, a gelled region is identified which leads to a concentration range where the T_g remains constant due to intermolecular interactions. The gelation effect leads to a reinforcement of the mechanical properties like compression set and tensile strength. This unique reinforcing effect cannot be identified if standard plasticizers are used. Furthermore, ionic liquids are incorporated into filled systems. It will be shown that the rheological and low temperature properties of the IL-rubber-systems are not influenced by the filler addition. Moreover, the filler addition compensates the decrease of mechanical properties with increasing IL concentration.

Key words: ionic liquid, fluorinated rubber (FPM), hydrogenated nitrile-butadiene-rubber (HNBR), plasticizer, glass transition temperature (T_g)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	5
3	Stand des Wissens	9
3.1	Ionische Flüssigkeiten	9
3.1.1	Synthese	10
3.1.2	Eigenschaften	13
3.1.2.1	Kristallstruktur	13
3.1.2.2	Viskosität und Dichte	17
3.1.2.3	Elektrische Leitfähigkeit	18
3.1.3	Anwendungen von IF in Polymeren	20
3.2	Weichmacher in Polymeren	24
3.2.1	Weichmacherwirkung	25
3.2.1.1	Theorie des freien Volumens	26
3.2.2	Mischbarkeit von Mehrkomponentensystemen	29
3.2.3	Löslichkeitsparameter	31
3.3	Kautschuke und Elastomere	32
3.3.1	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk	33
3.3.2	Fluorkautschuk	37
3.3.3	Vernetzung mit Bisphenol AF	42
3.3.4	Vernetzung mit Peroxiden	44
3.3.5	Viskoelastische Eigenschaften	46
3.4	Füllstoffe	50
3.4.1	Verstärkungsmechanismen	54
4	Methoden zur Charakterisierung	59
4.1	Mooney – Viskosität	59
4.2	Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften	60
4.3	Dynamische Differenz Kalorimetrie	62
4.4	Bestimmung der Relaxationszeiten mittels Kernresonanzspektroskopie	63

4.5	Vernetzung.....	65
4.6	Zug – Dehnungs – Verhalten.....	66
4.7	Bestimmung der Eindruckhärte	68
4.8	Druckverformungsrest	69
4.9	Dielektrische Eigenschaften	70
4.10	Bestimmung der Medienbeständigkeit.....	74
5	Imidazolium und Pyrrolidinium basierte ionische Flüssigkeiten	77
5.1	Struktur der Kationen und Anionen.....	77
5.2	Eigenschaften der IF	78
6	Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die ungefüllten Polymere	81
6.1	Mischungsherstellung.....	82
6.2	Rheologisches Verhalten der IF – Kautschukmischungen.....	85
6.3	Viskoelastische Eigenschaften der IF – Kautschukmischungen	89
6.4	Einfluss der IF auf den Glasübergang	95
6.4.1	Glasübergangstemperaturen der IF – HNBR – Mischungen.....	102
6.4.2	Abhängigkeit der T_g vom ACN – Gehalt von HNBR – IF – Systemen	106
6.5	Untersuchung der Kettenbeweglichkeit mittels H-NMR	109
7	Elastomereigenschaften der IF – Kautschukmischungen	115
7.1	Beeinflussung der Vernetzungskinetik durch IF.....	115
7.1.1	Vernetzungsverhalten der HNBR – IF – Systeme.....	120
7.2	Physikalische Eigenschaften	122
7.2.1	Eindruckhärte.....	122
7.2.1.1	Härte der HNBR – IF – Systeme.....	124
7.2.2	Druckverformungsrest.....	126
7.2.2.1	Druckverformungsrest der HNBR – IF – Systeme.....	127
7.2.3	Spannungs – Dehnungs – Beurteilung	129
7.2.3.1	Bisphenolisch vernetztes FKM – Copolymer	129
7.2.3.2	Peroxidisch vernetzter FKM.....	132
7.2.3.3	Zug – Dehnungs – Verhalten der HNBR – IF – Elastomere	134

7.2.3.4	Einfluss des ACN Gehalts auf das Zug – Dehnungs – Verhalten der HNBR – IF – Systeme.....	136
7.2.4	Dielektrische Eigenschaften	139
7.3	Quellung der IF – Elastomersysteme	143
7.3.1	Quellung der FKM – IF – Elastomersysteme	144
7.3.2	Quellung der HNBR – IF – Elastomersysteme.....	146
8	Charakterisierung des Füllstoffeinflusses auf die Polymer – IF – Systeme.....	151
8.1	Rheologische Eigenschaften.....	152
8.1.1	Rußgefüllte Kautschuk – IF – Mischungen	152
8.1.2	Mischungen mit Carbon nanotubes	155
8.2	Beeinflussung der bisphenolischen Vernetzung durch CNTs	156
8.3	Spannungs – Dehnungs – Verhalten der gefüllten Elastomersysteme	158
8.3.1	Bisphenolisch vernetzter FKM.....	158
8.3.2	Peroxidisch vernetzter FKM	160
8.3.3	Zug – Dehnungs – Verhalten der gefüllten HNBR – IF – Systeme.....	161
8.3.4	Zug – Dehnungs – Verhalten von FKM – IF – CNT – Elastomeren.....	163
8.4	Eindruckhärte der gefüllten IF – Elastomere.....	166
8.4.1	Härte der rußgefüllten FKM – IF – Systeme	166
8.4.2	Härte der rußgefüllten HNBR – IF – Systeme.....	167
8.5	Dielektrische Eigenschaften der gefüllten IF – Elastomere.....	169
8.5.1	Bisphenolisch vernetzte, rußgefüllte FKM – IF – Elastomere.....	169
8.5.2	Elektrische Leitfähigkeit der FKM – IF – CNT – Systeme	171
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	175
10	Anhang	179
11	Literaturverzeichnis.....	183

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acrylnitril
AlCl_3	Aluminiumtrichlorid
AlCl_4^-	Aluminiumtetrachlorid-Anion
ASTM	American Society for Testing and Materials
BASIL™	Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BF_4^-	Bortetrafluorid-Anion
Bisphenol AF	2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan
BMIIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
BR	Butadien-Kautschuk
BTPPC	Benzyltriphenylphosphoniumchlorid
Ca(OH)_2	Calciumhydroxid
$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	Bis-(trifluormethylsulfonyl)-Imid-Anion
Cl^-	Chlorid-Anion
CNT	Kohlenstoffnanoröhre
CR	Chloroprenkautschuk
CSM	Cure Site Monomer
DSC	Dynamische Differenz Kalorimetrie
DMSO	Dimethylsulfoxid
DVR	Druckverformungsrest
E	Ethylen
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EN	Elektronegativität
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
FKM	Fluorkautschuk
HFB	Heptafluorbutanoat
HFP	Hexafluorpropylen
HNBR	Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk
IF	Ionische Flüssigkeit
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Kaliumperoxodisulfat
LCST	Lower-Critical-Solution-Temperature
$\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$	Lithium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid
MeCO_2^-	Ethanoat-Anion
MEK	Methylethylketon
MgO	Magnesiumoxid

MWCNT	Mehrlagen Kohlenstoffnanoröhre
NaCl	Natriumchlorid
NaOEt	Natrium-ethanolat
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
Nf	Nonafat (Nonafluorbutansulfonat)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NO_2^-	Nitrit-Anion
NO_3^-	Nitrat-Anion
NR	Naturkautschuk
P	Propylen
Pd/C	Palladium / Kohlenstoff
Pd/SiO ₂	Palladium / Siliciumdioxid
PFOS	Perfluoroctansulfonat
PMVE	Perfluormethylvinylether
(PPh ₃)Rh(I)Cl	Triphenylphosphoniumruthenium(I)-chlorid
(PPh ₃)Rh(I)H	Triphenylphosphoniumruthenium(I)-hydrid
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Poly(vinylidenfluorid)
PY1,4	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
RPA	Rubber Process Analyzer
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk
Smp.	Schmelzpunkt
T ₁	Longitudinale Relaxationszeit
T ₂	Transversale Relaxationszeit
TAIC	Triallyl(iso)cyanurat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFE	Tetrafluorethylen
Tf ₂ N	Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid
T _g	Glasübergangstemperatur
T _m	Schmelzpunkt
TiO ₂	Titandioxid
UCST	Upper-Critical-Solution-Temperature
VDF	Vinylidenfluorid
XHNBR	Carboxylierter Hydrierter Nitrilkautschuk

1 Einleitung

Elastomere sind eine wichtige Gruppe polymerer Werkstoffe, die aufgrund ihres entropieelastischen Materialverhaltens in der modernen Gesellschaft unverzichtbar sind. Elastomere unterscheiden sich von allen anderen Werkstoffen durch vier Eigenschaften, die in unterschiedlicher Ausprägung auftreten. Sie sind gleichzeitig weich, formstabil, hochelastisch und haben eine geringe bleibende Dehnung. Ein solches Verhalten setzt eine hohe Kettenflexibilität wie auch hauptvalenzmäßige Vernetzung voraus. Die für die Deformation erforderliche mechanische Energie wird bei der Ver Streckung der Ketten in Form einer geringeren Entropie gespeichert. Bei Entlastung gelangt das Material, aufgrund der hohen Kettenbeweglichkeit, schnell und im Idealfall verlustfrei in eine analoge Ausgangsform zurück, die einer hohen Entropie entspricht. Anders als bei Metallen, die sich bei Erwärmung ausdehnen, ziehen sich unter Spannung befindliche Elastomere bei Erwärmung zusammen, da die ver streckten Polymerketten in die thermodynamisch wahrscheinlichere Knäuelform tendieren, die einem Zustand höherer Entropie entspricht. Dieses Materialkonzept der Entropieelastizität wird von allen weitmaschig vernetzten Polymeren oberhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur (T_g) realisiert. Definitionsgemäß wird die Gebrauchstemperatur der Elastomere betrachtet, so dass als zweites Kriterium eine T_g unterhalb von 0 °C erfüllt sein sollte [1].

Abweichend von einem ideal elastischen Körper, für den die Deformation ohne Änderung der inneren Energie abläuft und es keine Behinderung kooperativer Platzwechsel gibt, weisen reale Elastomere neben elastischem Verhalten in einem bestimmten Umfang auch viskoses Materialverhalten auf. Aus dieser Kombination von Elastizität und energiedissipierenden Fließvorgängen resultiert das viskoelastische Eigenschaftsbild von Elastomeren, dass durch seine Besonderheit die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen unter meist extremen Bedingungen bietet. So werden vor allem bei Bauteilen, die dynamischen Beanspruchungen unterliegen, hochelastische Materialien eingesetzt. Dazu sind u.a. Reifen, die einen Hauptanwendungsbereich darstellen, sowie Schläuche, Dichtungen, Förderbänder und Federelemente zu zählen. Da wo periodisch oder sporadisch auftretende Schwingungen durch Elastomere gedämpft werden, sind Materialien mit einer hohen Energiedissipation, d.h. mit höherem viskosen Anteil gefragt, wie z.B. bei Dämpfungselementen oder Kupplungen. Hauptabnehmer der dargelegten Produktgruppen ist die Automobilindustrie.

Durch eine immer weiter voranschreitende Verarmung an fossilen Rohstoffen und globaler Erwärmung, besteht eine zunehmende Nachfrage an ressourcenschonenden und

verschleißfesten Elastomeren, die über einen breiten Temperaturbereich einsetzbar sind. Dies ist vor allem durch höhere Betriebstemperaturen von Motoren, einen geringeren Kraftstoffverbrauch und CO₂-Ausstoß, sowie dem Einsatz neuer aggressiver Additive in Motorölen motiviert. Den anspruchsvollen Anforderungen sind herkömmliche, unpolare Elastomere, die auf dem gesättigten Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) oder den ungesättigten Naturkautschuk (NR) basieren, nicht gewachsen. Um diesen Anforderungen zu entsprechen werden Spezialpolymere entwickelt, die sich durch spezifische Eigenschaften wie Öl-, Hitze- oder Ozonbeständigkeit auszeichnen [2]. Ein Lösungsweg sieht vor thermisch labile Strukturelemente in der Hauptkette zu vermeiden. Dieses Konzept wird im Besonderen durch die Gruppe der Fluorkautschuke (FKM) realisiert, bei denen die gute Medien- und thermische Beständigkeit durch die hohe Bindungsenergie der C–F-Bindungen und die Abschirmung von C–C-Bindungen durch die Fluoratome verwirklicht. Hierdurch werden Dauereinsatztemperaturen von über 200 °C und eine gute Medienbeständigkeit erreicht [3].

Zur Gruppe der Spezialelastomere gehört auch hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), der aufgrund der CN-Gruppen eine hervorragende Ölbeständigkeit und der gesättigten Polymerhauptkette eine sehr gute Hitze- und Alterungsbeständigkeit aufweist [3]. Die unbestrittenen Vorteile der speziellen chemischen Konstitution ist bei beiden Polymeren (FKM und HNBR), aufgrund von Nebervalenzkräften und / oder kristallinen Anteilen, mit einer geminderten Kettenflexibilität bei tiefen Temperaturen verbunden. Dieses stellt jedoch für viele Anwendungen in der Automobilindustrie und besonders in Raum- und Luftfahrt eine gravierende Einschränkung dar, weil Tieftemperaturflexibilitäten von unter -40 °C gefordert werden. Aufgrund der großen Temperaturschwankungen denen Elastomermaterialien ausgesetzt sind (275 °C bis unter -40 °C) kommt hier ausschließlich der Einsatz von Spezialelastomeren in Frage. Im Motorenbereich führte vor allem die Einführung von Einspritzsystemen unter hohem Druck zu einer Verschiebung der Einsatztemperaturen und zu einer Nachfrage nach tieferer T_g der Polymeren. Die Erfahrung zeigt jedoch, dass eine Verbesserung der Tieftemperaturflexibilität von FKM- und HNBR-Materialien nur unter Einbuße wichtiger Eigenschaften, wie Medienbeständigkeit und thermischer Stabilität, zu erreichen ist.

Eine intensiv in der Praxis genutzte Möglichkeit, um die Kälteflexibilität von Kautschuken zu erhöhen ist der Einsatz von Weichmachern. Voraussetzung für einen Zusatz von Weichmachern in Kautschuken ist deren Löslichkeit. Die Wirkung der niedermolekularen Verbindungen wird nur in einer homogenen (molekulardispersiven) Mischung der Komponenten erzielt. Um die Weichmacher über den breiten Temperaturbereich im System zu behalten sind neben der Löslichkeit ein niedriger Dampfdruck, hoher Siedepunkt und thermische Stabilität weitere Bedingungen für einen erfolgreichen praktischen Einsatz.

Dementsprechend müssen polare Verbindungen als Weichmacher für FKM und HNBR ausgewählt werden, die eine ausreichende Löslichkeit gewährleisten. Für HNBR werden in der Praxis polare Ester wie Phtalate oder mit geringerer Wirkung Sebacate verwendet, die allerdings bei den geforderten Betriebstemperaturen flüchtig sind und auch zur Hydrolyse bzw. thermischen Zersetzung neigen. Für FKM sind bisher keine wirksamen Weichmacher bekannt, die den Anforderungen an thermische Stabilität bei gleichzeitig geringer Flüchtigkeit gerecht werden. Lediglich in einer Veröffentlichung wird auf die weichmachende Wirkung von ionischen Flüssigkeiten (IF) in Fluorpolymeren hingewiesen [4].

Ionische Flüssigkeiten, eine von Walden 1914 eingeführte Gruppe von niedrig schmelzenden organischen Salzen, gehören zu einer stetig wachsenden Gruppe von Verbindungen, die seit ca. zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschungen sind, wie zahlreiche Publikationen und Patente belegen, deren Zahl seit Beginn des neuen Jahrtausends exponentiell angestiegen ist [5],[6].

Aktuelle Definitionen beschreiben IF als „ausschließlich aus Ionen bestehende Flüssigkeiten mit einem niedrigen Schmelzpunkt“ vorzugsweise unterhalb von 100 °C [8]. Ein besonderes Potential der IF besteht in der Kombination einer großen Anzahl an Kationen und Anionen, so dass zu dieser Gruppe über eine Million von Verbindungen zählen, die daher auch als „Designer Solvents“ bezeichnet werden [5].

Da charakteristische Eigenschaften der IF der geringe Dampfdruck, die thermische Stabilität, die elektrische Leitfähigkeit, die hohe Wärmekapazität und der breite Flüssigbereich (-75 °C – 400 °C) sind, sollten sie sich, insofern ihre Löslichkeit in Spezialkautschuken ausreichend hoch ist, als eine neue Gruppe von Weichmachern für diese erweisen [8]. Speziell die hohe thermische Stabilität und der geringe Dampfdruck, kombiniert mit der Möglichkeit die Ionenzusammensetzung so zu wählen, dass die Polymerdynamik bei tiefen Temperaturen erhöht wird, könnte den Einsatz von IF als Weichmacher und zur Eigenschaftsmodifizierung von Spezialelastomeren wie FKM und HNBR rechtfertigen.

2 Zielsetzung

In der kautschukverarbeitenden Industrie ist bis heute Stand der Technik, dass in Fluorkautschuken aus Ermangelung an verfügbaren Verbindungen keine Weichmacher eingesetzt werden. Die hohen Einsatztemperaturen von Fluorelastomeren und die geringe thermische Stabilität herkömmlicher Weichmacher, schließen einen Einsatz in FKM aus. In Ausnahmefällen werden, ohne plausible Begründung, Substanzen verwendet, die bei anderen polaren Kautschuken eine weichmachende Wirkung gezeigt haben. Allerdings haben solche Substanzen in der Regel einen negativen Einfluss auf die thermische Stabilität und die Medienbeständigkeit der Werkstoffe. Mit begrenztem Erfolg werden niedermolekulare, perfluorierte Substanzen verwendet, die in der Regel teuer und im FKM nur begrenzt löslich sind.

Die weichmachenden Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten in fluorierten Polymeren werden in der Literatur eher beiläufig erwähnt. Verbunden mit ihrer hohen thermischen Stabilität und dem geringen Dampfdruck [8], stellen IF eine Substanzklasse dar, die in der Lage wären das Eigenschaftsprofil von FKM entscheidend zu erweitern. Im Vordergrund der vorliegenden Arbeit stehen grundlegende Untersuchungen zur Beschreibung des Einflusses von ionischen Flüssigkeiten auf die charakteristischen Eigenschaften der IF in den Spezialelastomeren FKM und HNBR. Mit dem Ziel, aufgrund von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wirksame IF zu identifizieren, die bislang unzureichenden Tieftemperatureigenschaften dieser Polymere zuverlässig und vorhersagbar zu verbessern.

Ein besonderes Ziel dieser Arbeit ist es durch den Einsatz von IF mit definierten Strukturkomponenten die Änderungen der thermischen, rheologischen und physikalischen Eigenschaften in einen quantitativen Zusammenhang zu bringen. Es sollen die effizientesten Anionen und Kationen aus einer Auswahl gut verfügbarer Strukturen identifiziert werden. Zur Verfolgung dieses Ziels sollen aus der Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten zunächst solche ausgewählt werden, die neben der thermischen Stabilität, auch eine gute Löslichkeit in FKM und HNBR haben können. Unter Berücksichtigung des bewährten Prinzips „Gleiches löst sich in Gleichem“, sollen Anionen mit perfluoriertem Alkylrest und unterschiedlicher Länge verwendet werden. Bei den ausgewählten Anionen soll der Einfluss unterschiedlicher ladungstragender Gruppen wie Carboxylat- und Sulfonatgruppen aufgezeigt werden. Als Kationen sollen dialkylierte Imidazolium- und Pyrrolidinium-Ionen mit einem kleinen Ionenradius eingesetzt werden. So soll der Einfluss eines aliphatischen und eines aromatischen Ringsystems mit unterschiedlicher Struktur und Ionenstärke auf die rheologischen Eigenschaften der resultierenden Lösungen, wie auch der physikalischen Eigenschaften der ungefüllten und gefüllten Vulkanisate der Spezialpolymere untersucht

werden. Dabei ist eine strukturabhängige, weichmachende Wirkung zu erwarten, die durch kalorimetrische, rheologische und physikalische Messungen bestimmt werden soll.

Die in Vorversuchen ausgewählten zwei Kationen und vier Anionen ergeben durch Kombination acht ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichem Molekulargewicht und Schmelzpunkt.

Die Untersuchungen sollen zunächst an Modellsystemen, bestehend aus Polymer und Konzentrationsreihen der ausgewählten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. Im Anschluss sollen die Mischungen hinsichtlich ihrer rheologischen Eigenschaften und des Tieftemperaturverhaltens untersucht werden, um die spezifische Weichmacherwirkung der verschiedenen IF Strukturen zu bestimmen. Weiterhin sollen eventuell auftretende Löslichkeitsgrenzen identifiziert werden, oberhalb derer eine Entmischung auftritt, was z.B. durch das Auftreten von zwei Glasübergangstemperaturen gekennzeichnet ist.

Im Fall von FKM stellt das Ziel der Arbeit einen völlig neuen Ansatz dar, denn bislang wurden Fluorkautschuke mit besseren Tieftemperatureigenschaften ausschließlich über den Einsatz neuer Monomierzusammensetzungen verfolgt, die jedoch zum guten Teil die großtechnischen Herstellungskosten belasten. Mit dem in dieser Arbeit angestrebten Forschungsziel soll ein Beitrag dazu geleistet werden, das Anwendungsspektrum von marktgängigen FKM-Typen zu erweitern, ohne auf die Entwicklung neuer Polymermaterialien zurückzugreifen.

Eine Variation der Polymerstruktur ist bei FKM durch die geringe Typenvariation eingegrenzt, daher sollen ein fluoriertes Copolymer sowie ein Terpolymer eingesetzt werden. In die Untersuchungen soll zudem der Einfluss der IF auf unterschiedliche Vernetzungssysteme von FKM einbezogen werden. Dabei soll festgestellt werden, inwiefern die thermische Stabilität der Sulfonat- bzw. der Carboxylatanionen unter Vernetzungsbedingungen ausreicht. Das Copolymer soll mit einem Vernetzungssystem basierend auf Bisphenol AF und das Terpolymer mit einem System aus Peroxid und Coagens vernetzt werden. Dadurch soll sichergestellt werden, welche Anionen für eine praktische Anwendung zulässig sind.

In die systematische Betrachtung der Wirkung der IF auf HNBR soll, neben den oben genannten Zielgrößen, der Einfluss der Polarität bzw. des Gehaltes an polaren Nitrilgruppen (ACN-Gehalt) und zusätzlich der von Carboxylgruppen (XHNBR) untersucht werden.

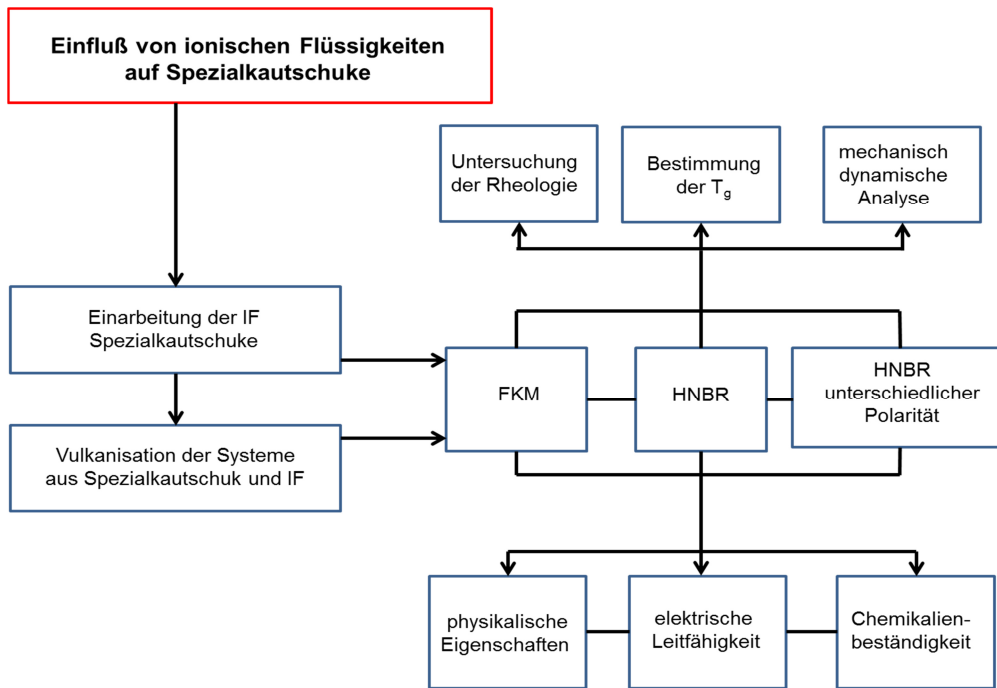
An den hergestellten Vulkanisaten aus FKM und HNBR, sollen die physikalischen Eigenschaften bestimmt werden. Es soll untersucht werden, inwieweit eine Veränderung der mechanischen Festigkeit durch die Verwendung von IF eintritt und ggf. verhindert bzw. minimiert werden kann. Weiterhin sollen Wege aufgezeigt werden, wie die neuen Materialsysteme in der Praxis eingesetzt werden könnten. Der Praxisbezug soll auch durch die Betrachtung von technisch relevanten Füllstoffsystemen hergestellt werden, um mögliche Einflüsse der IF auf die mechanischen Eigenschaften zu erfassen. Die Untersuchung der

physikalischen Eigenschaften der Polymer-IF-Elastomere umfasst Messungen zum Zug-Dehnungs-Verhalten, der Härte, des Druckverformungsrestes und der elektrischen Leitfähigkeit. Anschließend soll die Medienbeständigkeit in Quellversuchen untersucht werden.

Nach Abschluss der ersten Untersuchungsreihen sollen mit Ruß gefüllte Konzentrationsreihen definiert werden. So soll eine mögliche veränderte Weichmacherwirkung nach Füllstoffzugabe beleuchtet werden, die auf einer Adsorption von IF-Ionen an der Füllstoffoberfläche beruhen könnte. Mit mechanisch-dynamischen-Analysen sollen die viskoelastischen Eigenschaften der Systeme untersucht und mit den Ergebnissen der ungefüllten Systeme verglichen werden. Mithilfe von Messungen zum Zug-Dehnungs-Verhalten und zur Härte, soll der Verstärkungseffekt der Füllstoffe in den Polymer-IF-Systemen untersucht werden. Abschließend wird die elektrische Leitfähigkeit von gefüllten Polymer-IF-Elastomeren untersucht. Hier soll der Einfluss des Füllstoffs auf die Leitfähigkeit von Polymer-IF-Systemen untersucht werden und ob die mögliche Adsorption von IF-Ionen auf der Füllstoffoberfläche zu einer, im Vergleich zu den ungefüllten Systemen, veränderten elektrischen Leitfähigkeit führt.

Zusätzlich sollen Systeme mit neuartigen Füllstoffen, wie „multiwalled carbon nanotubes“ (MWCNT), hergestellt werden. Dadurch soll der Einfluss der MWCNTs auf die elektrische Leitfähigkeit von Spezialelastomeren, sowie die mechanische Festigkeit mithilfe von Zug-Dehnungs-Messungen analysiert werden. Der Untersuchungsansatz beruht auf Erkenntnissen, die den CNTs ein außergewöhnliches Aspektverhältnis zuordnen und so zu Eigenschaften führen, die mit herkömmlichen Füllstoffen nicht erzielt werden können. Als nächstes soll das System aus Polymer und MWCNT um die Zugabe von IF erweitert werden. Anhand der Ergebnisse soll der Einfluss der IF auf die Dispergierung der MWCNTs untersucht werden und der damit verbundene Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit sowie die mechanische Festigkeit.

Das folgende Diagramm stellt noch einmal anschaulich den Lösungsweg zur Verfolgung der geschilderten Zielsetzung dar.



Nicht alle acht ionischen Flüssigkeiten, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium (PY1,4) und 1-Butyl-3-methyl-imidazolium (BMIm) in Kombination mit Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (Tf₂N), Nonafluorbutansulfonat oder Nonafat (Nf), Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Heptafluorbutanoat (HFB), sollen systematisch in allen Kautschuken untersucht werden. Zunächst soll ein vollständiges Analyseprogramm, das alle zur Verfügung stehenden ionischen Flüssigkeiten beinhaltet, an dem fluorierten Copolymer durchgeführt werden. Anhand der Ergebnisse sollen anschließend zwei Verbindungen ausgewählt werden, die die vielversprechendsten Ergebnisse lieferten.

Diese Substanzen sollen für die Untersuchungen im HNBR mit einem mittleren ACN-Gehalt und dem fluorierten Terpolymer, sowie den gefüllten Polymer-IF-Systemen verwendet werden. Dabei sollen die gleichen Untersuchungen angewendet werden, wie beim fluorierten Copolymer. So soll ein polymerbezogener Einfluss der IF beleuchtet werden. Dies soll durch einen Ergebnisvergleich der FKM-, sowohl Co- als auch Terpolymer, mit den HNBR-Systemen realisiert werden. Zum Schluss soll der Einfluss einer ionischen Flüssigkeit auf die HNBR-Typen mit unterschiedlicher Polarität erforscht werden. Hier soll vor allem ein von der Polarität des HNBR abhängiger Weichmachereinfluss der IF untersucht werden. Die Analyse der Weichmacherwirkung soll mithilfe von T_g-Messungen, sowie Bestimmungen zum Zug-Dehnungs-Verhalten erfolgen. Abschließend soll das Quellungsverhalten der Systeme aus IF und den HNBR-Typen mit unterschiedlicher Polarität bestimmt werden. Die Polarität des HNBR könnte zu einer polaritätsabhängigen Löslichkeit der IF führen und dadurch das Quellungsverhalten in organischen Lösungsmitteln beeinflussen.

3 Stand des Wissens

Im Folgenden werden theoretische Aspekte zu ionischen Flüssigkeiten behandelt, insofern sie der gewählten Zielsetzung der Arbeit dienen. Weiterhin wird der Mechanismus der Weichmachung behandelt und der Stand der Forschung zur Wirkung von Weichmachern in den genannten Spezialpolymeren dargestellt.

Schließlich werden die zum Verständnis erforderlichen Informationen über Polymereigenschaften dargestellt und vertieft auf die Spezialpolymere FKM und HNBR näher eingegangen.

Zum Abschluss des Kontextes werden die verstärkenden Eigenschaften von Füllstoffen in Polymeren vorgestellt, da in einem zusätzlichen Untersuchungsschritt der Einfluss von Füllstoffen auf die Polymer-IF-Systeme untersucht wurde.

3.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten wurden erstmals 1914 in der Veröffentlichung von Paul Walden „Über die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze“ vorgestellt [7]. Darin werden Eigenschaften verschiedener Ammoniumsalze beschrieben und die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Molekülsymmetrie aufgezeigt [6],[7],[9]. In Abb. 1 sind die Strukturen dieser Ammoniumverbindungen mit den dazugehörigen Schmelzpunkten dargestellt, wie von Walden angegeben.

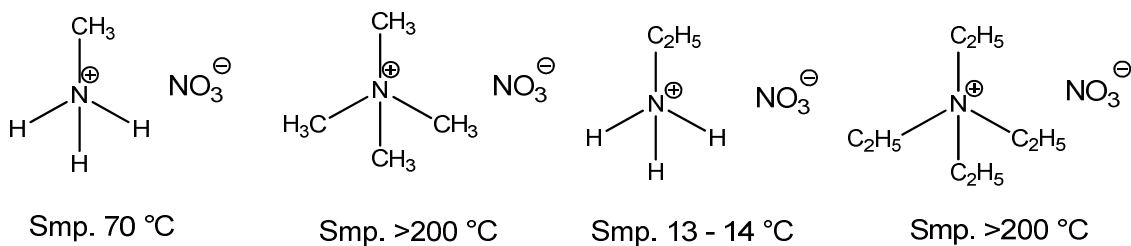


Abb. 1: Strukturen und Schmelzpunkte von Ammoniumverbindungen auf Grundlage der Arbeiten von Paul Walden.

Für symmetrische Moleküle wie Tetramethylammoniumnitrat oder Tetraethylammoniumnitrat wurden deutlich höhere Schmelztemperaturen gemessen, in beiden Fällen von über 200 °C, als für unsymmetrische Moleküle wie Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 13 – 14 °C [7]. Aus dieser Gruppe erfüllen Methyl- bzw. Ethylammoniumnitrat die Eigenschaften, die nach heutiger Definition ionischen Flüssigkeiten zukommen. So heißt es in [8]: „Ionische Flüssigkeiten sind ausschließlich aus Ionen bestehende Flüssigkeiten. Es handelt sich prinzipiell um Salzschnmelzen mit niedrigen Schmelzpunkten. Im Allgemeinen

rechnet man nicht nur die bei Umgebungstemperatur flüssigen, sondern auch alle unter 100 °C schmelzenden Salzverbindungen dazu.“

Das anfänglich begrenzte wissenschaftliche Interesse an der von Walden entdeckten Substanzklasse, begann mit der Entdeckung möglicher Anwendungen der ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt für elektrochemische Prozesse zu wachsen [5],[10]-[12]. Es werden Chloraluminatverbindungen beschrieben, die bei Raumtemperatur flüssig, allerdings instabil gegenüber Reduktionsreaktionen sind. Stabilere Verbindungen wurden mit der Entwicklung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Imidazolium-Kationen bekannt [6],[13]. Ein weiterer Entwicklungsschub bezüglich neuer Kation-Anion-Kombinationen, ergab sich durch den Einsatz von 1-Ethyl-3-methylimidazolium Kationen in Kombination mit Anionen wie NO_2^- , MeCO_2^- , NO_3^- oder BF_4^- [14], wobei sich herausstellte, dass diese Verbindungen besonders Luftfeuchtigkeit absorbieren, was zur Entwicklung von hydrophoben Anionen wie bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid führte. Mit der wachsenden Anzahl neuer Ionen entwickelten sich eine eigenständige Nomenklatur und Abkürzungen. So wird bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid als Tf_2N abgekürzt [15]-[17]. Der Vorteil von Verbindungen basierend auf dem Tf_2N -Anion besteht in ihrer Hydrophobie, der hohen thermischen Stabilität und einem hohen elektrochemischen Stabilitätsbereich von 5 – 6 V. Wasser besitzt im Vergleich dazu lediglich ein elektrochemisches Fenster von 1,23 V [6]. Das elektrochemische Fenster beschreibt den Spannungsbereich eines Elektrolyten, in dem er sich stabil gegenüber Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen zeigt.

Der Einsatz von IF in der Synthese hatte zur Folge, dass die Zahl der Publikationen seit 2000 exponentiell angestiegen ist [5],[6]. IF werden als Lösungsmittel in organischen Synthesen eingesetzt, u. a. zur Erhöhung der Selektivität von Reaktionsprodukten, zur Erhöhung der Reaktionsausbeute, zur besseren Produktaufarbeitung sowie zur Immobilisierung von Katalysatoren. Zu diesen organischen Synthesen zählen beispielsweise die Baylis-Hillmann- oder Heck-Reaktion [72]. Das Anwendungsgebiet von IF in der modernen chemischen Forschung scheint aufgrund der Kombinationsmöglichkeiten zwischen Kationen und Anionen nahezu unbegrenzt. Aktuelle Forschungsarbeiten befassen sich im Wesentlichen mit der Strukturaufklärung [18]-[20], der Bestimmung elektrochemischer Eigenschaften [21]-[23] und dem Einsatz in der Nanotechnologie. In diesem Zusammenhang ist vor allem eine gesteigerte elektrische Leitfähigkeit von Interesse [23],[24].

3.1.1 Synthese

Aufgrund der Möglichkeit die strukturelle Zusammensetzung von ionischen Flüssigkeiten an die spezielle Anwendung anzupassen, sind mögliche Strukturen von Anionen und Kationen, sowie ihre Herstellung in Veröffentlichungen zusammengefasst worden [5],[9],[25]-[28]. Trotz

der nahezu unbegrenzt möglichen Anion-Kation-Kombinationen bilden IF mit 1,3-Dialkylimidazolium Kationen einen Schwerpunkt [5]. Die Syntheseschritte zur Generierung von IF mit dialkyliertem Imidazolium Kation sollen beispielhaft dargelegt werden.

Die Herstellung von IF erfordert zwei Reaktionsschritte. Zum einen ist es die Alkylierung eines Nucleophils und zum anderen ein anschließender Anionenaustausch zur Generierung der gewünschten Salzverbindung. Als Alkylierungsmittel werden insbesondere Alkylhalogenide eingesetzt, mit denen Nucleophile wie Imidazol, Pyridin, Pyrrol oder Phosphate alkyliert werden [5],[25]-[28].

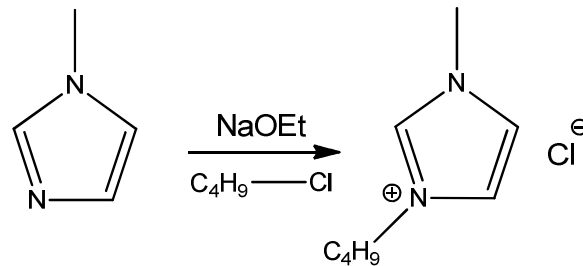


Abb. 2: Alkylierung von Methylimidazol mit 1-Chlorbutan zur Herstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid.

Das in Abb. 2 dargestellte Reaktionsprodukt, 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid, ist bereits eine ionische Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von 65 – 69 °C [25]. Das Halogenidanion kann anschließend durch ein anderes Anion ausgetauscht werden, wobei zwei Varianten unterschieden werden: Die Reaktion des Halogensalzes mit einer Lewis-Säure oder der Anionenaustausch mittels Anionenmethathese. Die Reaktion mit einer Lewis-Säure erfolgt in vielen Fällen mit Aluminiumtrihalogeniden oder Bortrihalogeniden (Abb. 3).

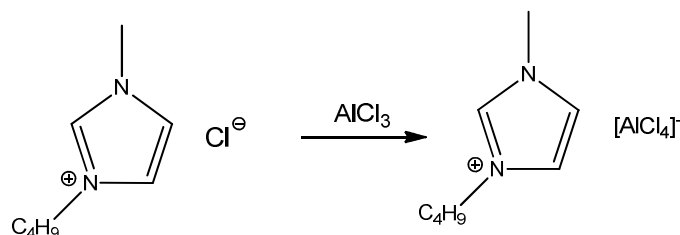


Abb. 3: Reaktion von 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid mit Aluminiumtrichlorid zur Herstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium Aluminiumtetrachlorid.

Mit Hilfe der Anionenmethathese werden unter anderem die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen mit dem Imidazolium-Kation und dem bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid-Anion hergestellt. Das Halogensalz reagiert dabei mit dem Lithiumsalz des bis-(trifluormethylsulfonyl)-imids in einem organischen Lösungsmittel wie Dichlormethan bei Raumtemperatur für 24 h.

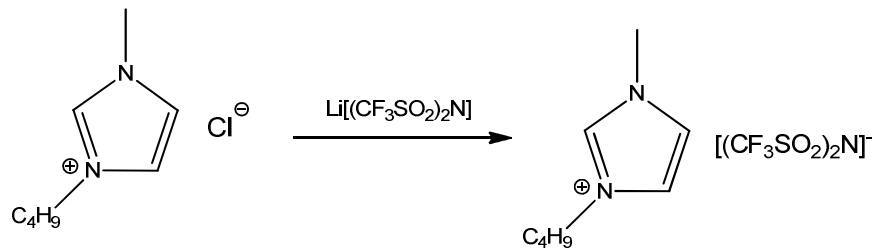


Abb. 4: Reaktion von 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid mit dem Lithiumsalz des bis-(trifluormethylsulfonyl)-imids zur Herstellung von 1-Butyl-3-methylimidazolium bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid.

In Abb. 5 sind exemplarisch weitere Strukturen von Kationen dargestellt, wie sie heute in verschiedenen Forschungsbereichen eingesetzt werden [5],[9],[26],[27]:

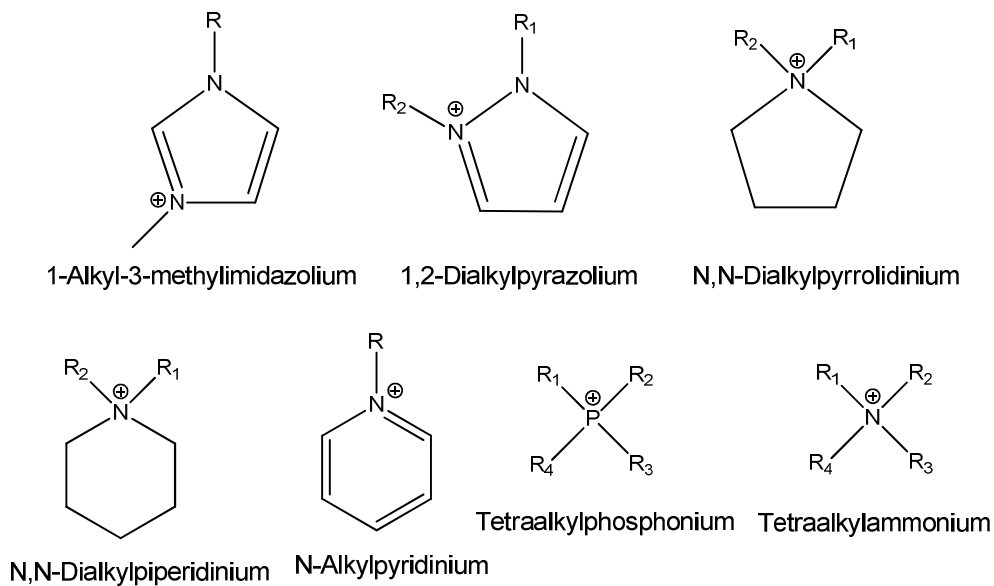


Abb. 5: Typische Strukturen von Kationen aktuell eingesetzter ionischer Flüssigkeiten.

Die dargestellten Kationen werden anschließend mit Anionen kombiniert. Beispiele sind in Abb. 6 angeführt.

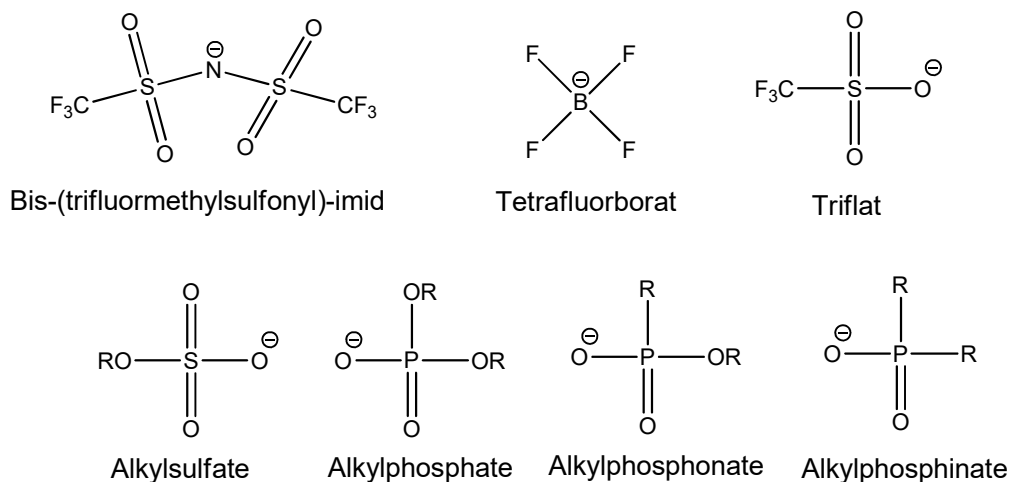


Abb. 6: Typische Strukturen von Anionen aktuell eingesetzter ionischer Flüssigkeiten.

Da es eine große Zahl von Strukturen der Anionen und Kationen gibt, die je nach Anwendung bzw. Eigenschaft variiert werden können, bezeichnet man IF auch als „Designer Solvents“. Die Eigenschaften dieser Verbindungen wie Kristallstruktur, Schmelzpunkt, Leitfähigkeit oder Dichte hängen stark von der Ionenstruktur und der Länge der Alkylreste der Kationen ab.

3.1.2 Eigenschaften

Zu den außergewöhnlichen Eigenschaften von IF gehören der sehr geringe Dampfdruck, die thermische Stabilität, die elektrische Leitfähigkeit, die elektrochemische Stabilität, ein ausgedehnter Flüssigbereich, von bis zu 450 °C, und die große Variationsbreite von Eigenschaften wie Polarität, Dichte und Viskosität [8].

Eine entscheidende Struktureigenschaft ist definitionsgemäß der geringe Schmelzpunkt. Einige ionische Flüssigkeiten besitzen keinen Schmelzpunkt, sondern lediglich eine tiefe Glas temperatur von bis zu -100 °C. Die Kristallstruktur der IF hat einen dominierenden Einfluss auf den Schmelzpunkt der Substanzen. Daher wird im Folgenden die Kristallstruktur von IF-Verbindungen eingehender ausgeführt, beginnend mit einem Vergleich zu üblichen anorganischen Salzen.

3.1.2.1 Kristallstruktur

Wie anorganische Salze, bilden IF Kristallstrukturen die aus Ionen aufgebaut sind. Die Anziehungskraft zwischen Kationen und Anionen in solchen Kristallstrukturen wird durch das Coulombsche Gesetz beschrieben [29],[30]:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_K e z_A e}{r^2} \quad (1)$$

worin z_K und z_A die Ladungszahl von Kation bzw. Anion, ϵ_0 die dielektrische Feldkonstante, e die Elementarladung und r der Abstand der Ionen bedeuten.

Wesentlich ist, dass die Anziehungskraft F mit dem Quadrat des Ionenabstandes abnimmt und mit höherer Ladungszahl der Ionen zunimmt.

Die auf die Ionen wirkenden Abstoßungskräfte werden durch die Elektronenhüllen der einzelnen Ionen hervorgerufen und werden stärker je kürzer der Abstand der Ionen zueinander wird. Nähern sich die entgegengesetzt geladenen Ionen an, werden gleichzeitig die Anziehungskräfte und die Abstoßungskräfte größer. Allerdings steigen die Abstoßungskräfte mit kürzerem Abstand stärker an und es ergibt sich ein optimaler Gleichgewichtszustand in dem sich die Elektronenhüllen berühren aber nicht durchdringen [29],[30]. Die Stärke der Ionenbindung nimmt mit kleinerem Ionenradius und höherer Ladungszahl der Ionen zu. Mithilfe der Radienquotienten können die

Koordinationsverhältnisse in einem Gitter abgeschätzt werden. Beispielsweise wird für Natriumchlorid ein Wert zwischen 0,414 und 0,732 angegeben. Dementsprechend ist jedes Na^+ -Ion oktaedrisch von 6 Cl^- -Ionen und jedes Cl^- -Ion oktaedrisch von 6 Na^+ -Ionen umgeben (Abb. 7) [29],[30].

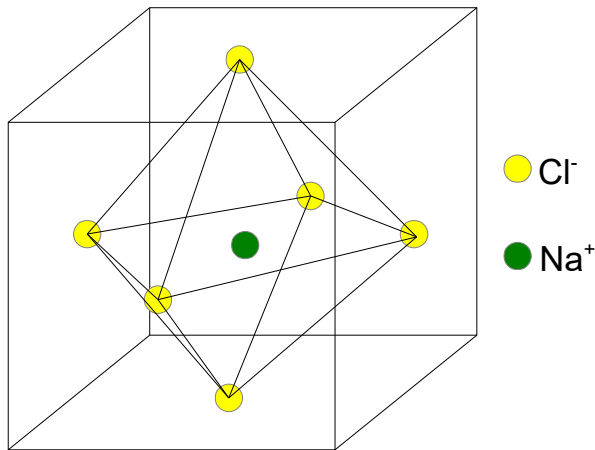


Abb. 7: Kristallstruktur von Natriumchlorid mit einer Koordinationszahl von 6. Jedes Na^+ -Ion ist oktaedrisch von 6 Cl^- -Ionen und jedes Cl^- -Ion oktaedrisch von 6 Na^+ -Ionen umgeben.

Die Gitterenergie beschreibt die Energie, die freigesetzt wird wenn ein Mol einer kristallinen Verbindung aus ihren zunächst unendlich voneinander entfernten Bausteinen zusammengesetzt wird. Zur Berechnung der Gitterenergie werden folgende Energiebeiträge berücksichtigt [29]: anziehend wirkende Wechselwirkungskräfte oder London-Kräfte, Abstoßungskräfte durch sich annähernde Elektronenhüllen, Nullpunktsenergie, Anziehungskräfte aus Wechselwirkungen zwischen Molekülen mit Dipolcharakter oder durch entgegengesetzt geladene Ionen. Für

das oben angeführte Beispiel Natriumchlorid bilanziert sich die Gitterenergie wie folgt [29]:

- 867 kJ/mol = Coulomb Energie
- 92 kJ/mol = Abstoßungsenergie
- 18 kJ/mol = Dispersionsenergie
- 6 kJ/mol = Nullpunktsenergie

Somit wird bei Bildung eines NaCl-Gitters ein Energiebetrag von 787 kJ/mol frei, der entscheidend durch die Coulombschen Anziehungskräfte bestimmt und in guter Näherung durch folgenden Zusammenhang beschrieben wird [30]:

$$E_C = -\frac{z_K^2 e^2 N_A A}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2)$$

worin A die Madelung Konstante darstellt und die Wechselwirkungen zwischen allen Ionen im Gitter beschreibt. In Kristallen, deren Gitterenergie zum Großteil durch die Coulombschen Anziehungskräfte bestimmt wird, kann mit Hilfe der Madelung Konstante abgeschätzt werden, welcher Strukturtyp energetisch bevorzugt sein sollte. Daraus folgt, dass die Gitterenergie mit steigender Ionenladung und abnehmendem Ionenradius größer wird [29],[30].

Im Unterschied zu den anorganischen Salzen werden IF aus organischen Kationen in Kombination mit anorganischen oder organischen Anionen, mit der Ionenladung 1 gebildet.

Damit ergeben sich die Unterschiede in den Eigenschaften schon allein aus strukturellen Merkmalen wie Größe und Asymmetrie der ionischen Moleküle, sowie deren unterschiedlichen Eigenschaften.

Entscheidend für die geringen Schmelzpunkte der Verbindungen dieser Substanzklasse ist die ungeordnetere Kristallstruktur im Vergleich zu anorganischen Salzen. Abb. 8 zeigt beispielhaft die Kristallstruktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluorsulfonyl)-imid [31].

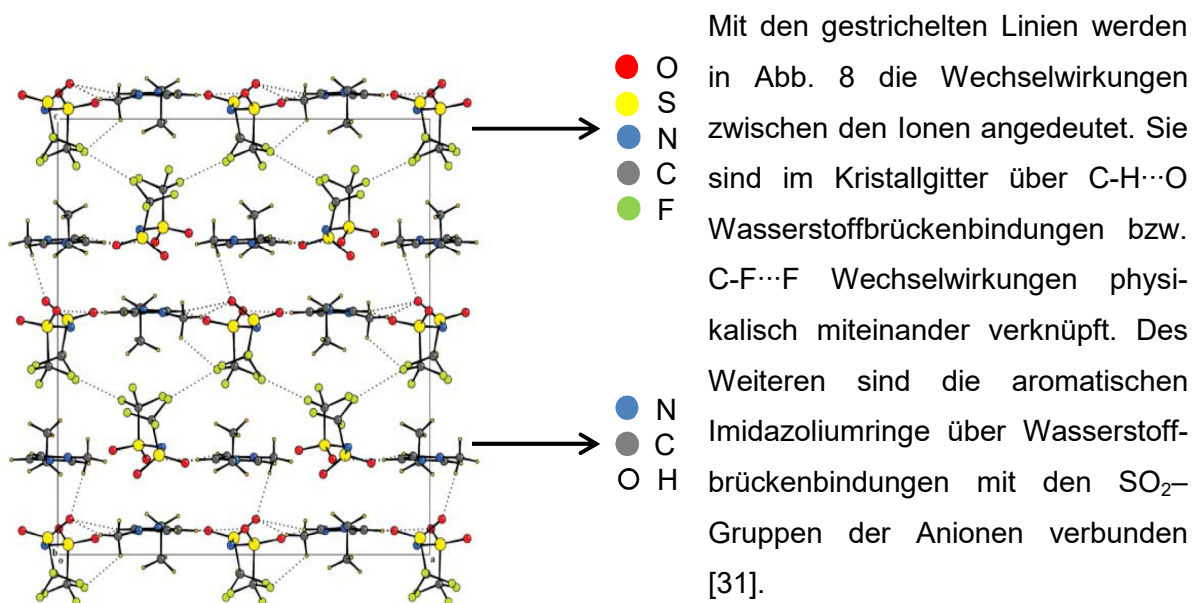


Abb. 8: Kristallstruktur von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluorsulfonyl)-imid, die gestrichelten Linien kennzeichnen die Wechselwirkungen zwischen H- und O-Atomen sowie zwischen den F-Atomen [31].

Die Kristallstruktur von ionischen Verbindungen, die aus Tf₂N-Anionen und Imidazolium-Kationen aufgebaut sind, ist [32] zu entnehmen. Die Wechselwirkungen zwischen den Tf₂N-Anionen und den drei äquatorial angeordneten H-Atomen der disubstituierten Imidazoliumringe ergeben Wasserstoffbrückenbindungen: C-H...O und C-H...N. Aus den intensiven Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen geht jedoch eine strukturelle Besonderheit hervor. Das Tf₂N-Anion wird in einer energetisch höheren Konformation stabilisiert. Die CF₃-Reste des Anions befinden sich, bezogen auf diese Konformation, in einer ungewöhnlichen cis-Anordnung, so dass dadurch separierte fluorhaltige Domänen gebildet werden. Es entsteht eine zweidimensionale, schichtartige Struktur, in der die fluorhaltigen Bereiche deutlich von den Bereichen ohne C-F-Bindungen unterschieden werden können [32]. Diese Schichtstruktur wird auch in Abb. 8 angedeutet.

Die möglichen Wechselwirkungen der Ionen und die dadurch entstehende dreidimensionale Kristallstruktur ist Inhalt weiterer Publikationen [33]-[36]. Die Interaktion der Ionen in der Kristallstruktur von ionischen Flüssigkeiten erfolgt über komplexe Mechanismen, was zur supramolekularen Anordnung von dreidimensionalen Netzwerken auf der Basis von Wasserstoffbrückenbindungen führt [33]. Es ergeben sich weitmaschige Strukturen, die

lediglich über die miteinander in Wechselwirkung stehenden H-Brückenbindungen zusammengehalten werden. Solche Überstrukturen konnten für ionische Kombinationen bestehend aus EDTA-Anionen und Diphosphonium-Kationen nachgewiesen werden [37].

Die in dieser Struktur dominierenden Wasserstoffbrückenbindungen haben allerdings keinen sonderlich starken Einfluss auf das Schmelzverhalten der ionischen Flüssigkeiten [9]. Einen weitaus größeren Einfluss hat die Packung der einzelnen Ionen in einer Elementarzelle, die von der Größe der Alkylreste an den Kationen bestimmt wird. Abb. 9 zeigt den Einfluss der Kettenlänge des Alkylrestes auf den Schmelzpunkt [9],[38].

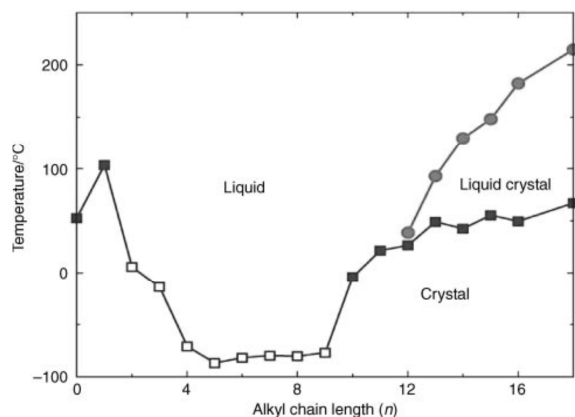


Abb. 9: Phasendiagramm von 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluorborat, das die Schmelzpunkte (gefüllte Quadrate), Klärpunkte (Kreise) und Glasübergangstemperaturen (ungefüllte Quadrate) darstellt [38].

Zunächst sinkt mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes der Schmelzpunkt bis zu einer C-Atom Anzahl von $n = 3$. Mit $n > 3$ zeigen die entsprechenden Verbindungen ein anderes Phasenverhalten ohne Schmelzbereich aber mit einer Glasübergangstemperatur (T_g). Es ergibt sich ein Plateaubereich mit annähernd konstanter T_g . Mit weiter steigender Kettenlänge zeigt sich ein sprunghafter Anstieg der Phasenübergangstemperaturen, was größeren Wechselwirkungen zwischen den CH_2 -Gruppen der Alkylreste der Kationen zugeordnet wird [9].

Die Kristallstrukturen von ionischen Flüssigkeiten mit sehr großen Alkylresten ($n > 12$) sind gekennzeichnet durch geordnete Strukturen, die wiederum durch eine Schichtstruktur von ineinander greifenden Alkylresten gekennzeichnet sind [9],[18],[39]. Bezeichnend hierfür ist die Bildung von Flüssigkristallphasen, die dann entstehen, wenn kristalline Strukturen bei erhöhten Temperaturen zu schmelzen beginnen, aber zusätzlich einen sogenannten Klärpunkt bei deutlich höheren Temperaturen besitzen [9],[18],[39],[40],[42]. Bei kristallinen Flüssigkeiten, auch als Mesophasen bezeichnet, bricht bei höheren Temperaturen die Kristallstruktur zusammen, wobei jedoch eine Vorzugsrichtung der Moleküle zueinander verbleibt, die je nach Struktur als smektische oder nematische Phasen auftreten. Charakteristisch ist die parallele Ausrichtung der Moleküle in diesen Phasen [40]-[42].

Ionische Flüssigkeiten deren Kationen lange Alkylreste aufweisen ($n > 12$) können ebenfalls den Mesophasen zugeordnet werden. Durch das Verzahnen der langen Alkylreste entstehen amphiphile Strukturen mit hydrophobem Charakter, induziert durch die langen Alkylreste und hydrophilem Charakter, induziert durch die geladene Imidazolium Kopfgruppe [9],[18],[39]. In Abb. 10 ist ein Beispiel einer solchen Struktur dargestellt [18].

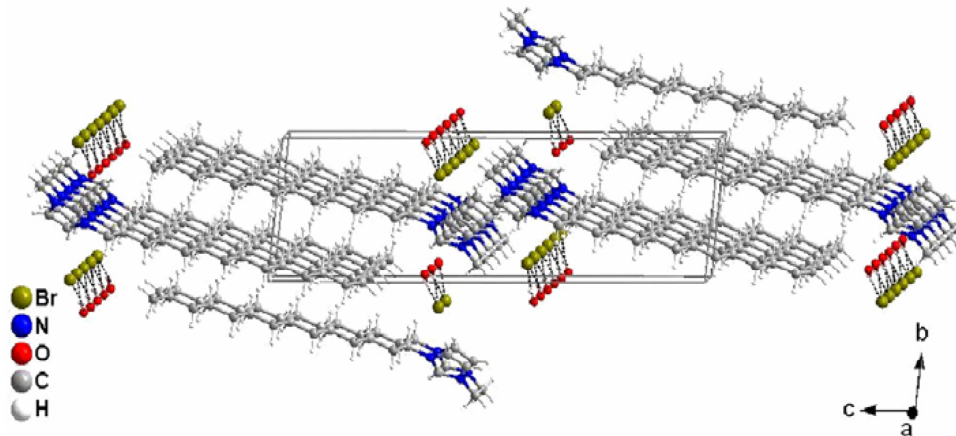


Abb. 10: Kristallstruktur von $[C_{14}mim]Br \cdot H_2O$ [18].

Aufgrund der Schichtstruktur, die auf van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten beruht, wird ionischen Flüssigkeiten mit langem Alkylrest das Fließverhalten von smektischen Flüssigkeiten zugeordnet. Beim Fließen gleiten die Molekülebenen übereinander hinweg. Es ist kein isotropes Fließverhalten wie bei „normalen“ Flüssigkeiten zu beobachten. Im Gegensatz dazu zeigen nematische Flüssigkeiten eher das Verhalten von „normalen“ Flüssigkeiten, gekennzeichnet durch eine niedrige Viskosität, gutem Fließverhalten und einer Orientierung, die lediglich auf einer Fernordnung beruht [40]-[42].

3.1.2.2 Viskosität und Dichte

Ionische Flüssigkeiten zeigen das typische Verhalten von newtonschen Flüssigkeiten, d.h. ihre Viskosität ist vom zeitlichen Deformationsverlauf unabhängig. Allgemein wird bei IF eine starke Temperaturabhängigkeit der Viskosität beobachtet, die um bis zu 27 % höhere Werte bei einer Temperaturdifferenz von 5 K (293 K auf 298 K) aufweisen kann [5],[43],[44].

Eine Korrelation zwischen der Struktur der Anionen bzw. Kationen und ihrem Einfluss auf die Viskosität wurde diskutiert. Sie konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da Verunreinigungen einen starken Effekt auf die Viskosität von IF haben und somit die Interpretation von Messergebnissen erschwert. Eine geringe Menge Wasser (2 Gew. %) beispielsweise verringert die Viskosität von 1-Butyl-3-methylimidazolium tetratetrafluorid um 50 % [5]. Nichts desto trotz wird ein klarer Zusammenhang zwischen der Viskosität und den IF-Anionen festgestellt. Höhere Viskositäten werden bei IF mit Anionen gemessen, die im Vergleich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [5].

Mit Bezug zu den Kationen der IF beeinflusst die Länge des Alkylrestes am Kation entscheidend die Viskosität. Es gilt: Je größer der Alkylrest, desto höher wird die Viskosität. Allerdings führt auch eine höhere Molekülsymmetrie des Kations zu höheren Viskositäten, was im Fall des Imidazolium-Kations bedeutet, dass je mehr verschiedene Alkylsubstituenten am Ring gebunden sind, desto niedriger ist die Viskosität der entsprechenden IF [5].

Die Dichte von ionischen Flüssigkeiten ist weitaus weniger abhängig von Verunreinigungen und vom Wassergehalt. Auch hier wurde eine Eigenschaftsabhängigkeit zwischen der Größe des Alkylrestes am Kation und der Dichte festgestellt. Mit kürzerem Alkylrest steigt die Dichte, da die Ionen in ihrer Kristallstruktur dichter gepackt werden können, als mit voluminöseren Kationen, die einen großen Alkylrest besitzen [5],[9],[20]. In diesem Zusammenhang wurde beobachtet, dass IF der gleichen Zusammensetzung im festen Aggregatzustand eine höhere Dichte besitzen als im flüssigen Zustand [20]. Ionische Flüssigkeiten zeigen dementsprechend eine Dichteänderung beim Phasenübergang von dem flüssigen zum festen Zustand. Werden Substanzen mit gleichem Kation aber unterschiedlichen Anionen betrachtet, nimmt die Dichte der Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht der Anionen zu [20],[45].

3.1.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Ionische Flüssigkeiten sind ausschließlich aus Ionen aufgebaut, so dass die Leitfähigkeit der Substanzen auf Ionenleitung beruht [46]-[50]. Zu den am häufigsten untersuchten IF zählen Verbindungen mit dem Imidazolium-Kation, für die Leitfähigkeiten in einem Bereich von $10^{-3} - 10^{-4}$ S/cm gemessen wurden.

In der Theorie wird die Ionenleitfähigkeit bei Elektrolytlösungen nach Anlegen einer Potentialdifferenz der Beweglichkeit der Ionen zugeordnet. Effekte, die die Leitfähigkeit negativ beeinflussen, werden als Ionenwiderstand beschrieben [51]. Entscheidend für den Transport von Ladungsträgern durch ein entsprechendes Medium sind, im Fall eines Konzentrationsgefälles, die Beweglichkeit der Ionen, die Viskosität des Elektrolyts und das Diffusionsvermögen der Ionen, die durch die Nernst-Planck Beziehung verbunden sind [51],[52]:

$$D_{i0} = u_i k_B T \quad (3)$$

D_{i0} beschreibt den Selbstdiffusionskoeffizienten und u_i die elektrische Ionenbeweglichkeit. Die Beweglichkeit der Ionen ist wiederum mit der Viskosität und der Ionengröße über folgenden Zusammenhang verknüpft [53]:

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (4)$$

r_i steht für den Radius des Ions und η für die Viskosität der Flüssigkeit. Aus Gleichung (4) wird ersichtlich, dass die Ionenbeweglichkeit und somit die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Ionengröße und Viskosität geringer wird. Dieser Zusammenhang konnte für

große, voluminöse Ionen, zu denen auch die Ionen der ionischen Flüssigkeiten zählen, bestätigt werden [53].

Das Diffusionsvermögen von Ionen in Flüssigkeiten wird allgemein mit der Nernst-Einstein-Beziehung ausgedrückt [45]:

$$D = \frac{k_B T}{c \pi \eta r_s} \quad (5)$$

worin k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur, c eine Konstante und r_s den effektiven hydrodynamischen (Stokes) Radius beschreiben.

Mit Gleichung (5) wird ebenfalls der Zusammenhang zwischen dem Diffusionsvermögen und dem Fließvermögen $1/\eta$ dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung des Diffusionsvermögens eines gelösten Stoffes in einem Lösungsmittel liefert das Wilke-Chang Modell. Das Diffusionsvermögen wird dabei in cm^2 pro Sekunde angegeben [54]:

$$D_{AB}^0 = 1.634 \cdot \frac{(\varphi M_{r,B})^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (6)$$

worin $M_{r,B}$ die molare Masse des Lösungsmittels, η_B die Viskosität des Lösungsmittels und D_{AB}^0 das Diffusionsvermögen bei unendlicher Verdünnung und φ das Assoziationsvermögen des Lösungsmittels beschreiben. Das Diffusionsvermögen eines gelösten Stoffes mit höherem Assoziationsvermögen steigt demnach bei geringerer Viskosität des Lösungsmittels und höherer Temperatur.

Sowohl das Diffusionsvermögen der Ionen, als auch die Ionenbeweglichkeit beeinflussen entscheidend den Ladungstransport. Bezogen auf ionische Flüssigkeiten bedeutet das, dass die Strukturen der Anionen und Kationen die Leitfähigkeit beeinflussen. In drei zusammenhängenden Publikationen wurde der Einfluss von Anionen, Kationen und der Kettenlänge des Alkylrestes am Imidazolium-Kation u.a. auf die Ionenleitfähigkeit, die molare Leitfähigkeit und das Diffusionsverhalten untersucht [45],[55],[56].

Das Diffusionsvermögen von IF wurde experimentell mithilfe von NMR-Messungen bestimmt und anschließend unter Verwendung einer Vogel-Fuchler-Tamman Gleichung für das Diffusionsvermögen angepasst:

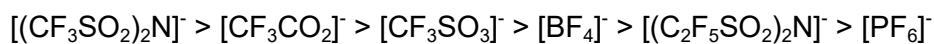
$$D = D_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (7)$$

Sowohl die experimentellen Ergebnisse zur Leitfähigkeit, als auch die daraus abgeleitete molare Leitfähigkeit wurden ebenfalls mithilfe einer Vogel-Fuchler-Tamman Gleichung beschrieben:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (8)$$

$$\Lambda = \Lambda_0 \exp[-B/(T - T_0)] \quad (9)$$

In den Formeln (8) und (9) stellen σ_0 (S/cm), Λ_0 (Scm²/mol), B (K) und T_0 (K) Konstanten dar. Im Allgemeinen konnte mit den Untersuchungen festgestellt werden, dass die Leitfähigkeit und die molare Leitfähigkeit der untersuchten Substanzen mit steigendem Diffusionsvermögen zunimmt [45]. Untersucht wurden ionische Flüssigkeiten mit einem Imidazolium-Kation und Anionen wie [PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [CF₃CO₂]⁻, [CF₃SO₃]⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻ und [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻. Sowohl die Diffusionskoeffizienten als auch die Leitfähigkeit nehmen in folgender Reihenfolge zu [45]:



In einer weiteren Publikation wurde der dominierende Effekt auf die elektrische Leitfähigkeit der Ionengröße und dem Diffusionsvermögen zugeordnet [57].

Eine Untersuchung zum Einfluss der Kettenlänge des Alkylrestes am Imidazolium-Kation, bei konstantem Anion, auf das Diffusionsvermögen und die Leitfähigkeit zeigte, dass sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Leitfähigkeit mit größerem Alkylrest verringert werden [55].

Aus dem Vergleich von 4 unterschiedlichen Kationen – Pyrrolidinium, Imidazolium, Ammonium und Pyridinium – geht hervor, dass aromatische Ringsysteme ein deutlich höheres Diffusionsvermögen und eine höhere Leitfähigkeit zeigen als nichtaromatische Kationen [56]. Dieses könnte durch den kleineren Abstand zwischen Anion und Kation in den aromatischen Systemen gegeben sein, die einen Ladungstransport erleichtern. Die positive Ladung wird symmetrisch auf das gesamte Ringsystem verteilt, während bei aliphatischen Kationen die Ladung an einem Atom lokalisiert ist. Ferner ist hier der Kontakt zwischen den Ionen durch den sterischen Einfluss der Alkylreste behindert, was wiederum zu einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit führt [56].

Publikationsübergreifend sind den Kationen ein höheres Diffusionsvermögen und eine höhere Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur zugeordnet, als den entsprechenden Anionen [45],[55],[56]. Dieses Phänomen wird auf die, in der Regel, kleinere Ionengröße der Kationen und die stärkeren Wechselwirkungsmöglichkeiten, die in Anionen wirksam sind, zurückgeführt.

3.1.3 Anwendungen von IF in Polymeren

Aufgrund der Möglichkeit die Struktur der IF zu gestalten, haben diese das Interesse der Forschung wie auch der Materialentwicklung für Anwendungen bei Polymeren geweckt.

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Polymerisation in IF [58],[67] und der Herstellung von binären Systemen, sogenannten ionischen Gelen [68]. Weiterhin wird die Generierung von elektrisch leitfähigen Polymeren und die Verbesserung der Dispergierung von Carbon Nanotubes (CNT) in Polymeren beschrieben [69],[71]. Für diese Anwendungen sind IF vor allem aufgrund des geringen Dampfdrucks, der hohen ionischen Leitfähigkeit, der hohen thermischen Stabilität und ihrer sehr guten Lösungsmitelegenschaften geeignet.

Mit ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel kann in Polymerisationsreaktionen die Polymerausbeute oder die Initiatoreffizienz erhöht werden. Für lebende anionische Polymerisationen wurde gezeigt, dass die Verwendung von IF die Reaktion extrem beschleunigt [58]. Die lebende kationische Polymerisation von 2-Ethyl-2-oxazoline wurde in einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit mit deutlich höherer Polymerisationsrate durchgeführt, als in herkömmlichen Lösungsmitteln. Als vorteilhaft erwies sich in diesem Zusammenhang auch die unterschiedliche Wasserlöslichkeit der IF und des Polymers, so dass das Polymer durch Wasserextraktion einfach isoliert werden konnte [59],[60].

Radikalische Polymerisationen zur Herstellung von Polymergelen wurden mit 2-Hydroxyethylmethacrylat in 1-Butylpyridinium tetrafluorborat durchgeführt, resultierend in der Herstellung von mechanisch stabilen und leitfähigen Polymermaterialien [60],[61]. Durch die Polymerisation von Methylmethacrylat in der Gegenwart von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid, wurden ebenfalls Polymergele mit elastomeren Materialeigenschaften und einer hohen elektrischen Leitfähigkeit hergestellt [60],[62]-[64]. Des Weiteren wurden mit Hilfe von IF Ladungsübertragungs („charge – transfer“) Polymerisationen, basierend auf Methylmethacrylat, mit einer signifikant höheren Polymerausbeute als in üblichen organischen Lösungsmitteln wie z.B. DMSO durchgeführt. Allerdings sank das Molekulargewicht des Polymers unter Verwendung von IF als Lösungsmittel um ca. 30 %, verglichen zur Referenzpolymerisation in DMSO [60],[65]. Die Wirkung ist abhängig von der Art der IF. So führt die Synthese in Pyrrolidinium bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid zu einer signifikanten Erhöhung des Molekulargewichts von Polymethylmethacrylat von 800 Da (Methylenchlorid als Lösungsmittel) auf 49-76 kDa [60],[66].

Zusätzlich werden IF dazu verwendet, den Energieumsatz in exothermen Polymerisationsreaktionen zu kontrollieren. Mit Durchführung der thermischen Polymerisation von Styrol und Acrylnitril in Pyrrolidinium bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid wird der Produktabbau und die Reaktionserwärmung, aufgrund der exotherm verlaufenden Reaktion, reduziert [67]. Dabei wird angenommen, dass die Zugabe der IF die Induktionszeit der Reaktion verlängert [60], wodurch eine gesteigerte Prozesskontrolle und verbesserte Reaktionsführung in industriellen Polymerisationsanlagen angedeutet wird.

Die Entwicklung ionisch leitfähiger Polymergele auf Grundlage von binären Systemen aus IF und Polymer, wird vor allem durch eine potentielle Anwendung der neuen Materialien in Energiespeichereinheiten oder zur Umwandlung elektrochemischer Energie bestimmt [68]. In diesem Zusammenhang konnten Systeme aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid und Methylmethacrylat hergestellt werden, die im Vergleich zum reinen Polymer eine signifikant niedrigere T_g und höhere Leitfähigkeit aufweisen. Insbesondere ist der höhere Ionentransport durch die Zugabe der IF nicht an die Kettenbeweglichkeit des Polymers gebunden. Der Ionentransport bleibt auch im Bereich der T_g erhalten, da nur eine schwache Wechselwirkung zwischen Polymerkette und ionischer Flüssigkeit vorhanden ist [68].

Die Verwendung von CNTs in Polymeren als eine neue Klasse von Füllstoffen, beruht vor allem auf den außergewöhnlichen Eigenschaftsverbesserungen, die für CNT-Polymer-Systeme im Vergleich zu üblichen Ruß-Polymer-Systemen erzielt werden können. Eine Einarbeitung von CNTs in die Polymermatrix erhöht beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Dekaden auf bis zu 10^{-1} S/cm. Des Weiteren werden die mechanischen Eigenschaften von Polymeren stark verbessert. Nicht nur die Reißfestigkeit und Reißdehnung der Materialien, sondern auch die Spannungswerte und Festigkeiten bei Dehnung werden, im Vergleich zu rußgefüllten Systemen, erhöht. Zur Verbesserung der Dispersion und Kompatibilisierung der CNTs wurden ionische Flüssigkeiten eingesetzt [69]. IF wurden dazu verwendet die Oberfläche von „multiwalled carbon nanotubes“ (MWCNT) so zu modifizieren, dass die Einarbeitung in Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) verbessert wird [70]. Die erhaltenen Materialien zeigten eine leicht erhöhte Glasübergangstemperatur, eine höhere Zugfestigkeit und Reißdehnung. Ähnlich positive Effekte wurden bei Kombinationen aus IF und CNTs hinsichtlich der thermischen Leitfähigkeit untersucht. Die Untersuchungen lieferten eine um 26 % erhöhte thermische Leitfähigkeit für Materialien aus CNTs und IF [71]. Solche Systeme könnten in modernen Industrieanlagen verwendet werden, wo außergewöhnliche thermische Leitfähigkeiten gefordert sind, um beispielsweise Reaktionswärme aus einem Prozess abzuführen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten bestehen als Lösungsmittel für organische Synthesen, in elektrochemischen Anwendungen zur Extrahierung von Metallen, in der Biomedizin, in Brennstoffzellen, in Solarpaneelen, zur Medikamentenherstellung oder in der Nanochemie [6],[72].

Die erste kommerzielle Anwendung von ionischen Flüssigkeiten in der Industrie wurde von der Firma BASF im Jahr 2002 eingeführt. Mit dem BASILTM (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) Prozess werden Alkoxyphenylphosphine hergestellt, die wiederum als Fotoinitiatoren zur Härtung von Druckfarben und Lacken mittels UV-Licht eingesetzt werden. Mit Zusatz von 1-Methylimidazol müssen die beim Prozess entstehenden Säuren nicht mehr

durch Zugabe von Triethylamin abgefangen werden, wodurch eine schwer zu trennende, viskose Paste, Triethylammoniumchlorid, entsteht. Vielmehr wird die IF 1-Methylimidazolium chlorid gebildet, die bei 74 °C flüssig ist und durch einfache Phasentrennung separiert werden kann [6],[73].

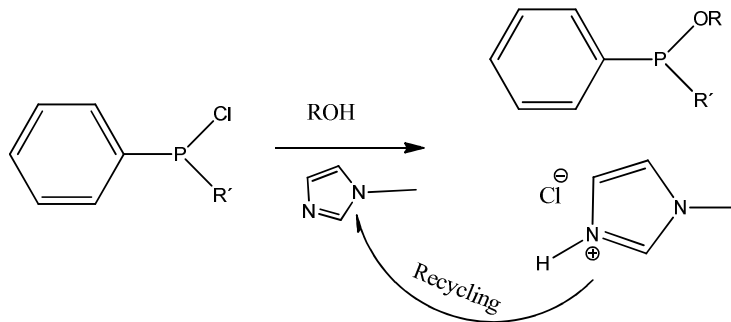


Abb. 11: Reaktionsschema des von der BASF eingeführten BASIL™-Prozesses.

Zusätzlich wurden IF bereits in biomedizinischen Prozessen eingesetzt, um übliche organische Lösungsmittel zu ersetzen [72],[74],[75]. Im Zusammenspiel mit IF wurden bereits Enzympolymerisationen, Extraktionen von Enzymen und Proteinen aus Biokatalysen, sowie die Gewinnung von Biotreibstoff durchgeführt [72].

In den intensiven Forschungsbemühungen nach erneuerbaren Energien wurden nanokristalline, Farbstoff-lichtempfindliche Solarzellen entwickelt, basierend auf TiO₂ Nanopartikeln, die zwischen transparenten Elektroden, umgeben von einem flüssigen Elektrolyten, eingeschlossen sind [72],[76]. Die Solarzellen sind kostengünstiger als herkömmliche Zellen und können mit einer Effizienz von 10 % betrieben werden, bezogen auf die Umwandlung von Solarenergie in elektrische Energie. Nachteile des flüssigen Elektrolyten sind mögliche Leckagen, Zersetzung sowie die Verdampfung der Flüssigkeit [72],[76]. Hier zeigen IF das Potential, in Kombination mit einem VDF / HFP Copolymer, als fester Elektrolyt eingesetzt werden zu können. Ein Vorteil in der Verwendung der IF-haltigen Elektrolyten liegt darin, dass die Energieumwandlung weniger stark von der Lichtintensität abhängt [76].

Die Anwendung von IF-haltigen Elektrolyten in Li-Ionen Batterien, bewirkt eine höhere elektrochemische Stabilität und einen verbesserten Transport der Li⁺-Ionen durch den Elektrolyten, aufgrund der hohen Ionenleitfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten [72],[77]-[80]. Die höhere Leitfähigkeit erleichtert den Li⁺-Ionen-transport und erhöht den Wirkungsgrad der Zelle. Die Zugabe von 30 Gew. % IF erhöht die Leitfähigkeit des Elektrolyten um 1 Dekade und kann weiter gesteigert werden, indem der IF-Gehalt angehoben wird. Die theoretische Kapazität einer Li/Elektrolyt/LiFePO₄ Batterie, wird mit den IF-haltigen Elektrolyten zu 90 % erreicht, bei einer Ladungseffizienz von 99 % und einer verbleibenden Batteriekapazität von 97,5 % nach 50 Entladungszyklen [72],[77],[80]. Zudem hat der niedrige Dampfdruck der IF einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf eine erhöhte Sicherheit der elektrochemischen Zellen [72],[80].

Eine weitere wichtige Anwendung von IF ist in der elektrochemischen Abscheidung von Metallen oder Legierungen aus IF-haltigen Lösungen zu finden. So konnte Aluminium aus einer Lösung von 1-Butyl-3-methylimidazolium chlorid in AlCl_3 mit einer Reinheit von $> 99,9\%$ und einer Effizienz von $> 98\%$ abgeschieden werden [81]. Auch konnten Legierungen aus Titan und Aluminium mit einem Titangehalt von bis zu 27 Gew. % und einer Effizienz von 78 – 85 % generiert werden. Gleichzeitig wurde der Energieverbrauch und die Emission von Schadstoffen reduziert [81]. Vor allem die hohe elektrochemische Stabilität und die Möglichkeit der flüssig-flüssig Extraktion durch die Zugabe von IF erweisen sich in dem Zusammenhang als hilfreich.

Die geschilderten Beispiele demonstrieren das Anwendungspotential von ionischen Flüssigkeiten in unterschiedlichen Bereichen. Da die meisten Forschungsbereiche zu diesem Thema noch in den Anfängen stehen, ist ein hohes Optimierungspotential gegeben, vor allem zum Grundlagenverständnis der Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Medien.

3.2 Weichmacher in Polymeren

Zu den häufig in Kautschukmischungen eingesetzten Additiven zählen niedermolekulare Verbindungen, mit deren Hilfe die Verarbeitbarkeit und vor allem das Tieftemperaturverhalten der Elastomere positiv beeinflusst werden. Die als Weichmacher bekannten Additive bilden keine chemisch einheitliche Gruppe, sondern sind chemisch unterschiedlich aufgebaut und werden oft als Vielstoffgemische eingesetzt. Die Weichmacherzugabe bewirkt im Polymer eine Abnahme der Viskosität und eine niedrigere Glasübergangstemperatur [82],[83]. Darüber hinaus kann der Zusatz von Weichmachern auch eine phasenvermittelnde Wirkung bei Polymerverschnitten haben [84]. Da es sich bei Weichmachern nicht um chemisch einheitliche Verbindungsklassen handelt, werden sie über ihre Wirkung beschrieben, wobei in der älteren Literatur unterschiedliche Definitionen und Wirkungsmechanismen von Weichmachern angeführt werden [83],[85]. Ihrer Herkunft nach unterscheidet man zwischen Mineralölweichmachern und synthetischen Weichmachern, die in der Regel aus chemisch einheitlich aufgebauten Estern bestehen.

Mineralölweichmacher sind komplexe Kohlenwasserstoff-Vielstoffgemische, die nach ihrer Zusammensetzung in aliphatische, naphthenische und aromatische Öle unterteilt werden.

Zur Wirkung der Weichmacher bestehen Modellvorstellungen [83],[85], die eine Erhöhung der Kettenbeweglichkeit des Polymeren bzw. Abnahme der T_g , durch einen vom Weichmacher verursachten Anstieg des „freien Volumens“ der Polymerlösung erklären. Durch diesen Prozess werden kooperative Platzwechselforgänge der Kettensegmente erleichtert, d. h. die Kettenbeweglichkeit erhöht [87]. Somit ist eine Voraussetzung für die

Wirksamkeit eines Weichmachers das Vorliegen einer homogenen Lösung. Entsprechend ist die Löslichkeit eines Weichmachers in einem Polymeren eine Vorbedingung für seine Wirksamkeit. In unpolaren Kautschuken wie z.B. NR und EPDM werden hauptsächlich aliphatische und naphthenische Mineralölweichmacher eingesetzt, während aromatische Mineralöle vor allem in SBR aber auch, in etwas eingeschränktem Maße, in polaren Kautschuken, wie NBR oder CR Einsatz finden. Unter Nutzung dieses Prinzips werden Esterweichmacher wie Phtalsäure- und aliphatische Ester (Dioctyladipinsäureester) hauptsächlich in polaren Polymeren wie NBR und HNBR eingesetzt [3].

3.2.1 Weichmacherwirkung

Die Weichmacherwirkung wird anhand verschiedener Konzepte erklärt: 1) die Lubrikanten-Theorie, 2) die Gel-Theorie und 3) die Theorie des freien Volumens.

Die Lubrikanten- und Gel-Theorie stellen veraltete Konzepte dar und sollen hier der Vollständigkeit halber kurz vorgestellt werden. Die Lubrikanten-Theorie beruht auf einer Reibungsreduzierung der Polymerketten durch die Zugabe von niedermolekularen Substanzen. Dabei wird der Weichmacher als eine Art „Schmierfilm“ betrachtet, der das Abgleiten der Polymerketten aneinander erleichtert [86]. Es werden Gleitebenen betrachtet, die von Weichmachermolekülen umgeben sind und sich auf der anderen Seite in direktem Kontakt zur Polymeroberfläche befinden. Im ersten Fall werden die Weichmachermoleküle hauptsächlich über adhäsive Kräfte mit den Polymerketten verbunden, so dass bei Deformation ein aneinander abgleiten der Polymerketten ermöglicht wird. Im zweiten Fall ist die Energie größer, die aus einer Separierung von Polymer-Polymer und Weichmacher-Weichmacher-Molekülen resultiert, als die Energie, die durch Polymer-Weichmacher Kontakte freigesetzt wird. Als Resultat verstärken sich Polymer und Weichmacher gegenseitig, wodurch ein Abgleiten der Polymerketten erschwert wird [83].

In der Gel-Theorie wird angenommen, dass die Polymerstruktur durch eine dreidimensionale Waben- oder Gelstruktur zusammengehalten wird. Die Struktur entsteht durch Polymer-Polymer Kontakte entlang der Kette und erklärt die Steifheit von Polymermolekülen [82],[83]. Mit der Weichmacherzugabe werden die Kontakte zwischen den Ketten und die Steifheit der Polymerstruktur reduziert. Der Weichmacher wird im Polymer solvatisiert und es existiert ein Gleichgewichtszustand zwischen Solvatisierung und Entmischung, sowie zwischen der Bildung und Auflösung von Agglomeraten der Polymerketten [83]. Neben Weichmachermolekülen, die Kontakte zwischen den Ketten aufheben und so zu einer höheren Flexibilität der Polymerstruktur beitragen, sind in der Polymer-Weichmacher Lösung freie Weichmachermoleküle vorhanden. Diese Moleküle führen zu einer Quellung der Waben- bzw. Gelstruktur des Polymers und erhöhen die Kettenbeweglichkeit [82].

Diese Vorstellungen können nicht die Verbesserungen der Tieftemperatureigenschaften von Polymeren nach Weichmacherzugabe erklären. Dafür bedarf es einer konsistenten Vorstellung und einer kinetischen Beschreibung des Glasprozesses. Die damit verbundene Einführung des freien Volumens als Ordnungsparameter wird im Folgenden eingehender vorgestellt.

3.2.1.1 Theorie des freien Volumens

In der Theorie des freien Volumens wird angenommen, dass die Weichmachermoleküle die Polymerketten solvatisieren und durch ihre hohe molekulare Beweglichkeit insgesamt zu einer Erhöhung des für translatorische Bewegungen erforderlichen freien Volumens führen [87]. Durch die Erhöhung des freien Volumens kann unter isothermen Bedingungen die Beweglichkeit von Polymerketten über kooperative Platzwechselfvorgänge ebenfalls erhöht werden, was letztlich zu einer Verschiebung der T_g zu tieferen Temperaturen führt [88].

Polymere bestehen aus langen Kohlenstoffketten, in denen Rotationen um C–C-Einfachbindungen erfolgen. Dabei sind drei Konformationen zu unterscheiden, eine trans- und zwei gauche-Konformationen, mit folgenden Anordnungsmöglichkeiten (Abb. 12):

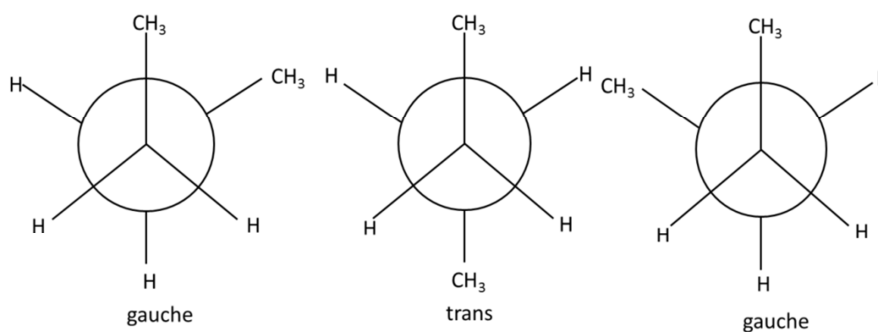


Abb. 12: Konformationsanordnungen unter Berücksichtigung einer gestaffelten (trans) und zwei um 120° gedrehte (gauche) Anordnungen. Die räumliche Anordnung in trans-Konformation beschreibt die energetisch günstigste Anordnung, während die gauche-Konformation energetisch etwas ungünstiger sind.

In Polymeren wird die Rotation von CH₂ Kettensegmenten betrachtet, die bei Deformation ihre Lage und somit die Konformation der gesamten Polymerkette ändern [87]. Kettensegmente können beispielsweise durch zwei gauche-Konformationen mit einer dazwischenliegenden trans-Konformation einer C–C-Bindung angeordnet sein. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 13 abgebildet [87].

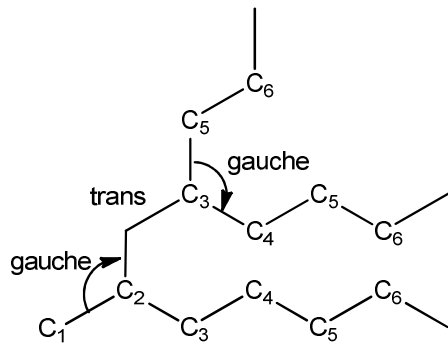


Abb. 13: Beispiel für die räumliche Anordnung eines Kettensegments in einem Polymer [87].

Bei Deformation wird eine bestimmte Kettenkonformation energetisch bevorzugt. Es erfolgen Platzwechselvorgänge, die von der Temperatur und der Energiebarriere zwischen zwei Konformationen abhängig sind. Polymerketten vollziehen derartige Platzwechsel durch Rotationen um C–C-Einfachbindungen.

Wirkt eine Deformation auf eine Polymerschmelze führt dies zu einer translatorischen Verschiebung der Knäuelschwerpunkte in Deformationsrichtung, die schließlich zu einem Abgleiten (Fließvorgang) der verhakten Ketten führt [87]. Durch die Erhöhung des

freien Volumens nimmt die Verhauungsdichte der Ketten und damit die Viskosität der Schmelze ab. Mit geringerer Viskosität werden derartige Fließvorgänge leichter erfolgen. Nach der sogenannten Löcher-Theorie kann ein Transport von Polymermolekülen nur dann erfolgen, wenn die benachbarte Position des Moleküls eine Leerstelle enthält. Dies wird mit dem Faktor p_v abgeschätzt, was mithilfe des freien Volumen Ausdrucks $\exp(V^*/V_f)$ beschrieben wird, wobei V^* das Mindestvolumen, dass für einen Platzwechsel zu Verfügung stehen muss und V_f das mittlere freie Volumen pro Molekül darstellt [89]. Ein Gleichsetzen von V^* mit dem Eigenvolumen V_m eines Moleküls, ergibt folgenden Zusammenhang für die Viskosität einer Polymerschmelze [87]:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{V_m + Q}{V_f} + \frac{Q}{RT}\right)} \quad (10)$$

worin Q die Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel darstellt.

Unter Berücksichtigung der Knäuelform von Polymeren, beschreibt das freie Volumen den Raum, der aufgrund einer nicht idealen Packung der Ketten frei ist. Dieser Raum steht für Translations- und Rotationsbewegungen von Kettensegmenten bzw. Diffusionsvorgängen von niedermolekularen Substanzen zu Verfügung [90]. Freies Volumen wird zusätzlich durch Rotationsbewegungen von Molekülsegmenten am jeweiligen Ende der Polymerketten generiert. Mit Abnahme der Polymerviskosität, bei gleichzeitiger Zunahme der Anzahl an freien Kettenenden bzw. Abnahme der Kettenlänge nimmt daher das freie Volumen zu. Konsequenterweise wird niedermolekularen Verbindungen ein höheres freies Volumen zugeordnet.

Wird das freie Volumen, V_f , zur Beschreibung des Glasübergangs verwendet, so bezeichnet V_f eine Wahrscheinlichkeit, dass Kettensegmente durch Versetzungsbewegungen ihre Positionen ändern können [87]. Bei höheren Temperaturen ist V_f groß genug, damit alle

Platzwechselforgänge erfolgen können. Mit Erniedrigung der Temperatur nimmt das freie Volumen ab, Platzwechselforgänge werden unwahrscheinlicher und am Glasübergang können keine Platzwechselforgänge mehr im Messzeitfenster beobachtet werden. Die allgemeine Temperaturabhängigkeit des freien Volumens kann durch folgenden Zusammenhang dargestellt werden:

$$V_f(T) = V_G + V_m \cdot \Delta\alpha(T - T_G) \quad (11)$$

Der Term $\Delta\alpha$ stellt die Differenz der Ausdehnungskoeffizienten von Schmelze und glasartig erstarrtem Bereich dar [87]. Im Glasübergangsbereich wird V_f zu V_G und dieses ist so klein, dass keine Platzwechselforgänge mehr erfolgen können.

Die Platzwechselforgänge in Polymeren beruhen aber nicht auf den Umlagerungen von Polymersegmenten. Es müssen eine Vielzahl von Umlagerungen berücksichtigt werden, d.h. genügend freies Volumen sollte vorhanden sein, so dass Platzwechselforgänge erfolgen, die an nachfolgende, kooperative Platzwechselforgänge geknüpft sind. Im Bereich des Glasübergangs sind kooperative Bewegungen von Polymersegmenten extrem verlangsamt und die oben angeführten Bedingungen sind nicht mehr erfüllt [87].

Weiterhin ist für den Platzwechselforgang eine Mindestenergie oder Aktivierungsenergie Q notwendig. Die Aktivierungsenergie Q kann auch als Maß für die inter- bzw. intramolekularen Wechselwirkungen betrachtet werden. Je höher die Wechselwirkungen, desto höher ist Q und desto höher ist die zu erwartende T_g . Durch einen Vergleich von Butadienkautschuk (BR) und Butylkautschuk (IIR) wird der Zusammenhang verdeutlicht. BR besitzt eine Aktivierungsenergie von 22 kJ/mol und IIR von 35 kJ/mol. Aufgrund der Methylgruppen am IIR ist die Beweglichkeit der Polymerkette sterisch behindert, was zu deutlich höheren T_g -Werten führt (cis 1,4-BR = -107 °C, IIR = -55°C) [87].

Die Theorie des freien Volumens kann dazu verwendet werden, um die Weichmachereffekte in Polymeren zu beschreiben. Ein Weichmacherzusatz führt zu einer Erhöhung des freien Volumens, denn es wird die Anzahl an Molekülen mit unbehinderter Beweglichkeit – translatorisch sowie rotatorisch – erhöht. Bei Weichmachern handelt es sich in der Regel um einzelne Moleküle, die vergleichbar mit einem freien Kettenende, um ihre Bindungen frei rotieren und so zu einer Erhöhung des freien Volumens beitragen. Damit können kooperative Platzwechselforgänge bei tieferen Temperaturen mit einem geringeren Behinderungspotential ablaufen, als dies beim ursprünglichen Polymer der Fall ist. Weichmacherzusatz führt zu einer Verschiebung der T_g zu tieferen Temperaturen, vorausgesetzt dass die T_g des Weichmachers unterhalb der T_g des Polymers liegt.

Die Bewegungsmechanismen von Polymeren und die damit verbundene Beeinflussung des freien Volumens kann durch folgende Faktoren beeinflusst werden [82],[83]:

- Erhöhung der Endgruppen (Verringerung des Molekulargewichts)

- Erhöhung der Anzahl und der Länge von Seitengruppen
- Einführung von Kettensegmenten mit geringer sterischer Hinderung und geringen intramolekularen Wechselwirkungen
- Zugabe von niedermolekularen Verbindungen
- Erhöhung der Temperatur

Die Weichmacherwirksamkeit einer niedermolekularen Verbindung wird ausgedrückt durch die bei einer bestimmten Konzentration erreichten Abnahme der T_g eines Polymers. Eine Möglichkeit zur Berechnung der T_g eines weichgemachten Polymers besteht in der Anwendung der empirischen Flory-Fox Beziehung [91]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (12)$$

worin bedeuten: T_g , T_{g1} und T_{g2} die Glasübergangtemperaturen der Mischung, des Polymers und des Weichmachers, w_1 und w_2 beschreiben die Gewichtsanteile des Polymers und des Weichmachers.

Trägt man die T_g der Mischung in Abhängigkeit vom Volumenbruch des Weichmachers auf, kann anhand der Geradensteigung die Weichmacherwirksamkeit abgeschätzt werden.

3.2.2 Mischbarkeit von Mehrkomponentensystemen

Eine Grundbedingung für den Einsatz von Weichmachern ist die Mischbarkeit der Komponenten Polymer und Weichmacher. Liegt eine molekulardispersive Verteilung der Komponenten vor, gilt dieses System als mischbar [92]. Das setzt notwendig voraus, dass die freie Mischungsenthalpie negativ ist:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0 \quad (13)$$

Zudem ergibt sich die hinreichende Bedingung, dass ein im Gleichgewicht befindliches Mehrkomponentensystem als mischbar bezeichnet wird, wenn die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie größer Null ist [93]:

$$(\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi_2^2)_{T,P} > 0$$

mit ϕ_2 als Volumenbruch der zweiten Komponente.

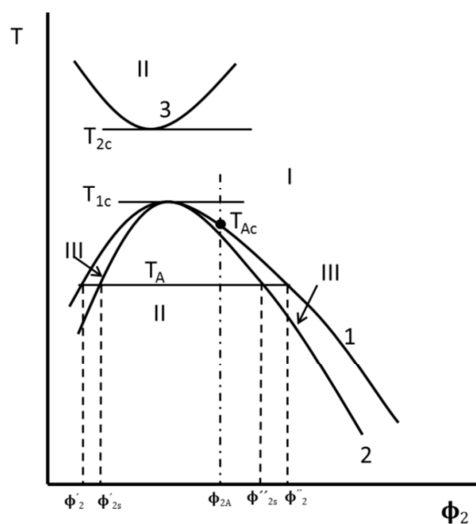
Ist die zweite Ableitung der freien Mischungsenthalpie in einem bestimmten Bereich des Phasenraumes negativ, befindet sich das System im metastabilen bzw. im spinodal entmischten Bereich; es besteht eine Mischungslücke [93].

Mithilfe der Flory-Huggins-Theorie kann die Mischbarkeit von Polymer und Weichmacher analytisch beschrieben werden [83],[94],[96]:

$$\Delta G_m = RTV \left(\frac{\phi_1}{V_1} \cdot \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{V_2} \cdot \ln \phi_2 + \chi_{1,2} \phi_1 \phi_2 \right) \quad (14)$$

worin ΔG_m die freie Mischungsenthalpie, ϕ_1 und ϕ_2 die Volumenbrüche von Weichmacher und Polymer und $\chi_{1,2}$ den Flory-Huggins Wechselwirkungsparameter darstellen.

In der Flory-Huggins-Theorie wird ein starres Gittermodell betrachtet, über das die Anordnungsmöglichkeiten der Kettensegmente oder Lösungsmittelmoleküle im Gitter und damit die kombinatorische Mischungsentropie ermittelt werden (die ersten beiden Terme in Gl. (14)) Wie aus Gl. 14 ersichtlich nimmt ΔS_m^k mit der Kettenlänge der Komponenten ab, d.h. je höher die Kettenlänge ist desto eher tritt eine Entmischung ein. Der dritte Term ergibt sich aus der freien Mischungsenthalpie ΔH_m und beschreibt die Mischungsenthalpie anhand eines Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$ und dem kleinsten wechselwirkenden Volumenelement [93]-[97]. Für eine thermodynamische Mischbarkeit von Polymer und Weichmacher muss ΔG_m negativ sein. Das setzt voraus, dass $\chi_{1,2}$ einen möglichst kleinen Wert annimmt. Als kritischer Wert für $\chi_{1,2}$ wurde bei unendlicher Verdünnung des Polymeren in der Theorie 0,5 gefunden. Wird ein $\chi_{1,2}$ -Wert von $> 0,5$ für Polymer-Weichmacher-Systeme ermittelt, liegt Entmischung vor. Eine direkte Beziehung in der Temperaturabhängigkeit des Mischungszustandes liefern Phasendiagramme, die über einen analytischen Ausdruck $\Delta G = f(T, \phi_2)$ berechnet oder über experimentelle Methoden erstellt werden.



Zur Veranschaulichung ist in Abb. 14 ein Phasendiagramm mit Struktur-Eigenschaftskoordinaten dargestellt, welches das typische Phasenverhalten von binären Mischungen in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung darstellt [83],[97]:

Allgemein wird das Phasendiagramm von binären Mischungen in drei Bereiche unterteilt: I – vollständige gegenseitige Mischbarkeit, II – Phasentrennung, III – metastabiles Phasenverhalten [83],[92].

Die Temperatur T_A , mit einem Polymervolumenbruch von ϕ_{2A} , liegt im Bereich der Phasentrennung. Bei vollständiger Phasentrennung beträgt der Polymervolumenbruch in den koexistenten Phasen ϕ'_2 und ϕ''_2 bzw. ϕ'_{2s} und ϕ''_{2s} bei nicht vollständiger Phasentrennung. In diesem Fall liegt der metastabile Zustand vor, wo eine Phase mit Polymer und die andere Phase mit Weichmacher angereichert ist [83].

Abb. 14: Phasendiagramm von amorphen Systemen aus Polymer und Weichmacher, mit einer „upper critical solution temperature“ (UCST) und einer „lower critical solution temperature“ (LCST) [83].

Der Phasenübergang hängt von der Zusammensetzung des betrachteten Systems ab und erreicht bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum. Die Temperatur T_{1c} wird auch als „upper critical solution temperature“ (UCST) bezeichnet und kennzeichnet die Temperatur, ab der die beiden Systemkomponenten in jedem Verhältnis mischbar sind [83].

Allerdings kann in einigen binären Mischungen ein zweiter Inkompatibilitätsbereich auftreten, der durch eine „lower critical solution temperature“ (LCST), T_{2c} , charakterisiert ist. Diese Systeme sind unterhalb von T_{2c} einphasig und entmischen sich oberhalb. Eine mögliche Erklärung für den LCST-Bereich kann in der Theorie des freien Volumens gefunden werden, die in Kapitel 3.2.1.1 genauer beschrieben wurde. In diesem speziellen Fall scheint sich die niedermolekulare Weichmacherverbindung unter Erwärmung mehr auszudehnen als das Polymer, was beim Mischen in einer Reduzierung des Volumens resultiert und somit in einer Reduzierung der Entropie. Hiermit kann eine gesteigerte Inkompatibilität bei höheren Temperaturen erklärt werden [83].

Aus Phasendiagrammen kann vorhergesagt werden, welches Polymer-Weichmacher-System bei welcher Temperatur mischbar ist und welche kritischen Parameter eine Phasentrennung auslösen.

3.2.3 Löslichkeitsparameter

Eine weitere Möglichkeit die Löslichkeit anhand der thermodynamischen Eigenschaften der Ausgangskomponenten (z.B. von Weichmachern in Polymeren) vorauszusagen, stellt das Konzept der Löslichkeitsparameter dar. Grundsätzlich werden in dem Konzept intermolekulare Wechselwirkungen berücksichtigt und es basiert auf Entropiebeiträgen, die wiederum auf Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Polymer beruhen [83]. Wird die negative innere Verdampfungsenthalpie auf das Molvolumen bezogen, wird ein Ausdruck erhalten, der aus der Wurzel der Kohäsionsenergiedichte den Löslichkeitsparameter beschreibt [82],[98]:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E_V}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} = \sqrt{CED} \quad (15)$$

worin E_V die molare Verdampfungsenergie, H_V die Verdampfungswärme, V das molare Volumen, R die allgemeine Gaskonstante und δ den Hildebrand'schen Löslichkeitsparameter beschreiben [99].

Die Mischungswärme wird mit den Volumenbrüchen und Löslichkeitsparametern der Mischungskomponenten berechnet:

$$\Delta H = \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (16)$$

Für die freie Mischungsenthalpie zeigt sich demnach folgender Zusammenhang:

$$\Delta G_M = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 - T \Delta S_m^k \quad (17)$$

Damit ΔG_M einen negativen Wert annimmt, müssen die Löslichkeitsparameter der Mischungskomponenten möglichst ähnlich sein, so dass die Mischungsentropie den enthalpischen Beitrag überwiegt. Zahlenwerte für die Löslichkeitsparameter variieren zwischen $12 \text{ (MJ/m}^3)^{0,5}$ für unpolare Substanzen und $23 \text{ (MJ/m}^3)^{0,5}$ für Wasser [83]. Allerdings berücksichtigt das Konzept keine funktionellen Gruppen im Polymer, die miteinander spezifisch wechselwirken können. Derartige Wechselwirkungen können eine unzureichende Mischbarkeit hervorrufen trotz gleicher Löslichkeitsparameter, in dem die Wechselwirkungsenergie zwischen den Polymerketten größer wird, als zwischen den Mischungskomponenten 1 und 2. Umgekehrt können Substanzen mischbar sein, trotz unterschiedlicher Löslichkeitsparameter, in dem die abstoßenden Wechselwirkungen zu einer Reduzierung der Wechselwirkungsenergie führen und somit eine Löslichkeit zwischen den Mischungskomponenten 1 und 2 begünstigen.

3.3 Kautschuke und Elastomere

Kautschuke sind unvernetzte, aber vernetzbare Polymere, mit einer hohen Kettenflexibilität und einer Glasumwandlungstemperatur von unter $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Rohstoffe werden in Natur- und Synthetikautschuke unterteilt. Nach der weitmaschigen Vernetzung mit Schwefel, Peroxiden oder anderen Vernetzungskemikalien (Diaminen, Bisphenol etc.) erhält man ein Elastomer, welches sich durch eine hohe Elastizität, Formstabilität, Weichheit und geringe bleibende Dehnung auszeichnet. Der Gebrauchstemperaturbereich von Elastomeren liegt oberhalb der T_g des jeweiligen Kautschuks [100].

Naturkautschuk wird aus dem Latex des Kautschukbaums *Hevea Brasiliensis* hergestellt. Durch Koagulation mit Ameisensäure (5 %) wird aus der Latexmilch der Festkautschuk gewonnen. Die Eigenschaften hängen unter anderem vom Alter der Bäume, der Herstellmethode und der Jahreszeit ab, was wiederum in unterschiedlicher Molmasse und Gelgehalt resultiert. Der Kautschukgehalt des NR-Feldlatex liegt zwischen 30 und 45 %,

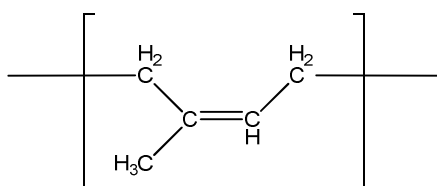


Abb. 15: Mikrostruktur von cis-1,4-Polyisopren.

wobei 95 % des NR in der Konfiguration cis-1,4-Polyisopren vorliegen, mit der in Abb. 15 dargestellten Mikrostruktur [3],[100],[101].

Die Beweglichkeit der Polymerkette ist durch die Methylgruppe eingeschränkt, was im Vergleich zu cis-1,4-Polybutadien (BR) zu einer höheren T_g von $-62 \text{ }^\circ\text{C}$ führt (BR mit cis-1,4 Konfiguration besitzt eine T_g von

bis zu -107 °C) [3]. Aufgrund des stereoregulären Aufbaus kann NR kristallisieren. Allerdings ist die Kristallisationsneigung im ungedehnten Zustand stark eingeschränkt, so dass NR bei Temperaturen von über 0 °C und unter -50 °C nicht kristallisiert. Die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit für NR liegt bei -25 °C , was in der Anwendung von NR bei niedrigen Temperaturen berücksichtigt werden muss, denn hier kommt es zu einer Erhöhung von Härte und Modul [3].

Eine Besonderheit von NR zeigt sich in der Neigung zur Dehnungskristallisation. Dabei ergibt sich eine bevorzugte Orientierung von Kettensegmenten, die Entropie des Systems nimmt ab. Mit zunehmender Verstreckung wird die Schmelztemperatur des NR zu höheren Temperaturen verschoben. Es werden fibrilliäre Strukturen gebildet, die aus einer Vielzahl kleiner Kristallite bestehen. Diese Kristallisationsbereiche wirken als zusätzliche Netzstellen und führen zu einer Verstärkung des NR bei hohen Dehnungen. Dieser Prozess führt zur „Selbstverfestigung“ des NR mit der Folge hoher Spannungswerte bei hohen Dehnungen, hohe Zugfestigkeit und Weiterreißwiderstand. Durch die Zugabe von Füllstoffen oder durch Vernetzung kann die Dehnungskristallisation beeinflusst bzw. verhindert werden [3],[100],[101].

Das mittlere Molekulargewicht von NR beträgt $1 - 3 \times 10^6\text{ g/mol}$ und zeigt in der Regel eine bimodale Molmassenverteilung. Naturkautschuk kann zwischen 5 und 30 % Gelanteil enthalten, abhängig von der Lagerzeit und Herstellmethode. Zurückgeführt wird dies auf die im NR enthaltenen Carbonylgruppen, über die Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können und somit eine Art Subnetzwerk entsteht. Dadurch erhöht sich mit der Lagerzeit die Viskosität von NR-Feldlatex. Durch die Zugabe von Hydroxylamin wird die Gelbildung unterbunden und man erhält viskositätsstabilisierte Kautschuksorten [3],[100].

Im Bereich der technischen Elastomerprodukte und der Reifenherstellung betrug der Verbrauch an Naturkautschuk in Deutschland im Jahr 2011 270.000 t, bei einem Durchschnittspreis von 3,3 € pro kg (höchster Durchschnittspreis in den letzten 5 Jahren) [102]. Weltweit wurden im gleichen Jahr 11 Mio. t Naturkautschuk und 15 Mio. t synthetischer Kautschuk produziert [103].

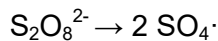
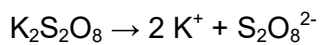
Zur Herstellung von Synthetikautschuk werden niedermolekulare Diene und Olefine durch spezielle Verfahren polymerisiert.

3.3.1 Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk

Hydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) stellt ein Spezialpolymer dar, welches durch eine polymeranaloge Hydrierung von NBR hergestellt wird. Sowohl NBR als auch FKM, der im nachfolgenden Kapitel genauer behandelt wird, werden durch radikalische Polymerisation in Emulsion hergestellt [2],[3]. Daher wird im Folgenden auf die radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation eingegangen.

Vor Reaktionsstart wird eine Monomerdispersion aus Emulgator, Initiator und Monomer hergestellt. Die wasserunlöslichen Monomere werden durch ein Seifensystem in Wasser emulgiert und liegen in den gebildeten Mizellen gelöst vor. Die während der Polymerisation gebildeten Latexteilchen werden durch den Emulgator stabilisiert. Die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen Initiator (z.B. $K_2S_2O_8$) in der wässrigen Phase gestartet, wobei die sich bildenden oligomeren Radikale aufgrund besserer Löslichkeit in die Mizellen wandern. Dort wird die Polymerisation durch das vorliegende Monomerangebot fortgesetzt. Folgende Reaktionsschritte sind bei der radikalischen Emulsionspolymerisation zu unterscheiden [100]:

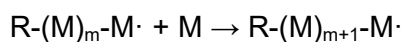
- 1) thermischer Initiatorzerfall



- 2) Startreaktion



- 3) Wachstumsreaktion



- 4) Übertragungs- bzw. Abbruchreaktion



NBR wird mittels radikalischer Emulsionspolymerisation von Acrylnitril und Butadien hergestellt.

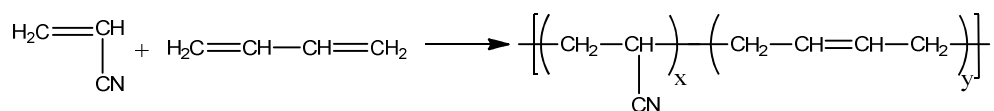


Abb. 16: Struktur von Nitril-Butadien-Kautschuk, der durch Polymerisation von Acrylnitril mit Butadien hergestellt wird.

Als Aktivatoren werden beispielsweise Ammoniumperoxodisulfate oder Triethanolamine, sowie p-Methylhydroperoxide eingesetzt. Acrylnitril und Butadien können in jedem Verhältnis copolymerisiert werden, wobei handelsübliche NBR-Typen einen ACN-Gehalt zwischen 18 und 50 Gew. % aufweisen. Bei einer Polymerisationstemperatur von 5 °C und einem Monomeranteil von 38 % ACN liegt ein Azeotrop vor, so dass Polymer- und Monomerzusammensetzung gleich sind [3]. Abweichend vom Azeotrop, muss eine Komponente kontinuierlich nachdosiert werden, damit die Zusammensetzung einheitlich ist. Die Molmasse von NBR wird mit Methylmercaptanen kontrolliert und die Polymerisation

mithilfe von Natriumhydrogensulfid bei einem Umsatz von 70 – 80 % abgebrochen, zur Vermeidung von Kettenverzweigungen [3].

Die polymeranaloge Umsetzung von NBR zu HNBR startet mit der Lösung von NBR in chlorierten Kohlenwasserstoffen. Anschließend wird das Gemisch inertisiert und das Katalysatorsystem zugegeben. Wichtig dabei ist, dass der Katalysator die C-C Doppelbindungen selektiv und quantitativ hydriert, trotz der Gegenwart von Nitrilgruppen, denn es soll eine Gelbildung vermieden werden und die gute Medienbeständigkeit erhalten bleiben [100]. Abb. 17 zeigt die Mikrostruktur von HNBR:

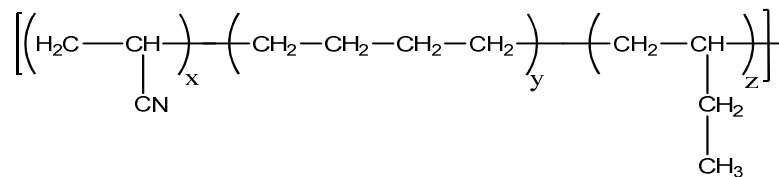


Abb. 17: Struktur von hydriertem Nitril-Butadien-Kautschuk.

Als Katalysatoren werden beispielsweise homogen lösliche Katalysatoren, wie z.B. $(\text{PPh}_3)_3\text{Rh(I)Cl}$ und $(\text{PPh}_3)_3\text{Rh(I)H}$, oder heterogene Katalysatoren, wie z.B. Pd/SiO_2 und Pd/C , eingesetzt. Am Schluss der HNBR Produktion wird das Lösemittel mittels Wasserdampfdestillation entfernt.

Die Eigenschaften des HNBR werden einerseits durch den Gehalt an Nitrilgruppen geprägt (entsprechend dem NBR) und andererseits durch den Sättigungsgrad der Hauptkette. Zunächst sollen die von den polaren CN-Gruppen geprägten Eigenschaften beschrieben werden.

Mit steigendem ACN-Gehalt wird die Polarität des Kautschuks erhöht und folglich steigt die Glasübergangstemperatur, die Beständigkeit gegen Öle, Kraftstoffe und Kohlenwasserstoffen sowie die Alterungsbeständigkeit [3]. Abb. 18 zeigt die Volumenzunahme von NBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt, in Kraftstoff C und B, sowie ASTM-Öl Nr. 3 und Nr. 1.

Zudem werden mit steigendem ACN-Gehalt die für die Kälteflexibilität relevanten Eigenschaften negativ beeinflusst. Die höhere T_g geht einher mit einer Elastizitätsabnahme und einer gesteigerten Dämpfung sowie Druckverformungsrest [101]. In Abb. 19 ist die Abhängigkeit der T_g (links oben), der Rückprallelastizität (rechts oben), der Härte Shore A (links unten) und des Druckverformungsrestes (rechts unten) vom ACN-Gehalt dargestellt [100].

NBR mit einem Acrylnitrilgehalt von 18 % besitzt eine T_g von -38 °C , die bei einem Acrylnitrilgehalt von 50 % auf einen Wert von -2 °C steigt [3]. Durch die statistische Strukturabfolge in der Polymerkette zeigt NBR, wie Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), keine

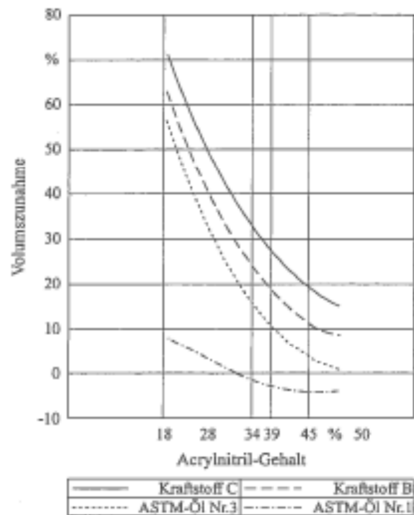


Abb.18: Volumenzunahme von NBR-Vulkanisaten in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt, in Kraftstoff C und B, sowie ASTM-Öl Nr. 3 und Nr. 1 [3].

Kristallinität und ist in jeder Zusammensetzung amorph. NBR kristallisiert auch unter Dehnung nicht und zeigt daher moderate mechanische Festigkeiten. Durch den Einsatz von aktiven Füllstoffen werden die mechanischen Eigenschaften des NBR verstärkt [3]. Die physikalischen Eigenschaften von NBR-Elastomeren hängen zudem vom Acrylnitrilgehalt ab und ändern sich unter Zunahme des ACN-Gehalts wie folgt: Abriebbeständigkeit, Dichte und Gasdichtigkeit nehmen zu [3]. Aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den polaren CN-Gruppen, steigt die Härte des Polymers mit zunehmenden CN-Gehalt an [100].

Eine wichtige Bedeutung bei der Mischungsgestaltung von NBR-Compounds bekommen Weichmacher zugeordnet. In der Regel werden Esterweichmacher, basierend auf Phtalsäure, Sebacinsäure und Phosphorsäure eingesetzt. Dabei gilt, je höher der ACN-Gehalt desto höher ist die

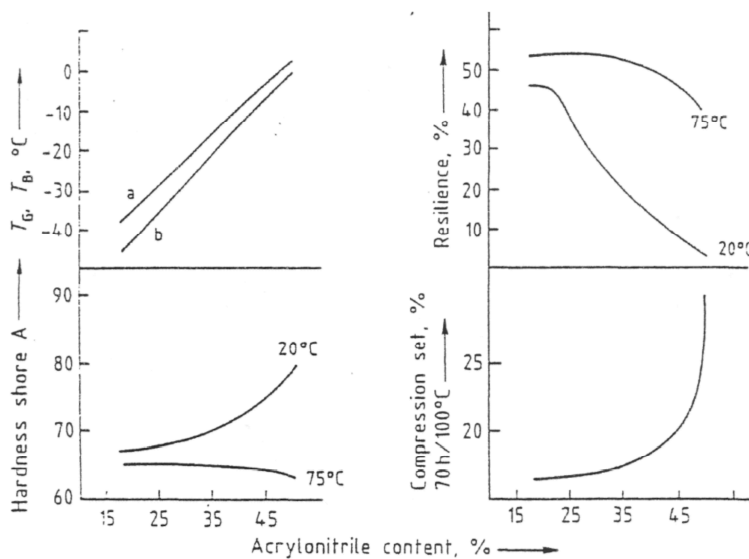


Abb.19: Abhängigkeit der T_g, Rückprallelastizität, Härte Shore A und Druckverformungsrest vom ACN-Gehalt [100].

Verträglichkeit des NBR mit den polaren Weichmachern. Unpolare Weichmacher werden nicht eingesetzt, da sie, aufgrund von Phasentrennung, schnell an die Polymeroberfläche diffundieren [3],[101].

Aufgrund der ungesättigten Polymerhauptkette wird NBR häufig mit Schwefel-

Beschleuniger-Systemen vernetzt. Jedoch ist NBR gegen Oxidationsreaktionen

an der Doppelbindung anfällig und besitzt so eine relativ schlechte thermische Stabilität [3],[101].

Sowohl Hitze- als auch Witterungs- und Ozonbeständigkeit von NBR-Kautschuken werden durch eine Hydrierung der Doppelbindung signifikant verbessert. Für technische Anwendungen wird teil- bzw. vollhydrierter Nitril-Butadien-Kautschuk hergestellt.

Wie im Fall des NBR nehmen bei HNBR mit steigendem ACN-Gehalt Kraftstoff-, Öl- und Kohlenwasserstoffbeständigkeit zu. Die Tieftemperatureigenschaften von HNBR sind aufgrund der gesättigten Polymerkette ähnlich wie bei NBR mit gleichem ACN-Gehalt. Aufgrund von kristallisierenden Ethylensequenzen in der Polymerkette, wird bei einigen HNBR Typen die T_g erhöht, was den Einsatz von Weichmachern erfordert, um eine derartige Kristallisation zu minimieren. Wesentlich ist jedoch, dass die Beständigkeit gegen thermische und oxidative Alterung durch die Hydrierung der Doppelbindung erheblich verbessert ist [3],[100]. Je nach Restdoppelbindungsgehalt können HNBR-Kautschuke mit Schwefel vernetzt werden. Bei vollhydrierten Typen erfolgt die Vernetzung mit Peroxiden. In Tabelle 1 werden die physikalisch-mechanischen Eigenschaften von HNBR zusammengefasst [100]:

Tabelle 1: Zusammenfassung von physikalischen und mechanischen Eigenschaften von HNBR-Elastomeren.

Eigenschaft	Wertebereich	Mit steigendem ACN-Gehalt nehmen
Härte Shore A	45-90	Zugfestigkeit, Härte, Ölbeständigkeit und Kraftstoffbeständigkeit zu. Rückprallelastizität, Gas-permeation und Wärmeentwicklung werden geringer.
Zugfestigkeit [MPa]	15-35	
Reißdehnung [%]	100-600	
Spannungswert bei 100 % [MPa]	3-20	
Spannungswert bei 300 % [MPa]	5-30	
Rückprallelastizität [%] bei 70 °C	5-56	
Druckverformungsrest [%]		
70 h bei 150 °C	>20	
70 h bei 200 °C	>25	
Abrieb [mm ³]	30-50	

3.3.2 Fluorkautschuk

Um den steigenden Materialanforderungen gerecht zu werden, müssen vermehrt Elastomerwerkstoffe mit höherer thermischer Stabilität und höherer Beständigkeit gegen aggressive Medien entwickelt werden. Zu diesen Spezialpolymeren sind Fluorkautschuke (FKM) zu zählen, die sich besonders durch ihre herausragende Hitze- und Medienbeständigkeit auszeichnen.

Diese Eigenschaftsverbesserung folgt aus der besonderen chemischen Konstitution der Ketten. Die Substitution von C–H-Bindungen durch C–F-Bindungen erhöht die Bindungsenergie von 377 kJ/mol auf 442 kJ/mol [3],[100]. Im Vergleich zu Materialien, die aus Kohlenwasserstoffketten bestehen, zeigt die Polymerkette der Fluorelastomere eine höhere Steifigkeit, aufgrund des gegenseitigen Wechselwirkungspotentials der polaren C–F-Gruppen. Daher werden FKM-Materialien überwiegend in statischen Anwendungen

eingesetzt, wo eine hohe Elastizität bzw. dynamischer Lastwechsel keine Bedeutung haben [104].

Allgemein wird Fluorkautschuk durch radikalische Polymerisation in wässriger Emulsion, unter Druck, bei Temperaturen von 80 – 125 °C hergestellt [3],[100]. Als Initiatoren werden unter anderem Ammonium- bzw. Kaliumpersulfat oder eine Kombination aus Persulfat mit Natriumsulfit verwendet. Fluorkautschuk wird durch eine Kombination der folgenden Monomereinheiten hergestellt [104],[105]:

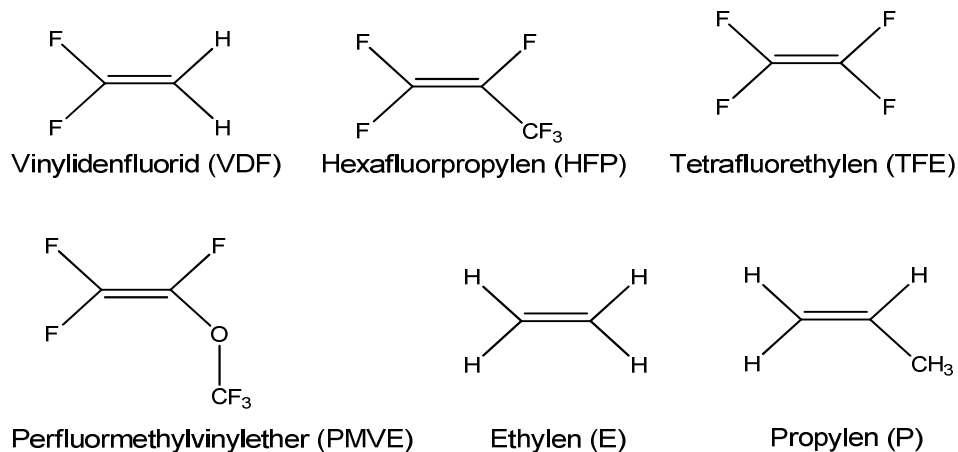


Abb. 20: Typische Monomereinheiten zur Herstellung von Fluorelastomeren.

Die Polymerketten beinhalten, aufgrund der Initiatoren, saure Endgruppen, die einen großen Einfluss auf die späteren Endeigenschaften wie das Vernetzungsverhalten der Polymere haben. Zusätzlich können die Endgruppen zu einer Bildung von Ionomeren führen, die einem physikalischen Netzwerk entsprechen. Dieses Netzwerk verursacht wiederum eine hohe Viskosität des Rohpolymers und der späteren Mischung, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei der Fertigung von Gummiartikeln führen kann [104],[105].

Ammoniumsalze perfluorierter Carbon- oder Sulfonsäuren werden in der Polymerisation von Fluorpolymeren als Emulgatoren eingesetzt. Die gasförmigen Monomere werden über einen Kompressor dem Reaktionsgemisch zugeführt. Nach Erreichen des gewünschten Reaktionsumsatzes wird der Latex mithilfe von löslichen Aluminium, Calcium oder Magnesiumsalzen koaguliert und im Anschluss mithilfe von kontinuierlichen Zentrifugen, Filtern oder Extrudern zur Entwässerung aufgearbeitet [104].

Um die Molmasse und die Molmassenverteilung zu regeln werden Kettentransfermittel (z.B. iso-Pentan) eingesetzt. Polymere mit breiter Verteilung besitzen einen hohen Modul und hohe Anfangsfestigkeiten, allerdings schlechtere Fließ- und Extrusionseigenschaften als Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung. Besonders enge Verteilungen werden mit Diiod-substituierten Kettenreglern erzielt, die neben besseren Fließeigenschaften auch ein effizienteres Vulkanisationsverhalten bewirken [104],[105].

Wie aus Abb. 20 ersichtlich werden zum einen Monomere verwendet, die lineare Kettensegmente ergeben und die Fließeigenschaften positiv beeinflussen. Hierzu sind Vinylidenfluorid (VDF), Tetrafluorethylen (TFE) und Ethylen (E) zu zählen. Mit ausreichender Kettenlänge neigen sie allerdings zur Kristallisation. Daher werden Monomereinheiten mit einer voluminösen Seitengruppe eingebaut, um die Kristallisationsneigung zu unterbrechen [104]. Hierzu sind Hexafluorpropylen (HFP), Perfluormethylvinylether (PMVE) und Propylen (P) zu zählen. Das größte Verkaufsvolumen entfällt dabei auf Copolymere aus VDF und HFP, aus denen auch die ersten Fluorkautschuktypen hergestellt wurden.

In Tabelle 2 ist der Einfluss der Monomere auf die Eigenschaften von fluorierten Polymeren zusammengefasst. Dabei wird auf die Kälteflexibilität, die Kristallinität und die Medienbeständigkeit eingegangen [104].

Tabelle 2: Beeinflussung der Eigenschaften von Fluorelastomeren durch die einzelnen Monomere [104].

Monomer	Formel	T _g	Kristallinität	Beständigkeit zu Kohlenwasserstoffen	Beständigkeit zu polaren Lösungsmitteln
VDF	$F_2C=CH_2$	↓	↑	↓	↓
HFP	$F_2C=C(F)CF_3$	↑	↓	↑	↑
TFE	$F_2C=CF_2$	↑	↑	↑	↑
PMVE	$F_2C=C(F)OCF_3$	↓	↓	↑	↑
E	$H_2C=CH_2$	↑	↑	↓	↑
P	$H_2C=C(H)CH_3$	↑	↓	↓	↑

Ein steigender VDF- bzw. PMVE-Gehalt führt zu Polymeren mit besseren Tieftemperatureigenschaften, da die Polymerkettenbeweglichkeit und das für kooperative Platzwechselforgänge erforderliche freie Volumen erhöht wird. Mit höherem VDF-, TFE- und E-Gehalt steigt die Kristallisationsneigung, da diese Monomere zur Bildung von Blöcken mit hohen Ordnungszuständen neigen. Die Beständigkeit der Polymere gegen polare Lösungsmittel wird lediglich durch einen höheren VDF-Gehalt negativ beeinflusst, da es sich hierbei um ein Monomer mit aziden H-Atomen handelt, die dem VDF eine höhere Polarität verleihen als den übrigen Monomeren [104].

Wichtig für industrielle Anwendungen sind VDF-HFP-Copolymere, sowie Terpolymere der Zusammensetzung VDF/HFP/TFE und VDF/HFP/PMVE, deren mögliche Monomerzusammensetzungen (Gew. %) in den Abb. 21 und 22 dargestellt sind. Der blaue Bereich kennzeichnet jeweils den Bereich, in dem das Verhältnis der Monomere zu amorphen Polymeren führt [104].

Das Monomerverhältnis von kommerziellen VDF-HFP-Copolymeren beträgt 60 / 40 %, bei einem Fluorgehalt von 66 %. Mit der Zugabe von bis zu 30 Gew. % TFE, bei gleichzeitiger Reduzierung des VDF-Gehalts, können Polymere mit einem F-Gehalt von bis zu 71 % hergestellt werden. Allgemein steigt mit dem F-Gehalt die Medienbeständigkeit und die thermische Stabilität, während die Kälteflexibilität abnimmt [104].

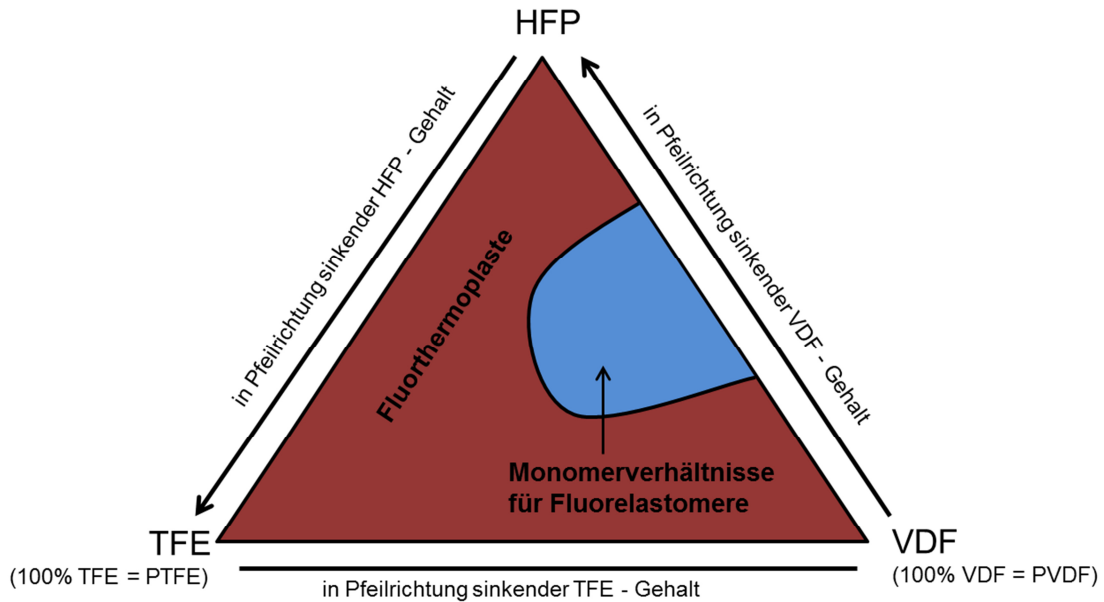


Abb. 21: Ternäres Diagramm zur Darstellung aller Polymerzusammensetzungen aus den Monomeren VDF, HFP und TFE.

Mit Verwendung von PMVE, anstelle von Hexafluorpropylen, wird das Tieftemperaturverhalten von FKM deutlich verbessert. Mögliche Monomierzusammensetzungen von entsprechenden amorphen Terpolymeren (blauer Bereich), sind im folgenden Dreiecksdiagramm dargestellt:

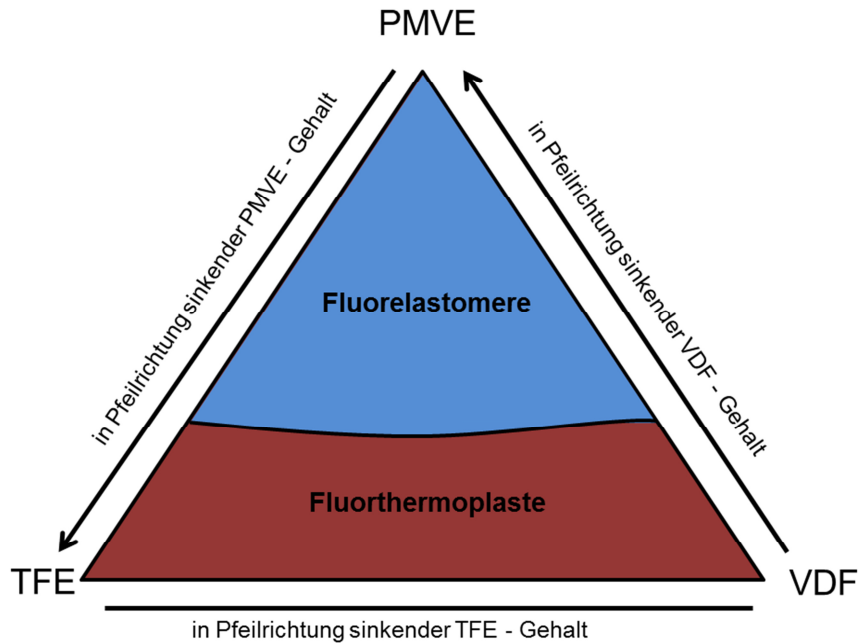


Abb. 22: Ternäres Diagramm zur Darstellung aller Polymerzusammensetzungen aus den Monomeren VDF, PMVE und TFE.

In dieser Zusammensetzung sind Terpolymere mit einer T_g von bis zu -40 °C kommerziell erhältlich. Zum Vergleich, die T_g eines handelsüblichen Copolymers mit einem F-Gehalt von 66 % beträgt -18 °C [104].

Die Eigenschaften von FKM werden vor allem durch den VDF-Gehalt bestimmt. Das Monomer besitzt azide Wasserstoffatome, die relativ leicht abgespalten werden können. Verstärkt wird dieser Effekt durch benachbarte, elektronenziehende CF-Gruppen des HFP- bzw. TFE-Monomers [104]. Ein hoher VDF-Gehalt führt dementsprechend zu einer geringeren Stabilität gegenüber Basen und Aminen. Ein Kontakt mit diesen Medien resultiert in einer Wasserstoffabstraktion, durch die Doppelbindungen in der Polymerkette generiert werden und letztendlich in einem Polymerkettenabbau resultieren [104].

Die Medienbeständigkeit von Fluorkautschuk kann verbessert werden, indem der VDF-Gehalt reduziert wird. Der Nachteil besteht darin, dass die entsprechenden Polymere nicht mehr effizient mit Bisphenol vernetzt werden können. Der Vernetzung mit Bisphenol geht eine Dehydrofluorierung am VDF-Monomer voraus, damit eine Vernetzungsreaktion überhaupt stattfinden kann [104],[106]. Sind weniger VDF-Einheiten in der Polymerkette vorhanden, wird die Kinetik der Dehydrofluorierung verlangsamt. Als Lösung können Cure-Site-Monomere (CSM) eingebaut werden, die zusätzlich eine gute Abgangsgruppe wie Brom oder Iod besitzen. Der CSM-Einbau ermöglicht eine Vernetzung mit Peroxiden. Die Reaktionsmechanismen der Vernetzung mit Peroxid und Bisphenol werden in den Kapiteln 3.3.4 und 3.3.3 vorgestellt.

Eine Beständigkeit gegen die meisten aggressiven Medien, eingeschlossen Amine, Basen und polare Lösungsmittel, kann erreicht werden, durch eine Verwendung von Fluorpolymeren ohne VDF-Einheiten. Ein Beispiel hierfür ist das Terpolymer aus Ethylen, TFE und PMVE, mit folgender Struktur [104]:

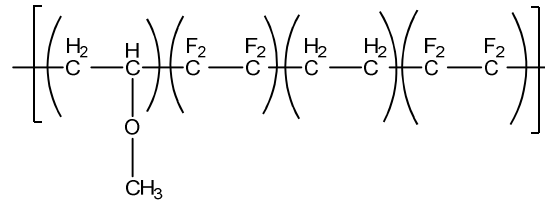


Abb. 23: Struktur eines Terpolymers aufgebaut aus den Monomeren Ethylen, TFE und PMVE.

3.3.3 Vernetzung mit Bisphenol AF

Die Vernetzung mit Bisphenol stellt ein spezielles Vernetzungssystem für FKM dar und basiert auf einer Generierung von Doppelbindungen im Polymerrückgrat, durch eine Dehydrofluorierung. Im Anschluss wird in einer nukleophilen Reaktion mit Bisphenol eine Vernetzungsstelle hergestellt [104]-[106],[111]. Dieser Reaktionsmechanismus beruht auf der Reaktivität der H-Atome im VDF Monomer. Die Reaktivität der H-Atome am VDF wird unter anderem dadurch hervorgerufen, dass die C–H-Bindungen, z.B. in einem VDF/HFP-Copolymer, durch die elektronenziehende CF₃-Gruppe des HFP geschwächt wird [104]. Folglich kann ein H-Atom relativ leicht abgespalten werden. Liegt ein geringer VDF-Gehalt vor, wie z.B. im Terpolymer VDF/TFE/HFP mit hohem F-Gehalt, sind weniger H-Atome vorhanden die abgespalten werden können und eine Vernetzung mit Bisphenol wird ineffizient. In diesem Fall wird eine Vernetzung mit Peroxiden durchgeführt, indem geringe Mengen Monomereinheiten mit reaktiver Seitengruppe in die Polymerkette eingebaut werden [104].

Das bisphenolische Vernetzungssystem besteht aus einem Vernetzer, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan (Bisphenol AF), einem Beschleuniger, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid (BTPPC), und Metalloxiden, Ca(OH)₂ und MgO, zur Vernetzungsaktivierung [104]-[106],[111].

In einem ersten Schritt reagiert das Calciumhydroxid mit dem Phosphoniumsalz, so dass das Cl⁻-Ion durch ein OH⁻-Ion ausgetauscht wird [104]-[106],[111]. Von Schmiegel [106] wurde der Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, dass das Phosphoniumchlorid in einer konkurrierenden Reaktion mit dem Bisphenol AF an der Oberfläche des Calciumhydroxids zu geringen Mengen Phosphoniumhydroxid reagiert. Das Phosphoniumhydroxid reagiert im nächsten Schritt schnell mit dem im Überschuss vorhandenen Bisphenol AF, unter Generierung einer Phenolat-Verbindung, die das nukleophile Reagenz für die nachfolgenden Reaktionen darstellt [106]:

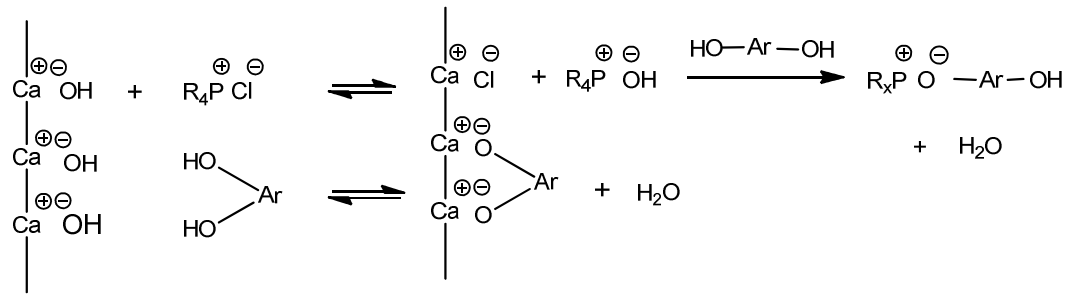


Abb. 24: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus an der Oberfläche von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zur Herstellung des Monophosphoniumsalz aus Bisphenol AF und Phosphoniumchlorid [106].

Das Nukleophil reagiert nun mit der Polymerkette unter Wasserstoffabstraktion und Generierung einer Doppelbindung. Nach Umlagerung der Doppelbindung, kann das zweite Wasserstoffatom abstrahiert werden, so dass ein konjugiertes Dien entsteht. Diese Reaktionen können nur ablaufen, wenn die CH_2 -Gruppe des VDF-Monomers von CF_2 - oder $\text{CF}(\text{CF}_3)$ -Gruppen flankiert ist. Dadurch sind die H-Atome azid und können durch derartige Abstrahierungsreaktionen abgespalten werden [104],[106],[111]:

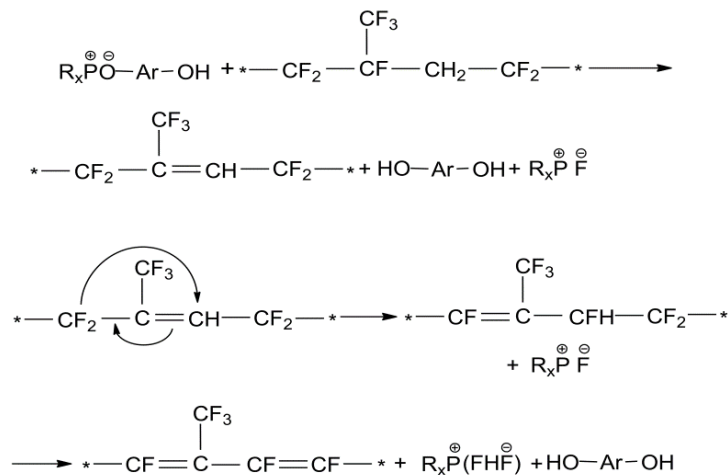


Abb. 25: Mechanismus zur Generierung des konjugierten Diens, durch Reaktion des Monophosphoniumsalz mit der Polymerkette, die aus VDF- und HFP-Monomeren aufgebaut ist [104],[106],[111].

Abschließend erfolgt nun die Vernetzung der ungesättigten Polymerketten durch eine Reaktion mit der Phenolat-Verbindung. Dabei werden Dien-Ether-Vernetzungsstellen generiert (Abb. 26). Interessanterweise sind nun im Fluorelastomer ungesättigte Polymerketten vorhanden, an denen Oxidationsreaktionen stattfinden könnten. Die hohe Medienbeständigkeit sowie thermische Stabilität der Fluorelastomere, trotz ungesättigter Polymerkette, wird darauf zurückgeführt, dass die Doppelbindungen in den Polymerketten durch die F-Atome gegen oxidative Reaktionen abgeschirmt sind [104],[106],[111].

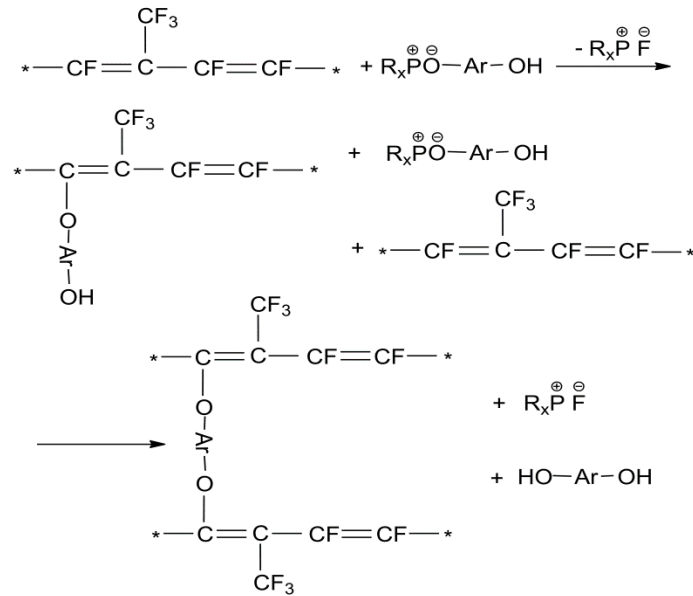


Abb. 26: Vernetzung der ungesättigten Polymerkette durch Reaktion mit dem Monophosphoniumsalz. Dabei entstehen Vernetzungsstellen aus Dien-Ether-Bindungen [104],[106],[111].

3.3.4 Vernetzung mit Peroxiden

Sowohl HNBR als auch FKM können mit einem Vernetzungssystem bestehend aus einem Peroxid und einem sogenannten Coagens vernetzt werden. Das in dieser Arbeit verwendete Vernetzungssystem besteht aus dem Peroxid, 2,5-bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan, und dem Coagens Triallyl(iso)cyanurat (TAIC). Das Coagens dient der Vernetzungsaktivierung, steigert die Radikalausbeute und trägt zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrads bei [101]. Damit eine Vernetzung mit Peroxiden im Fall des FKM stattfinden kann, muss die Polymerkette reaktive Seitengruppen enthalten, die ihrerseits z.B. Brom oder Iod enthalten.

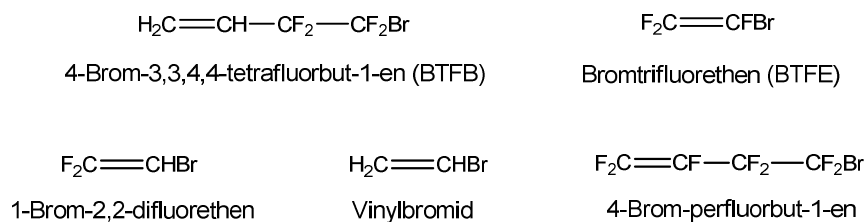


Abb. 27: Monomere die als cure site Monomere (CSM) in FKM-Mischungen verwendet werden, um eine Vernetzung mit Peroxiden zu gewährleisten.

Ein möglicher Reaktionsmechanismus startet mit der thermischen, homolytischen Spaltung des Peroxids, wobei tert.-Butoxy-Radikale entstehen, die ihrerseits in Methylradikale und tert.-Butanol zerfallen [104],[111]-[114]:

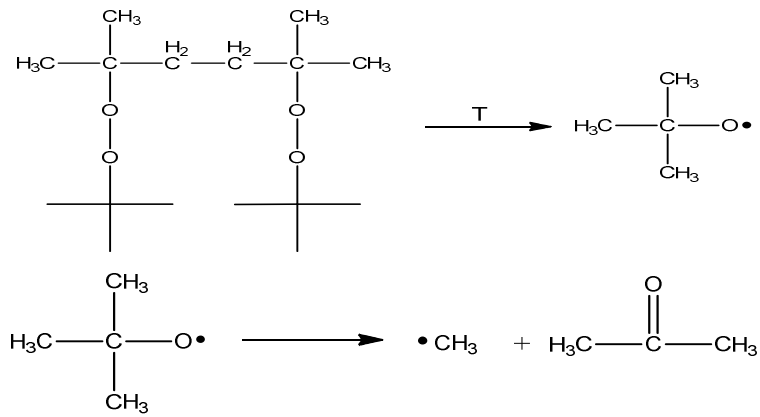


Abb. 28: Mechanismus der homolytischen Spaltung von 2,5-bis-(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan zu tert.-Butoxy-Radikalen und Zerfall der Radikale in Methylradikale und tert.-Butanol [104],[111]-[114].

Die Methylradikale reagieren mit der Allylgruppe des TAIC unter Bildung eines stabileren, radikalischen Zwischenprodukts. Dieses Radikal kann das Br-Atom der Vernetzungsstelle abstrahieren und es entstehen Polymerradikale [104],[111]-[114]:

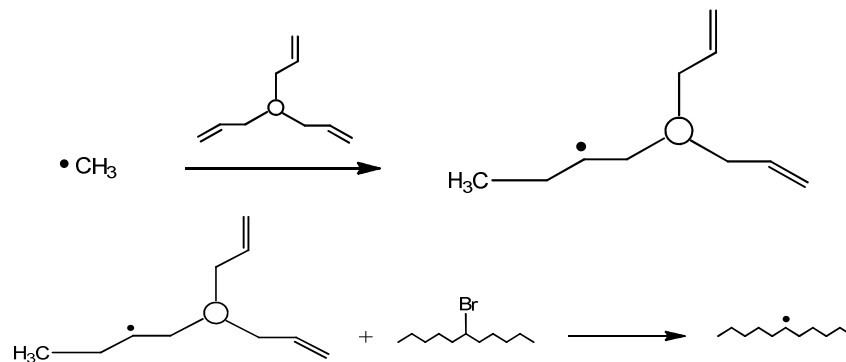


Abb. 29: Mechanismus der Reaktion des Methylradikals mit der Allylgruppe des TAIC unter Generierung eines radikalischen Zwischenprodukts und anschließende Abstrahierung des Halogenatoms von der Polymerkette [104],[111]-[114].

Die Polymerradikale können anschließend mit der Allylgruppe des TAIC reagieren und letztendlich entsteht eine Vernetzungsstelle, wo drei Polymerketten an die drei Allylgruppen des TAIC geknüpft werden [104],[111]-[114]:

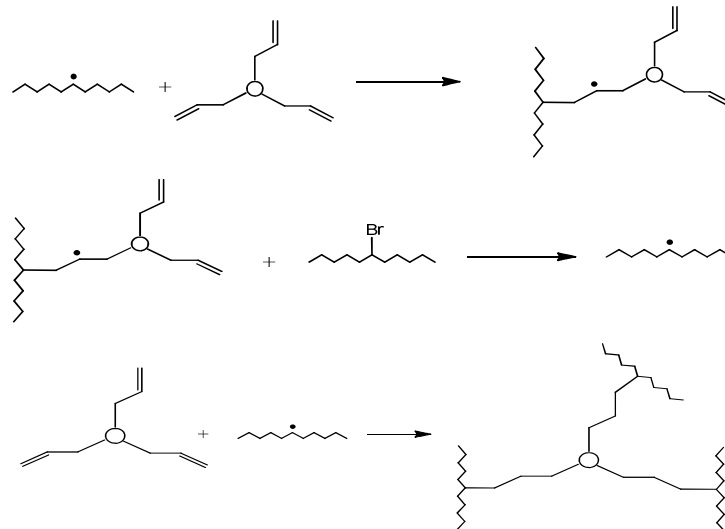


Abb. 30: Vernetzungsreaktion zwischen den Polymerketten und den Allylgruppen des TAIC. Jede Allylgruppe des TAIC knüpft eine Vernetzungsstelle mit einer Polymerkette [104],[111]-[114].

Fluorelastomere, die mit Peroxidsystemen vernetzt wurden, sind beständiger gegen heißen Wasserdampf und Säuren als Fluorelastomere, die mit Bisphenol AF vulkanisiert wurden.

HNBR wird ebenfalls mit einem Vernetzungssystem, welches aus einem Peroxid und einem Coagens besteht, vernetzt. Es kann das identische Vernetzungssystem, wie im Fall des FKM, verwendet werden und die Vernetzungsreaktion erfolgt im Grunde nach demselben Mechanismus, wie er in diesem Kapitel für den FKM beschrieben wurde. Zusätzlich können HNBR-Mischungen mit einem Restdoppelbindungsgehalt von 3 – 5 Mol. % mit Schwefelsystemen vernetzt werden. Auf den Mechanismus der Schwefelvernetzung wird hier nicht genauer eingegangen, da in dieser Arbeit Vulkanisate verwendet wurden, die mit Peroxid bzw. Bisphenol vernetzt wurden.

Das Eigenschaftsbild von Kautschuken wird überwiegend durch das viskoelastische Verhalten geprägt, auf das im folgenden Kapitel genauer eingegangen wird.

3.3.5 Viskoelastische Eigenschaften

In der Theorie ideal elastischer Körper wird ein Materialverhalten postuliert, demzufolge eine direkte Proportionalität zwischen der angelegten Spannung und der erfolgten Deformation zugrunde liegt, die unabhängig ist von der Deformationsgeschwindigkeit [107]. Für eine uniaxiale Deformation ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation:

$$\tau = E \cdot \gamma \quad (18)$$

Die Proportionalitätskonstante E stellt eine materialspezifische Größe dar und wird als Elastizitätsmodul bezeichnet [87]. Wird ein ideal elastischer Festkörper mittels reiner Scherung deformiert, ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation, der über den Proportionalitätsfaktor G definiert wird:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (19)$$

Entsprechend wird G als Schubmodul bezeichnet. Ein entgegengesetztes Materialverhalten wird bei ideal viskosen Flüssigkeiten beschrieben. Hier besteht eine direkte Proportionalität zwischen Spannung und Deformationsgeschwindigkeit, die jedoch unabhängig ist, von der Deformation an sich [107]. Somit zeigt sich eine Proportionalität zwischen zeitlicher Änderung der Scherdeformation und Scherspannung:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (20)$$

$\dot{\gamma}$ beschreibt die Schergeschwindigkeit, η die Viskosität und kann als Widerstand einer Flüssigkeit gegen eine Scherbeanspruchung bzw. Formveränderung verstanden werden [87]. Wie der ideale Festkörper, zeigen auch ideal viskose Flüssigkeiten eine Proportionalität zwischen Dehndeformation und Dehnungsgeschwindigkeit, die über die Proportionalitätskonstante μ verknüpft sind:

$$\sigma = \mu \cdot \dot{\epsilon} \quad (21)$$

μ wird in diesem Zusammenhang als Dehnviskosität bezeichnet.

Die Antwort eines idealen Festkörpers auf eine periodische, sinusförmige Deformation erfolgt instantan und ohne Phasenverschiebung. Die gesamte Energie wird reversibel gespeichert und ist proportional zum Schubmodul, der als Speichermodul G' bezeichnet wird [87]:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (22)$$

worin τ die Spannung und γ die Deformation beschreiben.

Beträgt die Phasenverschiebung zwischen periodischer Deformation und Materialantwort 90° , liegt der Fall einer idealen Flüssigkeit vor und die gesamte Energie wird im Material irreversibel in Wärme umgewandelt. Es liegt eine Proportionalität zwischen Schubmodul und dissipierter Energie vor, die als Verlustmodul G'' bezeichnet wird [87]:

$$G'' = \eta \cdot \omega \quad (23)$$

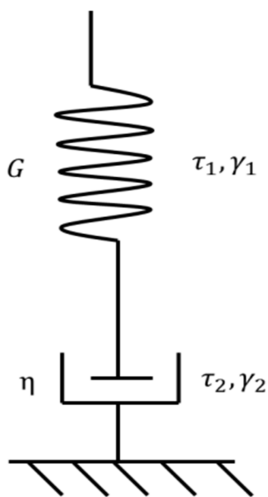
worin η die Viskosität und ω die Frequenz beschreiben.

Viskoelastische Körper zeigen nach dem Aufbringen einer Kraft, aufgrund innerer Reibungs- und Fließvorgänge, eine verzögerte Deformation als Antwort. Daher werden Polymerschmelzen als viskoelastische Körper bezeichnet, bei denen die Phasenverschiebung der Materialantwort auf eine periodische, sinusförmige Deformation zwischen 0° und 90° liegt. Entsprechend betrachten wir eine Kombination aus Festkörper- und Flüssigkeitseigenschaften. Der Verlustmodul G'' beschreibt die Flüssigkeitseigenschaften und G' die Festkörpereigenschaften [87].

Diese Eigenschaften lassen sich durch Modelle beschreiben, die eine Kombination von mechanischen Federn (beschreibt den idealen Festkörper) und Dämpfungselementen (beschreibt die ideale Flüssigkeit) darstellen. Diese Modelle berücksichtigen, dass Polymere einen Teil der Energie bei Deformation elastisch speichern und ein Teil der Energie durch viskoses Fließen im Material dissipiert wird [108].

Die Kombination kann auf mehrere Weise erfolgen. Die einfachsten sind die Reihenkombination von Feder und Dämpfer, auch als Maxwell-Element bekannt, wobei die parallele Kombination als Kelvin-Voigt-Element bezeichnet wird. Beide Modelle dienen dazu, um die Antwort von viskoelastischen Materialien auf eine plötzliche Deformation zu beschreiben [108],[109]. Dafür werden Relaxations- und Kriechexperimente herangezogen.

Im Maxwell-Element werden die mechanischen Eigenschaften durch den Modul der Feder G und die Viskosität η des Dämpfungselementes beschrieben (Abb. 31) [87].



Die bei einer Deformation wirkende Gesamtspannung des Systems entspricht den einzelnen Spannungen der Feder und des Dämpfers [87],[109]:

$$\tau_G = \tau_F = \tau_D \quad (24)$$

Die Gesamtdeformation setzt sich aus der Summe der einzelnen Deformationen von Feder und Dämpfer zusammen [87],[109]:

$$\gamma_G = \gamma_F + \gamma_D \quad (25)$$

Im Fall des Kriechexperiments wirkt eine konstante Spannung auf das Material und der Modul der Feder lässt sich wie folgt beschreiben [87],[109]:

$$G(t) = \frac{G}{\frac{G}{\eta}t + 1} = \frac{G}{\frac{t}{\tau_R} + 1} \quad (26)$$

Abb. 31: Reihenschaltung von Feder und Dämpfer, welches als Maxwell-Element bezeichnet wird.

$\check{\tau}_R$ beschreibt die Relaxationszeit, nach der der Modul um die Hälfte abgenommen hat und wird wie folgt definiert [87],[109]:

$$\check{\tau}_R = \frac{\eta}{G} \quad (27)$$

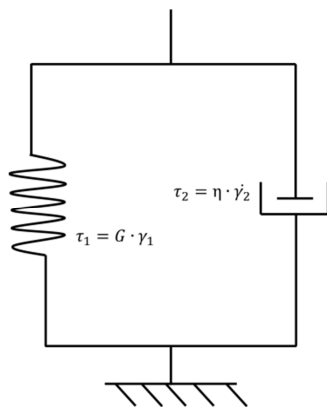
Beim Kriechen wird das mechanische Verhalten des Maxwell Elements bei großen Zeiten nur durch das Dämpfungselement und bei kleinen Zeiten nur durch das Federelement bestimmt [87].

Beim Relaxationsexperiment wirkt auf das Material eine konstante Deformation, die aber keiner zeitlichen Änderung unterliegt. Mit Messbeginn wird eine Spannung am Material gemessen, die mit fortschreitender Zeit abklingt und gegen 0 strebt. Auch in diesem Experiment kann mit der Relaxationszeit die zeitliche Änderung der Materialantwort definiert werden. Folgender Zusammenhang beschreibt die zeitliche Änderung der Spannung [87],[109]:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{-\frac{t}{\check{\tau}_R}} \quad (28)$$

$\check{\tau}_R$ beschreibt die Zeit, nach der der Modul um $1/e$ abgenommen hat. Das Maxwell-Element wird in der Literatur auch als Maxwell Flüssigkeit bezeichnet und stellt den einfachen Fall einer viskoelastischen Flüssigkeit dar [109],[110].

Mit dem Kelvin-Voigt-Modell kann lediglich das Kriechen im Material beschrieben werden, da das parallel geschaltete Dämpfungselement einen plötzlichen Spannungsanstieg verhindert, der für das Relaxationsexperiment benötigt wird (Abb. 32) [109].



Die Gesamtspannung des Elements wird durch Addition der einzelnen Spannungen von Feder und Dämpfer berechnet:

$$\tau_G = \tau_F + \tau_D \quad (29)$$

Die Gesamtdeformation entspricht sowohl der Deformation des Dämpfers als auch der Deformation der Feder:

$$\gamma_G = \gamma_F = \gamma_D \quad (30)$$

Abb. 32: Parallelschaltung Wie bereits beim Maxwell-Element erwähnt, wirkt beim von Feder und Dämpfer, Kriechexperiment an dem Material eine konstante Spannung, die welches als Kelvin-Voigt- Element bezeichnet wird. zeitunabhängig ist. Es wird die zeitliche Änderung der Deformation gemessen. Die Materialantwort erfolgt verzögert und die Deformation strebt gegen einen konstanten Wert γ_0 [87],[109]. Wird eine für das Kriechexperiment charakteristische Zeitverzögerung, die Retardationszeit, eingeführt, kann die Deformation $\gamma(t)$ zu jedem Zeitpunkt bestimmt werden:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\check{\tau}_R}} \right) \quad (31)$$

$\check{\tau}_R$ beschreibt die eben genannte Retardationszeit, über die die zeitverzögerte Materialantwort auf eine konstante Spannung definiert ist [87]. Das Kelvin-Voigt-Modell wird in der Literatur auch als Kelvin-Voigt-Festkörper bezeichnet und stellt den einfachen Fall eines viskoelastischen Festkörpers dar [109],[110].

Mit Hilfe von Maxwell- und Kelvin-Voigt-Elementen können in frequenzabhängigen Messungen die viskosen und elastischen Eigenschaften von Polymeren in einem Frequenzabschnitt simuliert werden.

3.4 Füllstoffe

Füllstoffe werden in Kautschuke eingearbeitet, um die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate nutzbringend zu verbessern. Die Dispersion nanoskaliger Füllstoffe in einer Kautschukmatrix führt zur Ausbildung von physisorptiv an die Füllstoffoberfläche gebundenen Polymerschichten, die durch eine gute Phasenbindung zwischen der Polymermatrix und den Füllstoffpartikeln die dynamischen Eigenschaften (Speicher- bzw. Schubmodul) und die Festigkeitseigenschaften (Zug- und Weiterreißfestigkeit) des Elastomeren signifikant erhöhen. Zur Verstärkung von Kautschuken werden großtechnisch Ruße und gefällte Kieselsäuren eingesetzt [115],[116]. Weitere Nanofüllstoffe wie CNTs oder Schichtsilikate sind derzeit Gegenstand von Untersuchungen [117],[118].

Füllstoffpartikel unterscheiden sich durch ihre Teilchengröße (bzw. spezifische Oberfläche), ihre Gestalt (Struktur) und der Oberflächenaktivität (Verteilung der energetisch aktiven Plätze auf der Oberfläche). Ruße als Füllstoffgruppe, mit dem breitesten Einsatz in der kautschukverarbeitenden Industrie, haben einen typischen charakteristischen Aufbau. Sie bestehen aus Aggregaten, die die kleinste Festkörpereinheit darstellen. Diese wiederum bestehen aus bei der Herstellung zusammengesinterter Primärteilchen. Aggregate schließen sich zu sogenannten Agglomeraten zusammen.

Dem Primärteilchendurchmesser der Partikel kommt entscheidende Bedeutung zu, da mit der Partikelgröße sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Oberflächenaktivität zusammenhängen und somit die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe [119]. Eine Besonderheit bei Rußen besteht darin, dass Rußpartikel bei der Herstellung zu ungeordnet strukturierten Aggregaten zusammensintern. Die Form dieser Aggregate kann offen oder kompakt sein, was sich unmittelbar auf das rheologische Verhalten von Mischungen wie auch auf die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate auswirkt [101]. Aggregate mit einer offenen Struktur haben ein höheres Leervolumen als kompakte Aggregate, wodurch ein größeres Polymervolumen „eingeschlossen“ werden kann, mit der Folge, dass das

gefüllte System die Eigenschaften eines Systems mit einem höheren Füllstoffgehalt annimmt. Abb. 33 zeigt ein Schema des Primärpartikelwachstums bis hin zu Agglomeraten:

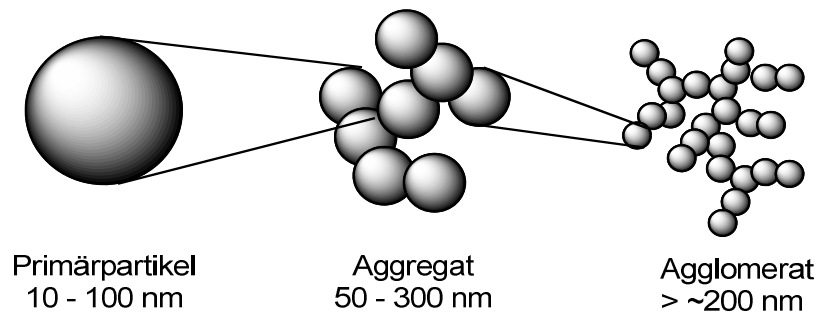


Abb. 33: Darstellung der Größe von Primärpartikeln, Aggregaten und Agglomeraten in Rußen.

Die spezifische Oberfläche von Rußen wird in der Regel mit den drei folgenden Methoden bestimmt: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Stickstoffadsorption und CTAB-Adsorption [101]. Mit Hilfe von TEM wird der mittlere Primärteilchendurchmesser bestimmt und daraus die spezifische Oberfläche berechnet. Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche stellt die Stickstoffadsorption dar, die nach der Theorie von Brunauer, Emmet und Teller (BET) ermittelt wird. Es wird angenommen, dass die Füllstoffoberfläche in einer ersten Monolage mit N_2 -Molekülen belegt wird. Aus der Anzahl der für eine zweite Monolage erforderlichen N_2 -Moleküle pro g Ruß wird die spezifische Oberfläche berechnet [101].

Im Fall der CTAB-Adsorption wird Hexadecyltrimethylammoniumbromid verwendet, um die Mikroporen von Ruß zu füllen. Der Ruß wird im Anschluss abfiltriert und das nicht gebundene CTAB mittels Titration bestimmt. Es wird von einer Monolage der CTAB Moleküle auf der Oberfläche ausgegangen und darüber die spezifische Oberfläche ermittelt [101].

In der folgenden Tabelle ist eine Rußklassifizierung nach ASTM angegeben, die die spezifische Oberfläche beinhaltet und sich in erster Linie auf den Primärteilchendurchmesser bezieht.

Tabelle 3: Rußklassifizierung nach ASTM [101].

erste Zahl in der ASTM Klassifizierung	mittlerer Primärteilchen- durchmesser [nm]	spezifische Oberfläche [m ² /g]
0	1 – 10	>155
1	11 – 19	125 – 155
2	20 – 25	110 – 140
3	26 – 30	70 – 90
4	31 – 39	43 – 69
5	40 – 48	36 – 52
6	49 – 60	26 – 42
7	61 – 100	17 – 33
8	101 – 200	-
9	201 – 500	-

Die in Tabelle 3 angegebene einzelne Zahl ist die erste Zahl in einem dreistelligen Codesystem. Die übrigen zwei Zahlen sind im Allgemeinen mit der Rußstruktur gleichzusetzen. Neben dem Primärteilchendurchmesser ist ebenfalls die spezifische Oberfläche angegeben, denn die Größe der Primärteilchen, sowie Aufbau, Form und Größenverteilung der Aggregate, bestimmen die spezifische Oberfläche sowie die Struktur von Rußen [3],[120],[121]. Zur Veranschaulichung der vielfältigen Füllstoffsysteme auf Rußbasis und den dazugehörigen unterschiedlichen Strukturen, zeigt Tabelle 4 typische, nach ASTM klassifizierte Ruße, mit den dazugehörigen allgemeinen Eigenschaften und typischen Anwendungsbereichen [120],[121].

Tabelle 4: Zusammenfassung typischer Anwendungen und allgemeiner Eigenschaften von unterschiedlichen Rußtypen [120],[121].

Ruß - Bezeichnung	allgemeine Eigenschaften	typische Anwendungen
N110, N121	sehr hohe Abriebbeständigkeit	Luftfahrt, Rennsport
N220, N229, N234	sehr hohe Abriebbeständigkeit, gute Verarbeitbarkeit	spezielle Reifenprofile, Geländereifen
N339, N347, N375, N330	gute Abriebbeständigkeit, einfache Verarbeitung	standard Reifenprofile, Reifenseitenwand, Karkassen, Fußmatten, Reifengürtel
N326	geringer Modul, gute Weiterreißfestigkeit, Ermüdungseigenschaften und Biegereißbeständigkeit	Reifenseitenwand, Karkassen, Reifengürtel, Fußmatten, Schläuche, Dichtungstreifen
N550	hoher Modul und Härte, geringe Strangaufweitung	Reifenseitenwand, Karkassen, Reifen innerliner, Schläuche
N650	hoher Modul und Härte, geringe Strangaufweitung, homogene Extrusion	Reifen innerliner, Karkassen, Reifenseitenwände, Dichtungen, Sicherheitsgurt
N660	mittlerer Modul, gute Ermüdungsfestigkeit, geringe Wärmeentwicklung	Reifen innerliner, Karkassen, Reifenseitenwände, Dichtungen,
N762	mittlerer Modul, gute Ermüdungsfestigkeit, geringe Wärmeentwicklung	Schuhe, innerliner, Innenschläuche
N990	gute thermische Beständigkeit	Profile, Moosgummi, Rohre, Dichtungen, Schläuche

N steht im Zusammenhang der Klassifizierung für einen normal vernetzenden Ruß. Das Gegenstück wäre ein Ruß mit der Kennzeichnung S, der einen langsam vernetzenden Ruß charakterisiert, aber heute nur noch selten Anwendung findet.

Die heute verfügbaren Ruße werden überwiegend nach dem Furnace-Ruß-Verfahren hergestellt, wobei aromatenreiche Öle, in geschlossenen Reaktoren, bei hohen Temperaturen (1300 – 1800°C), unter Sauerstoffausschluss thermisch gespalten werden [119].

Der in dieser Arbeit verwendete MT Ruß N990 wird mit dem Thermalrußverfahren hergestellt, wo in einem Reaktor Erdgas unter Sauerstoffausschluss thermisch gespalten wird. Der dabei entstehende Ruß hat den für N990 typischen großen Primärteilchendurchmesser von 200 – 500 nm.

Rußagglomerate werden bei der Einarbeitung in Kautschuke unter typischen Mischbedingungen aufgebrochen und dabei auf Aggregatgröße reduziert. Dieser Dispersionsprozess findet unter dem Einfluss der eingetragenen Energie statt. Der erreichte Dispersionsgrad ist jedoch keine Gleichgewichtsgröße. Es wird häufig beobachtet dass der Füllstoff bei Lagerung der Mischung flokkuliert. Die dabei stattfindende Reagglomeration der Aggregate verändert die rheologischen und mechanischen Eigenschaften des Systems. [101].

3.4.1 Verstärkungsmechanismen

Die verstärkenden Eigenschaften von Füllstoffen werden zum Großteil durch den Primärteilchendurchmesser bestimmt. Ein Durchmesser von 10 – 100 nm wird den verstärkenden Füllstoffen zugeordnet. Durch die Wechselwirkungen mit der Kautschukmatrix werden die viskoelastischen Eigenschaften verändert. Die Viskosität wird erhöht und das Bruchverhalten von Kautschuken, wie z.B. Abrieb, Weiterreißfestigkeit und Zugfestigkeit, wird verbessert [3],[101]. Abb. 34 zeigt die Änderung des dynamischen Moduls für gefüllte Systeme in Abhängigkeit der Deformationsamplitude.

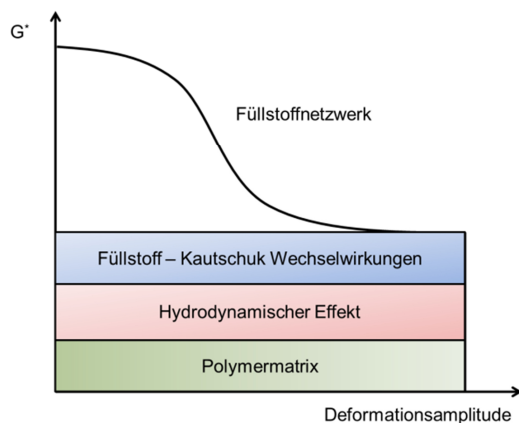


Abb. 34: Schematische Darstellung des dynamischen Moduls in Abhängigkeit der Deformationsamplitude.

Die in Kapitel 3.4 vorgestellten Verfahren zur Klassifizierung von Rußen beruhen im Wesentlichen auf einer Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Es werden Moleküle verwendet, die Adsorptionsplätze auf der Rußoberfläche besetzen. Zur Beschreibung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wird nun angenommen, dass die aktiven Adsorptionsplätze der Rußoberfläche durch Wechselwirkungen mit der Polymerkette besetzt werden.

Unter der Berücksichtigung, dass Rußoberflächen Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher Energie besitzen, d.h. energetisch inhomogen sind, können Besetzungswahrscheinlichkeiten der Oberfläche, aufgrund von mehr oder weniger hohen Wechselwirkungsenergien berechnet werden [101],[122]. Die Energie der Adsorptionsplätze reicht dabei von 16 kJ/mol, über 20 kJ/mol bzw. 25 kJ/mol bis hin zu 30 kJ/mol. Es konnte festgestellt werden, dass die höherenergetischen Plätze ≥ 20 kJ/mol für die starken adsorptiven Wechselwirkungen zwischen Kautschuk und Ruß entscheidend sind und somit für die verstärkenden Eigenschaften der Füllstoffe. Dies bedeutet aber nicht, dass die niederenergetischen Adsorptionsplätze auf der Rußoberfläche nicht mit Polymer besetzt werden. Aus den unterschiedlichen Energien ergeben sich vielmehr mechanisch stabile und

instabile Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff [119],[122]. Die an der Rußoberfläche adsorbierten Polymerketten führen ebenfalls zu einer veränderten Kettenbeweglichkeit, worüber die mechanische Verstärkung erklärt wird. Der Anteil des sogenannten „Bound-Rubber“ wird in der Praxis durch Lösemittelversuche bestimmt. Unter „Bound-Rubber“ versteht man den Polymeranteil, der sich auch durch die Verwendung guter Lösungsmittel (z.B. Toluol) nicht mehr extrahieren lässt [87].

Die Grundlagen zur hydrodynamischen Verstärkung beruhen auf Überlegungen von Einstein, der den Einfluss von sphärischen Partikeln auf die Viskosität von Flüssigkeiten wie folgt dargestellt hat [123]:

$$\eta_f = \eta_0(1 + 2.5\varphi) \quad (32)$$

Mit (32) werden keine Füllstoffwechselwirkungen berücksichtigt. Die Beziehung setzt voraus, dass die Viskosität des Füllstoffs sehr viel größer ist, als die des Polymers und dass die Füllstoffpartikel sphärisch sind. Wird die endliche Viskosität von Füllstoffen und die sich daraus ergebende reduzierte Viskosität berücksichtigt, wird der Zusammenhang folgendermaßen erweitert [87]. (Voraussetzung ist eine Multiplikation mit der Frequenz und die Berücksichtigung der Beziehung $\eta \cdot \omega = G$):

$$G_f = G_0 \cdot (1 + 2,5 \cdot \varphi) \quad (33)$$

Guth und Gold führten einen zweiten Term ein, der die Behinderung der Partikel untereinander berücksichtigt [3],[124]:

$$G_f = G_0(1 + 2.5\varphi + 14,1\varphi^2) \quad (34)$$

Wie Abb. 34 zu entnehmen ist muss zur vollständigen Beschreibung der Verstärkungsmechanismen, neben hydrodynamischer Verstärkung und Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen, auch ein Füllstoffnetzwerk berücksichtigt werden. Dieses Netzwerk beruht auf relativ schwachen van der Waals Wechselwirkungen zwischen Füllstoffaggregaten. Die dadurch erzeugte Struktur ist mechanisch instabil und kann durch einen äußeren Kraffteintrag zerstört werden. Der Vorgang ist reversibel, bei Kraftwegnahme flokkuliert der Füllstoff mit der Zeit und die Netzwerkstruktur wird wieder aufgebaut [101].

Die Stärke des Netzwerks wird unter anderem mit Hilfe von amplitudenabhängigen, dynamischen Messungen bei konstanter Temperatur und Frequenz bestimmt. Dabei startet der Speichermodul zu Beginn der Messung auf einem Plateaubereich und fällt mit steigender Amplitude stark ab. Die Amplitudenabhängigkeit von gefüllten Kautschukmischungen wurde

durch Payne erstmals in der Literatur beschrieben und wird deshalb auch als Payne-Effekt bezeichnet [119]:

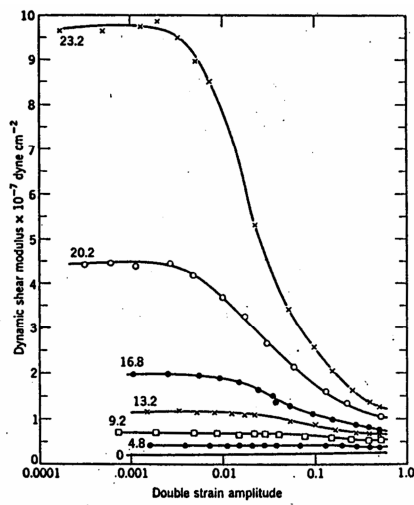


Abb. 35: Amplitudenabhängige Messung des dynamischen Schermoduls von Butylkautschukmischungen [119].

Abb. 35 zeigt die Originalergebnisse von Payne, der den deformationsabhängigen Abfall des dynamischen Schermoduls durch ein Zusammenbrechen des Füllstoffnetzwerks beschrieb. Zudem kann der Abbildung entnommen werden, dass oberhalb eines Füllstoffvolumenbruchs von 16,8 ein perkoliertes Rußnetzwerk vorliegt, gekennzeichnet durch den sprunghaften Anstieg des dynamischen Schermoduls im Plateaubereich bei kleinen Amplituden. Weiterhin fand er für den dynamischen Schermodul deformationsunabhängige

Anteile. Diese wurden, Abb. 34 entsprechend, der hydrodynamischen Verstärkung, den Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen und dem Modul des

ungefüllten Polymers zugeordnet [119].

Eine weitere Erklärung für den amplitudenabhängigen Modul von gefüllten Kautschuksystemen, kann mit dem „Occluded Rubber“ Konzept gegeben werden. Es wird angenommen dass Polymerketten, die in einem Agglomerat durch Füllstoff-Kautschuk-Wechselwirkungen gebunden sind, gegen äußere mechanische Krafteinwirkung abgeschirmt werden. Er wird nicht mehr der Polymermatrix zugerechnet, sondern als zusätzlicher Füllstoff betrachtet. Dadurch wird der effektive Füllgrad der Mischung erhöht [87],[119]. Wird der Verbund aus Polymer und Agglomerat einer mechanischen Kraftweeinwirkung unterzogen und dabei Agglomerate zerstört, wird zuvor gebundenes Polymer freigesetzt und der effektive Füllgrad sinkt. Somit fällt auch der Modul des untersuchten Materials mit steigender Deformation. Allerdings stellt dieses Konzept nur eine zusätzliche Erklärungsmöglichkeit dar und sollte nicht allein zur Beschreibung der Amplitudenabhängigkeit des Moduls verwendet werden. Bei der Beschreibung des Verlustmoduls stößt das Konzept an seine Grenzen und gibt experimentelle Befunde nicht exakt wieder [87].

Abschließend wird das Modell der immobilisierten Polymerschicht vorgestellt, die eine Verstärkung des Polymers mit einer besseren Phasenbindung zum Füllstoff korreliert. In diesem Konzept wird davon ausgegangen, dass ein Füllstoffcluster aus Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen aufgebaut ist [87]. Bei Dehnung kann, neben einem Aufbrechen der Wechselwirkungen, auch lediglich die immobilisierte Polymerschicht (Zwischenschicht) gedehnt werden, die sich zwischen zwei Partikeln bzw. Aggregaten befindet [87]. Des Weiteren wird angenommen, dass mit der Vernetzung der Matrix die

Polymerketten in der Zwischenschicht fixiert werden und dadurch eine erhöhte Verstärkung bei Vernetzung erklärt werden kann [87]. Das heißt, dass eine auf die Schicht wirkende Spannung durch das Ableiten von Polymerketten nicht mehr relaxieren kann. Dies führt zu einem höheren Modul der Zwischenschicht und zu einer höheren Verstärkung der vernetzten, gefüllten Polymersysteme [87].

4 Methoden zur Charakterisierung

Im Folgenden werden die Methoden zur Charakterisierung der Kautschuk-IF-Systeme und der daraus resultierenden gefüllten Mischungen vorgestellt. Diese Methoden setzen sich aus Viskositätsbestimmungen nach Mooney, Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften und der Kettenbeweglichkeit mittels Kernresonanzspektroskopie, sowie der Bestimmung des Phasenübergangsverhaltens der Mischungen zusammen. Außerdem wird das Messprinzip zur Bestimmung des Vernetzungsverhaltens mithilfe eines Vulkameters beleuchtet. Des Weiteren wird auf die Methoden zur Charakterisierung der Vulkanisateigenschaften eingegangen. Diese beinhalten Zug–Dehnungsmessungen, Shore A Härtebestimmungen, Messungen zum Druckverformungsrest, sowie Quellungs- und dielektrische Messungen.

4.1 Mooney – Viskosität

Die Viskosität der hier untersuchten Mischungen wurde mit einem Scherscheibenviskosimeter nach Mooney bestimmt. Im Fall von idealen Flüssigkeiten wird die Viskosität η allgemein über die Beziehung zwischen Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ und Spannung τ definiert und beschreibt den Widerstand einer Flüssigkeit gegen diese Scherbeanspruchung. Auch im Fall von viskoelastischen Materialien zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen dem Widerstand gegen eine Scherbeanspruchung und der Schergeschwindigkeit. Im Fall der Mooney-Messung beträgt die Schergeschwindigkeit innerhalb der Prüfkammer im Mittel $1,5 \text{ s}^{-1}$, wobei auch hier gilt, je höher der Widerstand der Kautschukmischungen gegen die Scherbeanspruchung, desto höher ist die entsprechende Mischungsviskosität. Der Vorteil der Viskositätsbestimmung nach Mooney, ist die einfache und schnelle Bestimmung der Viskosität von Kautschukmischungen nach standardisierten DIN Vorschriften (Mooney-Viskosität: DIN 53523) [3],[125].

An den Mischungen wurden Viskositätsmessungen durchgeführt, da die Molekülmasse des Polymers durch das Einmischen der IF abnimmt, was eine Viskositätserniedrigung aufgrund eines Verdünnungseffekts zur Folge hat. Mithilfe dieser Messmethode wurde der Einfluss der IF auf die Viskosität der eingesetzten Kautschuke untersucht und eine strukturabhängige Weichmacherwirksamkeit der ionischen Flüssigkeiten bestimmt.

Die Prüfkammer des Mooney Gerätes ist in Abb. 36 dargestellt.

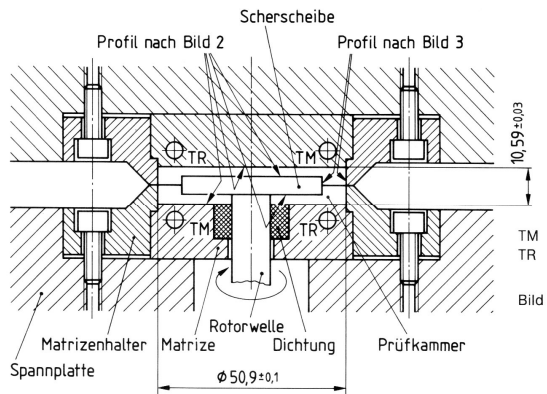


Abb. 36: Darstellung der Prüfkammer eines Mooney Gerätes [125].

Die Viskosität wurde mit einem Scherscheibenviskosimeter MV 2000E der Firma Monsanto gemessen. Während der Messung dreht sich ein Rotor mit einer konstanten Drehbewegung von 2 U/min in der Kautschukmischung. Das für diese Drehbewegung benötigte Drehmoment wird vom Gerät gemessen und die Mooney – Viskosität in Mooney-Einheiten (ME) angegeben. Ein Drehmoment von 8,3 Nm entspricht einer Viskosität von 100 ME [3],[101].

Im Fall des FKM erfolgte die Messung bei einer Temperatur von 121 °C und im Fall des HNBR von 100 °C. Nach einer Vortemperierung der Prüfkammer für 1 min, erfolgt die Drehbewegung des Rotors in der Kautschukmischung für eine Messzeit von 10 min (FKM) bzw. 4 min (für HNBR). Am Ende der Messzeit wird das Drehmoment aufgezeichnet und daraus die Mooney-Viskosität abgeleitet.

4.2 Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften

Im Fall von Polymeren handelt es sich um viskoelastische Materialien, die zum einen elastische und zum anderen viskose Eigenschaften besitzen. Durch die gezielte Veränderung der mechanisch dynamischen Eigenschaften von Polymeren, können die Charakteristika von Endprodukten, wie z.B. Reifenlauf Flächen oder Dämpfungselementen, entscheidend beeinflusst werden. Die viskoelastischen Eigenschaften von unvulkanisierten Polymermaterialien, können mit Hilfe des Rubber Process Analyzers (RPA) untersucht werden. Das Messprinzip des RPA beruht auf einer oszillatorischen Beanspruchung des zu untersuchenden viskoelastischen Materials. Aus der zeitverzögerten Materialantwort auf die Deformation, aufgezeichnet an der Kraftmessdose des RPA, werden die elastischen und viskosen Eigenschaften bestimmt.

Dabei lassen sich rein elastische Eigenschaften mit dem mechanischen Verhalten eines idealen Festkörpers und rein viskose Eigenschaften mit dem Fließverhalten einer idealen Flüssigkeit beschreiben. Die Materialeigenschaften von Flüssigkeiten, Festkörpern oder auch Polymeren, können durch die Verwendung von Modulwerten dargestellt werden. Ein Modul wird allgemein als eine Stoffkonstante bezeichnet, als das Maß für die Änderung einer Materialeigenschaft als Funktion einer bestimmten Einwirkung, d.h. die Änderung der Spannung als Funktion der Deformation [8].

Das mechanisch dynamische Materialverhalten von viskoelastischen Werkstoffen lässt sich durch eine Kombination von G' und G'' beschreiben. Mit dem Speichermodul G' wird die, während einer Deformation, elastisch gespeicherte Energie beschrieben. Wird die gesamte Energie während eines Deformationsprozesses elastisch gespeichert, so beschreibt G' das Materialverhalten eines idealen, isotropen Festkörpers. Im Gegensatz dazu beschreibt der Verlustmodul G'' die, während einer Deformation, dissipierte Energie. Wird die gesamte Energie während eines Deformationsprozesses, im Fall einer Flüssigkeit spricht man auch von Scherdeformation, dissipiert, d.h. irreversibel in Wärme umgewandelt, beschreibt G'' das Materialverhalten einer idealen Flüssigkeit.

Mithilfe der RPA wurden die viskoelastischen Eigenschaften der ungefüllten und gefüllten Kautschuk-IF-Mischungen, in amplitudenabhängigen Messungen, ermittelt. Für ungefüllte Mischungen ergibt sich ein Amplitudenbereich, in dem der Speichermodul G' konstant bleibt. Erst bei höheren Amplituden fällt G' , aufgrund nichtlinearer Effekte. Anhand der RPA-Messungen wurde der Einfluss der IF auf den Plateaumodul beleuchtet und ein damit verbundener Einfluss der IF auf die Verhakungen und Verschlaufungen im Kautschuk.

Im Fall der gefüllten Mischungen wurde der Payne Effekt identifiziert. Dieser wird definiert über das Zusammenbrechen eines perkolierten Füllstoffnetzwerks im Bereich kleiner Amplituden (s. 3.4.1). Dabei sollte eine mögliche Verschiebung des Payne Effekts in den gefüllten Kautschuksystemen nach IF-Zugabe untersucht werden. Außerdem wurden die viskoelastischen Eigenschaften, bei konstanter Mischungszusammensetzung, der gefüllten und ungefüllten Systeme miteinander verglichen. Abb. 37 zeigt die Prüfkammer eines Rubber Process Analyzers.

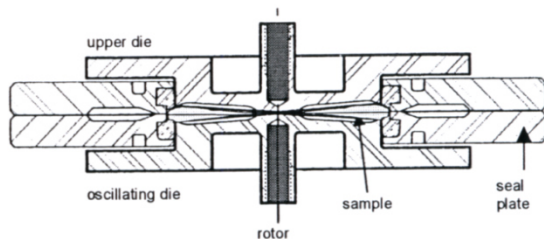


Abb. 37: Prüfkammer einer RPA [125].

Die Messungen wurden mit einem Schwingungsrheometer RPA 2000 der Firma Monsanto durchgeführt. Während der Messungen wurden die Frequenz und die Temperatur konstant gehalten. Die Temperatur betrug in allen Messungen 60 °C und die

Frequenz 1 Hz. Ausgehend von kleinen Amplituden, wurde die Amplitude im Verlauf der Messungen sukzessive erhöht, so dass ein Messbereich von 0,28 % bis 400 % abgedeckt wurde. Für jede Amplitude wurden die viskoelastischen Eigenschaften vom Messprogramm erfasst, die unter anderem Speicher- und Verlustmodul sowie den Verlustfaktor $\tan \delta$ beinhalteten.

4.3 Dynamische Differenz Kalorimetrie

Dynamische-Differenz-Kalorimetrie wurde eingesetzt, um thermodynamische Phasenübergänge der Kautschukmischungen zu bestimmen. Hierzu sind charakteristische Polymereigenschaften wie Glasübergangstemperaturen (T_g), Schmelzvorgänge, Kristallisationsvorgänge sowie chemische Reaktionen zu zählen. Aus der Änderung der T_g wurde die Weichmacherwirksamkeit der IF im FKM und HNBR bestimmt. Dazu wurde eine Verschiebung der T_g herangezogen [134]. Des Weiteren könnte mit der Messung eine begrenzte Löslichkeit der IF in den Polymeren festgestellt werden, durch konstante T_g -Werte trotz weiterer IF-Zugabe.

In den Messungen wurde das Prinzip der Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie angewendet. Dabei werden Probe und Referenz in einem Ofen einer linear ansteigenden Heizrate ausgesetzt. Im Verlauf der Messungen wird sowohl der Wärmestrom zur Referenz, als auch zur Probe gemessen. Tritt eine thermodynamische Zustandsänderung in der Probe auf, die in einer Aufnahme oder Abgabe von Reaktionswärme resultiert, wird der Wärmestrom zwischen Ofen und Probe verändert, während der Wärmestrom zur Referenz konstant bleibt. Durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz, wird der sich ändernde Wärmestrom ermittelt [134]. Es gilt folgende Beziehung:

$$\phi_r = \frac{dq_r}{dt} = -\kappa(T) \cdot \Delta T_{PR}(T) \quad (35)$$

In Beziehung (35) steht ϕ_r für den Wärmestrom zwischen Ofen und Referenz, ΔT_{PR} stellt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz dar und κ beschreibt einen Proportionalitätsfaktor [134].

In Abb. 38 sind der Aufbau und das Prinzip der Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie dargestellt.

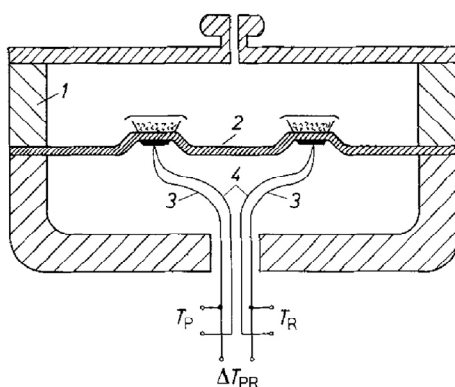


Abb. 38: Messzelle zur Bestimmung von thermodynamischen Zustandsänderungen mittels Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie [134].

Die Messungen wurden mit einer Wärmestrom DSC 2920 CE der Firma TA Instruments, in einem Temperaturbereich von -120 °C bis 120 °C und mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Das Messprogramm wurde für jede Probe zweimal gefahren, so dass die Proben zweimal aufgeheizt wurden. Es wurden Aluminiumtiegel mit $5\text{-}10\text{ mg}$ Probenmaterial verwendet. Als Referenz diente ein leerer Aluminiumtiegel.

4.4 Bestimmung der Relaxationszeiten mittels Kernresonanzspektroskopie

Unter Verwendung der Kernresonanzspektroskopie mittels Pulstechniken wurde die Kettenbeweglichkeit der Kautschukmischungen vor und nach IF-Zugabe ermittelt. Dazu wurden Relaxationszeiten bestimmt, die sich aus einem Zurückfallen von angeregten Kernspins in den thermischen Gleichgewichtszustand ergeben. Abb. 39 zeigt den prinzipiellen Ablauf zur Messung von Relaxationszeiten.

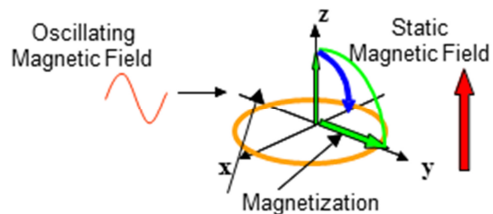


Abb. 39: Messprinzip zur Bestimmung der Relaxationszeiten mittels Kernresonanzspektroskopie.

Mit Anlegen eines äußeren, permanenten Magnetfeldes orientieren sich die Spins der Wasserstoffatome entlang der Magnetfeldlinien. Es wird eine Magnetisierung der Probe, parallel zum äußeren, permanenten Magnetfeld erreicht. Mithilfe von Hochfrequenzimpulsen werden alle möglichen Spinübergänge angeregt. Die Magnetisierung wird je nach Pulsrichtung in einer anderen Raumrichtung aufgebaut. Nach der

Hochfrequenzfolge wird die Zeit gemessen, die benötigt wird um wieder den Gleichgewichtszustand zu erreichen [126],[134].

In dieser Arbeit wurden die longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten mittels elektromagnetischer, hochfrequenter Impulsanregung ermittelt. Die Bestimmung der Relaxationszeiten ermöglicht eine Aussage über die Kettenbeweglichkeit und den Anteil niedermolekularer Verbindungen.

longitudinale Relaxationszeit T_1

Bei der hier angewendeten ^1H -NMR Spektroskopie werden die Spins in den H-Atomen durch Anlegen eines äußeren statischen Magnetfeldes orientiert. Entsprechend einer Kernspinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ für H-Atome, existieren in einem statischen Magnetfeld zwei stabile Energieniveaus. Zum einen mit paralleler Ausrichtung der Kernspins zum Magnetfeld und zum anderen mit antiparalleler Ausrichtung. Da die parallele Ausrichtung den energieärmeren Zustand beschreibt, entsteht eine makroskopische Magnetisierung in Magnetfeldrichtung, da das niedrigere Energieniveau stärker mit Spins besetzt ist [126].

Im statischen Magnetfeld präzediert das magnetische Moment um das äußere Magnetfeld mit der Larmor-Frequenz. Entspricht der Hochfrequenzimpuls der Larmor-Frequenz, erfolgt unter Energieabsorption eine Spin-Inversion, die einhergeht mit einer Besetzungsumkehr der Energieniveaus. Das thermische Gleichgewicht wird durch ein Zurückfallen der Kernspins auf das energieärmere Niveau wiederhergestellt [126].

Durch die T_1 -Relaxationszeit wird der Rückfall der Kernspins zum Gleichgewichtszustand durch Energieabgabe an das Gitter beschrieben und daher auch als Spin-Gitter-

Relaxationszeit bezeichnet [126]. Zur Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit wird die Probe einem elektromagnetischen Hochfrequenzimpuls 90°_x ausgesetzt. T_1 beschreibt die Zeit zum Wiederaufbau der Magnetisierung in z-Richtung.

transversale Relaxationszeit T_2

Die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 wird nach dem Hahn-Echo Prinzip bestimmt und beschreibt die zeitliche Abnahme der Magnetisierung in xy-Richtung. Im Fall der transversalen Relaxationszeit wird die Gesamtenergie des Systems nicht geändert, es erfolgt stattdessen, aufgrund von intra- und intermolekularen Wechselwirkungen der Kernspins, ein Verlust der Phasenkohärenz und ein Zerfall der Kernmagnetisierung in xy-Richtung. Neben einem 90°_x -Puls wird die Probe nach einer Zeitdauer von τ einem 180°_y -Puls ausgesetzt. Nach einer weiteren Zeitspanne von τ wird das Echo der Probe aufgezeichnet. Damit können, im Gegensatz zu den T_1 -Messungen, Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes ausgeschlossen werden, da der 180°_y -Puls einer Refokussierung der Magnetisierung entspricht [127].

Analog zur T_1 -Relaxationszeit wird die T_2 -Relaxationszeit mit steigender Kettenbeweglichkeit länger. Darüber hinaus können die T_2 -Werte auch für eine Differenzierung zwischen der Kettenbeweglichkeit im Netzwerk und einem Kurvenbereich, der durch den Zusatz niedermolekularer Substanzen charakterisiert wird, verwendet werden. Durch eine biexponentielle Auswertung werden Werte für die T_2 -Relaxationszeiten erhalten, die den vorderen (T_{21} , kleine $2 \cdot \tau$ Zeiten) und den hinteren (T_{22} , große $2 \cdot \tau$ Zeiten) Teil der Messkurve charakterisieren. Der vordere Teil der Kurve kann der Kettenbeweglichkeit im Netzwerk zugeordnet werden, je länger die T_{21} -Zeiten, desto größer ist die Beweglichkeit der Polymerkette im Netzwerk [134]. Der hintere Teil der Kurve wird im Wesentlichen durch einen Zusatz von niedermolekularen Verbindungen und durch freie Kettenenden bestimmt. Je länger die T_{22} -Zeiten, desto größer ist der Einfluss dieser Bestandteile, der im Allgemeinen einem Weichmachereffekt zugeschrieben werden kann. Des Weiteren werden die T_{22} -Werte mit steigendem Gehalt an niedermolekularen Verbindungen größer [134].

Die Messungen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Firma IIC Innovative Corp. KG, bei einer Frequenz von 15 MHz, einer magnetischen Feldstärke von 0,35 Tesla und einer Temperatur von 80 °C durchgeführt. Die T_1 -Zeiten wurden mit einer aperiodischen Pulsfrequenz (APS) von 90° bestimmt. Die T_2 -Zeiten beschreiben den Zerfall der Kernmagnetisierung nach einer sogenannten Hahn-Echo Anregung. Für die T_1 -Messungen betrug die Repetitionszeit 20 ms bei einer Temperatur von 80 °C. Die für jede Mischung bestimmten 90° und 180° Pulse lagen in einem Bereich von 2,9-3,0 μ s (90°) und 4,8-5,1 μ s (180°).

4.5 Vernetzung

Zur Identifizierung des Vernetzungsverhaltens von Kautschukmischungen wurde die Methode der Vulkametrie verwendet. Mit Hilfe von Vulkametern wird der zeitliche Verlauf der Vernetzungsreaktion beschrieben und es wird der Vulkanisationsablauf durch periodische Verformung der vulkanisierbaren Kautschukmischungen ermittelt. Dabei wird eine Vernetzungsisotherme aufgezeichnet, die die Zeitfunktion der periodischen Schubkraft F darstellt, hervorgerufen durch die Vulkanisation bei einer bestimmten Temperatur (Abb. 40) [3].

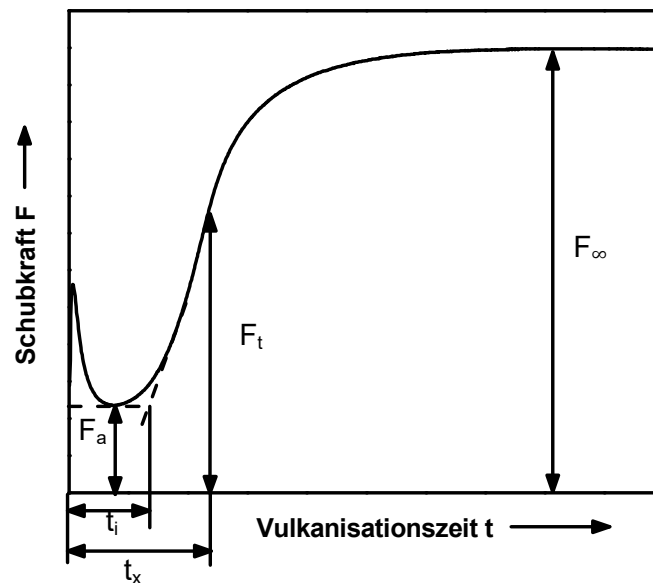


Abb. 40: Skizze einer Vernetzungsisotherme für Kautschukmischungen. Die Vernetzungsisotherme wird durch eine zeitabhängige Bestimmung der Schubkraft aufgezeichnet. Dabei stellen F_a das Minimum der Vernetzungsisotherme und F_∞ den Endwert dar. Als Vulkanisationszeit für das Formpress-Verfahren wird die Zeit bei 90 % von F_∞ verwendet [3].

Der Anfangswert F_a stellt das Minimum der Vernetzungsisotherme dar und ist proportional zum Verformwiderstand der unvernetzten Probe. Der Endwert F_∞ beschreibt die zeitlich konstante Endanzeige des Vulkameters und sollte, wenn keine Reversion oder „marching modulus“ beobachtet werden, parallel zur Zeitachse verlaufen [3]. Die Inkubationszeit t_i ist die Zeit vom Beginn der Vulkametermessung bis zum Einsetzen der Vernetzung. Mit dem Kraftzwischenwert F_t wird die Schubkraft zu einer bestimmten Zeit t_x gekennzeichnet. Zur Herstellung von Vulkanisaten im Formpress-Verfahren, wird häufig der Zeitwert für 90 % von F_∞ verwendet [3].

Die Vernetzungsisothermen wurden mit einem rotorlosen Torsionsschubvulkameter MDR 2000 der Firma Alpha Technologies, bei 160 °C (FKM) bzw. 180 °C (HNBR) aufgezeichnet. Die Amplitude betrug konstant 6,98 % und die Frequenz 1,67 Hz.

4.6 Zug – Dehnungs – Verhalten

Zug-Dehnungs-Messungen wurden dazu verwendet, um das Deformationsverhalten der Vulkanisate von kleinen zu hohen Dehnungen darzustellen. Hierfür wird bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit die Spannung in Abhängigkeit der Dehnung aufgezeichnet, die allgemein über das Hookesche Gesetz definiert wird. Demnach ergibt sich die Spannung aus dem Verhältnis von Kraft zum Anfangsquerschnitt der Probe [3],[125]. Mithilfe dieser Messungen wurde der Einfluss der IF auf das Zug-Dehnungs-Verhalten der Vulkanisate untersucht. Allgemein führt der Zusatz von niedermolekularen Substanzen, die als Weichmacher fungieren, zu geringeren dehnungsabhängigen Spannungswerten und zu einer geringeren Zugfestigkeit. Daher sollte hier analysiert werden, wie sich diese Vulkanisateigenschaften nach IF Zugabe in den verwendeten Kautschuken verändern.

Elastomere zeigen im Gebrauchstemperaturbereich, oberhalb von T_g bis zur Zersetzung, entropieelastisches Verhalten. Eine uniaxiale Deformation eines entropieelastischen Körpers ist verknüpft mit einer Abnahme der Entropie, da die Polymerketten in Deformationsrichtung gestreckt werden und ihre wahrscheinlichste Konformation verlassen müssen, d.h. den Zustand maximaler Unordnung. Wird die äußere Verformung entfernt, strebt das Gesamtsystem dem Zustand maximaler Entropie wieder entgegen. Charakteristisch für entropieelastische Materialien ist, dass sie sich bei Erwärmung zusammenziehen, denn mit steigender Temperatur nimmt die Entropie des Systems zu. Gekennzeichnet werden entropieelastische Körper u.a. durch hohe Dehnungen.

Der Anteil viskoser Bewegungsabläufe wird mit der Vernetzung auf ein Minimum reduziert und es ergibt sich das in Abb. 41 dargestellte, allgemeine Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren. Die Kurve kann in drei Bereiche unterteilt werden: in Bereiche kleiner (A), mittlerer (B) und großer (C) Dehnungen [125].

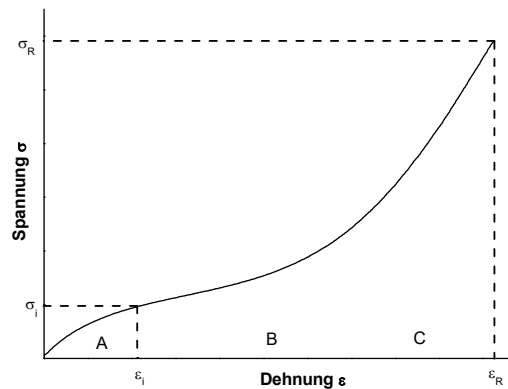


Abb. 41: Allgemeines Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren, mit einer Unterscheidung der Kurve in einen Bereich kleiner (A), mittlerer (B) und großer (C) Dehnungen. Der Wert σ_R beschreibt die Bruchspannung und ϵ_R die Reißdehnung [125].

Der Zugversuch dient zur Bestimmung der Spannung in Abhängigkeit der Dehnung. Allgemein ergibt sich die Spannung aus der Beziehung Kraft pro Fläche:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (36)$$

Die Dehnung definiert sich über das Verhältnis von Verformung zur Ursprungslänge:

$$\epsilon = \frac{\Delta \epsilon}{\epsilon_0} \quad (37)$$

Da es sich bei dem geschilderten Versuch um eine Zugbeanspruchung handelt, wird die uniaxiale Deformation auch wie folgt beschrieben [125]:

$$\sigma = \epsilon \cdot E; \text{ mit } \epsilon = \frac{(l-l_0)}{l_0} \quad (38)$$

Der in (38) dargestellte Elastizitätsmodul E wird auch als Young Modulus bezeichnet und kann aus dem näherungsweise linearen Anfangsbereich der Spannungs-Dehnungs-Kurven abgeleitet werden [125].

Wie bereits erwähnt, wird das in Abb. 39 dargestellte Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren in drei Bereiche unterteilt. Im Bereich kleiner Verformungen (A) kann mit guter Übereinstimmung das Neo-Hookesche Gesetz angenommen werden [3],[125]:

$$\sigma = \nu k T (\lambda - \lambda^{-2}) = \frac{E}{3} (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (39)$$

Wird, bezogen auf (39), die Spannung σ gegen $(\lambda - \lambda^{-2})$ aufgetragen, kann aus der Steigung näherungsweise die Vernetzungsdichte ungefüllter Systeme, im Bereich kleiner Verformungen abgeleitet werden [3],[125].

Der Bereich mittlerer Verformungen (B) kann durch die Mooney-Rivlin Beziehung beschrieben werden [3],[125]:

$$\sigma = 2(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (40)$$

Mit Hilfe von (40) können die Mooney-Rivlin-Konstanten C_1 und C_2 berechnet werden. Wird $\sigma/2(\lambda - \lambda^{-2})$ gegen $1/\lambda$ aufgetragen, kann aus dem Achsenabschnitt die Konstante C_1 und aus der Steigung im linearen Bereich der Mooney-Rivlin Beziehung die Konstante C_2 berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass C_1 dem Schubmodul $G/2$ entspricht und C_2 als ein Maß der Verschlaufungen im Polymersystem verstanden werden kann [3],[125].

Der dritte Bereich in Abb. 39 konnte bislang durch theoretische Ansätze nicht ausreichend beschrieben werden. Betrachten wir allerdings ungefüllte Systeme auf Basis von Naturkautschuk, kann in diesem Bereich Dehnungskristallisation festgestellt werden. Dieses Phänomen ist durch einen starken Anstieg des Spannungswertes bei gleichbleibender Dehnung gekennzeichnet [125].

Die Zug-Dehnungs-Messungen wurden an einer Universaltestmaschine Z010 der Firma Zwick in Anlehnung an DIN 53504, mit S3A-Zugstäben, bei einer Traversenzuggeschwindigkeit von 200 mm/min und einer Vorkraft von 0,5 N durchgeführt. Die von der Dehnung abhängige Spannung wurde am Kraftaufnehmer der Zugmaschine registriert.

4.7 Bestimmung der Eindruckhärte

Die Härtebestimmung nach Shore A wurde eingesetzt, um die viskoelastischen Eigenschaften der Vulkanisate zu ermitteln. Mit der Härte wird der Widerstand eines Probenmaterials gegen das Eindringen eines härteren Materials (Indentor), unter Einwirkung einer konstanten Federkraft, bezeichnet. Nach DIN wird die Härte in Abhängigkeit der Eindringtiefe des Indentors bestimmt. Da der Indentor zu Beginn der Messung 2,5 mm aus der Auflagefläche herausragt, entspricht eine Eindringtiefe von 2,5 mm einer Shore Härte von 0. Eine Eindringtiefe von 0 mm entspricht einer Shore Härte von 100 [125]. Bei dieser Art der Härtebestimmung hat die Probendicke einen großen Einfluss auf die Messwerte und darf eine Mindestdicke nicht unterschreiten, damit Einflüsse der Probenunterlage ausgeschlossen werden können. Dabei ist die Härte abhängig vom elastischen Verformungsverhalten des Materials. Allerdings sollte die Härtemessung lediglich für eine erste Abschätzung des E-

Moduls verwendet werden. Dazu wird in der Literatur folgender Zusammenhang beschrieben [3],[128]:

$$\log E = 0.0184H_A - 0.457 \quad (41)$$

Aus (41) geht hervor, dass der E-Modul mit steigender Härte größer wird.

Mithilfe der Härtemessung wurde an den FKM-IF-Systemen die effektive Weichmacherwirkung nach Vulkanisation untersucht.

Die Messungen wurden entsprechend DIN 53505 an Vulkanisaten mit einer Probendicke von 6 mm durchgeführt. Dabei wird die Probe, die sich auf dem Auflagenteller befindet, manuell gegen das Härtegerät gedrückt und es wird der nach Shore A vorgeschriebene Anpreßdruck aufgebracht. Der Messwert wurde nach 3 s am Härtegerät abgelesen. Die Härte wurde bei jedem Vulkanisat an 5 verschiedenen Punkten gemessen, die mindestens 5 mm auseinander lagen.

4.8 Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest der Vulkanisate wurde bestimmt, um Aussagen über das viskoelastische Verhalten und den Vulkanisationszustand zu generieren. Dabei gibt der DVR den Verformungsanteil von Vulkanisaten an, der nach einer definierten Messdauer, bei konstanter Temperatur, nach Entspannung der Proben, bezogen auf eine konstante Deformation, im Material zurückbleibt [125].

Systeme aus vernetzten und unvernetzten Polymeren zeigen bei Deformation die bereits beschriebenen Bewegungsabläufe: energieelastisch, entropieelastisch und viskos. Demnach finden auch in vernetzten Polymeren Fließprozesse statt, obwohl diese Bewegungsabläufe durch die Vulkanisation minimiert wurden. Aufgrund dessen sind bleibende Verformungen zu erwarten, da Elastomere nach Deformation ihre vollständige Ausgangsform nicht wieder einnehmen. Die Bestimmung des Verformungsrestes ist vor allem entscheidend für Elastomermaterialien, die als Dichtungselemente oder Dämpfungsglieder verwendet werden. Üblich ist in diesem Zusammenhang die Messung des Druckverformungsrests (DVR), zur Bestimmung des Setzungsverhaltens von Elastomeren. Abb. 42 zeigt den prinzipiellen Messablauf und die Formel zur Bestimmung des DVR [125]. Die Angabe des DVR erfolgt in %.

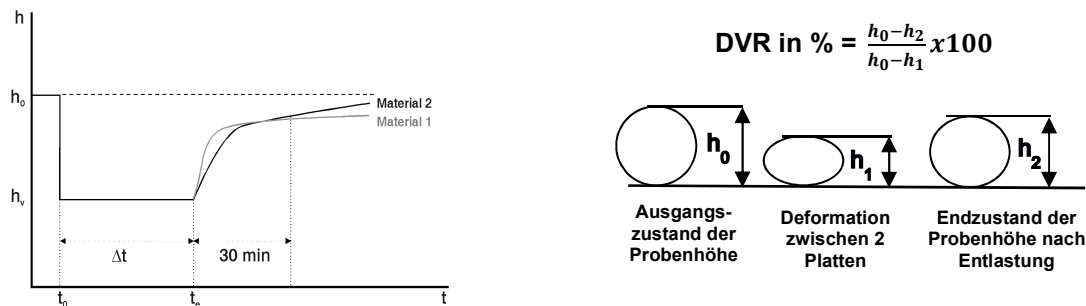


Abb. 42: Schematische Darstellung des Verformungsverlaufs von DVR-Messungen in Abhängigkeit der Zeit. Die Probekörper mit einer Höhe von h_0 werden, für eine bestimmte Zeit und bei erhöhter Temperatur, auf eine Höhe von h_1 deformiert. Nach Entformung und einer Relaxationszeit von 30 min wird h_2 gemessen [125].

Wird ein DVR von 15 % als mittlerer DVR angenommen, können Materialien mit einem DVR < 15 % höhere elastische und mit einem DVR von > 15 % höhere viskose Materialeigenschaften zugeordnet werden. Bei Einsatz der untersuchten Elastomermaterialien als Dichtungselemente, ist ein niedriger DVR wünschenswert. Sollte die Vulkanisation von Elastomermaterialien nicht vollständig erfolgt sein, kann auch dies mit einer DVR Messung festgestellt werden. Im Vergleich zum „normal“ vernetzten Material, besitzt ein Material mit unzureichender Vernetzung einen höheren DVR, zurückzuführen auf die fortschreitende Vernetzung bei Verformung sowie Wärmeeinwirkung und der damit verbundenen Fixierung der Polymerketten.

Die Messungen wurden entsprechend DIN 53502 durchgeführt. Es wurden 5 Normprüfkörper mit einer Höhe von ca. 6 mm und einem Durchmesser von 13 mm verwendet. Nach Bestimmung der Ausgangsprobenhöhe, wurden die Prüfkörper mithilfe von DVR Prüfklemmen um 25 % deformiert. Die konstante Deformation wurde über Abstandsstücke erreicht, mit denen die Prüfklemmen bestückt wurden. Daraufhin wurde die Messung bei einer Temperatur von 150 °C für 24 h durchgeführt. Anschließend wurden die Proben aus der Prüfklemme entfernt, 30 min bei 23 °C gelagert und die Probenhöhe gemessen. Bezogen auf die Ausgangshöhe, wurde mit der Probenhöhe im Endzustand, nach Entlastung, der DVR berechnet.

4.9 Dielektrische Eigenschaften

Zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Kautschuk-IF-Vulkanisate, wurde die Methode der dielektrischen Relaxationsspektroskopie verwendet. Außerdem wurde diese Methode zur Beurteilung einer veränderten Kettenbeweglichkeit nach IF-Zugabe herangezogen. Mithilfe der Messungen soll die Ionenleitfähigkeit der Systeme aus Kautschuk und IF untersucht werden. Zudem wurde der Einfluss von Füllstoffen auf die Leitfähigkeit ermittelt und mit den ungefüllten Systemen verglichen.

Theoretische Hintergründe und Messprinzip

Aufgrund ihrer elektrischen und dielektrischen Eigenschaften werden Elastomermaterialien vermehrt in aktuellen Anwendungsgebieten wie Brennstoffzellen, Batterien, speziellen Mikrowellenanlagen für Radaranwendungen oder elektronischen Bauteilen eingesetzt. Allgemein sind Polymere elektrisch nichtleitend [90], wobei die elektrische Leitfähigkeit durch die Zugabe von Additiven oder der Einarbeitung von Füllstoffen gesteigert werden kann.

Die elektrischen Eigenschaften von Polymeren können mit Hilfe der dielektrischen Relaxationsspektroskopie bestimmt werden. Bei dieser Messmethode wird ein elektrisches Wechselfeld an einem Plattenkondensator angelegt. Zwischen die Kondensatorplatten wird das Dielektrikum (hier: das Elastomer) eingespannt. Die Flächenladungsdichte eines solchen Kondensators kann wie folgt berechnet werden:

$$\sigma_V = \varepsilon_0 E \quad (42)$$

Dabei stellt E die Feldstärke und ε_0 einen Proportionalitätsfaktor, die elektrische Feldkonstante, dar. Mit Bezug zur linearen Response Theorie, reagiert ein Material mit einer Polarisation auf die Einwirkung eines elektrischen Feldes [129],[130]. Für die dielektrische Relaxationsspektroskopie wird die Polarisation als eine elektrische Verschiebung beschrieben, die aus einer verzögerten Materialantwort resultiert [130],[131]:

$$P = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 E \quad (43)$$

Die komplexe dielektrische Permittivität ε^* setzt sich aus einem Realteil ε' und einem Imaginärteil ε'' zusammen, wobei die Permittivität allgemein das dielektrische Relaxationsvermögen beschreibt, welches in Polymeren vor allem durch die Beweglichkeit von Polymerketten und Kettensegmenten bestimmt wird. E beschreibt in (43) das sich ändernde, äußere elektrische Feld und wird wie folgt definiert:

$$E(t) = E_0 \exp(-i\omega t) \quad (44)$$

Eine Probenpolarisation entsteht unter anderem durch einen Ladungsträgertransport, ein induziertes Dipolmoment oder einer Dipolorientierung. Ein schnellerer Ladungstransport resultiert in einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Er kann dabei entlang von Wasserstoffbrückenbindungen oder durch Ionen erfolgen [131].

Im Material enthaltene, permanente Dipole werden entlang der Feldlinien eines elektrischen Feldes ausgerichtet. Mit Wegnahme des elektrischen Feldes erfolgt eine zeitabhängige Auflösung der Dipolorientierung, die auch Dipol-Relaxation genannt wird [131].

Beide Prozesse, sowohl Ladungstransport als auch Dipolorientierung, sind abhängig von der Viskosität und der kooperativen Bewegung von Kettensegmenten. Die Kettenbeweglichkeit

wird mit geringerer Viskosität erhöht. Dementsprechend hat eine geringere Viskosität einen erhöhten Ladungstransport und eine schnellere Dipolorientierung zur Folge.

Die Polarisation, die aufgrund dieser Prozesse im Material induziert wird, ist stark abhängig von der Frequenz des sich periodisch ändernden, elektrischen Feldes. Sie wird größer je kleiner die Frequenz des Feldes ist, da den Ladungsträgern und Dipolen genügend Zeit zur Verfügung steht dem Feld zu folgen. Umgekehrt wird die Polarisation bei höheren Frequenzen kleiner.

Bezogen auf frequenzabhängige Messungen zeigt der Kurvenverlauf von ϵ' einen Stufenverlauf wie bei Relaxationsprozessen [130],[131]. Ein Zusammenhang zwischen Relaxationsstärke und Polarisation ergibt sich durch den Zusammenhang von Polarisation und Permittivität [131]:

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2 N}{k_B T V} \quad (45)$$

Mit Hilfe der in (45) dargestellten Relaxationsstärke kann das mittlere Dipolmoment und somit die Stärke des Dipolcharakters verschiedener Systeme berechnet werden.

Die bislang dargestellten Zusammenhänge beschreiben die Bewegungsmechanismen und Relaxationsprozesse, die in Polymeren stattfinden können. In den hier untersuchten Systemen wurden ionische Flüssigkeiten in das Polymer eingearbeitet, so dass eine höhere Leitfähigkeit vor allem durch eine gesteigerte Ionenleitfähigkeit hervorgerufen wird. Daher wird im Folgenden das Prinzip der Ionenleitfähigkeit näher erläutert.

Häufig wird in der Theorie die Ionenleitfähigkeit im Zusammenhang mit Elektrolytlösungen beschrieben. Da Gummiwerkstoffe Flüssigkeitseigenschaften besitzen, können diese Phänomene auch auf Polymere übertragen werden.

Mit Anlegen einer Potentialdifferenz an zwei Elektroden in einem bestimmten Abstand, wird ein elektrisches Feld auf die, in dem System befindlichen, Ionen ausgeübt. Dadurch wirkt eine Kraft, mit der Kationen zur negativen Elektrode und Anionen zur positiven Elektrode gezogen werden [53],[132]. Dieser Kraft wird eine Reibkraft entgegengesetzt, die mit steigender Ionengeschwindigkeit größer wird, so dass sich die Driftgeschwindigkeit der Ionen wie folgt zusammensetzt:

$$s = \frac{zeE}{f} \quad (46)$$

Weiterhin wird die Ionengeschwindigkeit bzw. beweglichkeit durch die Viskosität der Flüssigkeit bestimmt. Der Einfluss von Viskosität und Ionengröße wird über folgenden Zusammenhang ausgedrückt [53]:

$$u_i = \frac{z_i \cdot e}{6\pi r_i \cdot \eta} \quad (47)$$

Dabei steht r_i für den Radius des Ions, η für die Viskosität der Flüssigkeit und u_i für die elektrische Beweglichkeit der Ionen. Mit Hilfe von (47) wird schnell ersichtlich, dass die Ionenbeweglichkeit und somit die elektrische Leitfähigkeit mit steigender Ionengröße und Viskosität geringer wird. Dieser Zusammenhang konnte für große, voluminöse Ionen, zu denen auch die Ionen der ionischen Flüssigkeiten zu zählen sind, bestätigt werden. Allerdings muss bei kleinen Ionen, wie z.B. Li^+ , der hydrodynamische Radius berücksichtigt werden. Hierbei wird die Solvathülle von Ionen in Lösung beachtet, die größer wird mit kleinerem Ion, da sie ein stärkeres elektrisches Feld erzeugen. Die elektrische Feldstärke auf einer kugelförmigen Oberfläche ist proportional zu ze/r^2 . Daraus folgt, daß je kleiner r ist, desto größer wird die Feldstärke [132]. Mit größerer Solvathülle nimmt der hydrodynamische Radius zu. Das bedeutet, dass die Reibkraft die der Ionenbewegung entgegenwirkt, steigt. Zusätzlich wird die Ionenbeweglichkeit mit größerem Radius kleiner und dementsprechend sinkt die Leitfähigkeit [53],[132].

Zur vervollständigenden Beschreibung der Bewegungsmechanismen von freien Ladungsträgern muss der Grotthuß-Mechanismus mit einbezogen werden. Dieser besagt, dass Protonen entlang einer Kette von Wasserstoffbrückenbindungen übertragen werden und so der Transport von Ladung erfolgt. Da ionische Flüssigkeiten Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, ist auch hier ein Protonentransport entlang einer Kette von Wasserstoffbrückenbindungen vorstellbar.

In der ursprünglichen Beschreibung des Grotthuß-Mechanismus werden Wassermoleküle betrachtet [133]. Der Ladungstransport über Protonen wird durch die Rotationsgeschwindigkeit der Wassermoleküle beeinflusst [53],[132]. Zur Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist die Zeit entscheidend, die ein Wassermolekül benötigt um eine günstige Orientierung einzunehmen. Im Fall der ionischen Flüssigkeiten nimmt die Rotationsgeschwindigkeit mit geringerer sterischer Hinderung zu, die entscheidend durch die Länge der Alkylreste bestimmt wird. Kleine kompakte Ionen rotieren schneller, so dass eine Orientierung zum Aufbau einer Wasserstoffbrückenbindung weniger Zeit beansprucht.

Messgerät und Durchführung

Die Messungen wurden mit einem Breitbandspektrometer BDS 40 der Firma Novocontrol GmbH durchgeführt. Die Prüfkammer des dielektrischen Breitbandspektrometers ist in Abb. 43 dargestellt.

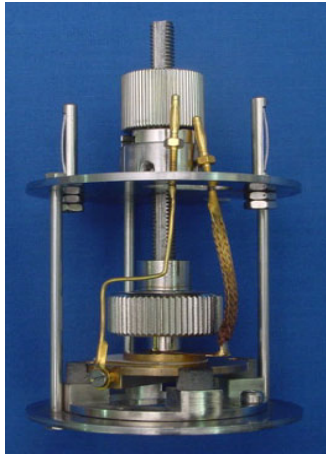


Abb. 43: Prüfkammer des dielektrischen Breitbandspektrometers.

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur und Frequenzen von 0,1 Hz – 10 MHz durchgeführt. Dafür wurde eine Probenscheibe von 2 mm Dicke und einem Durchmesser von 20 mm verwendet. Beide Seiten der kreisförmigen Probe wurden mit einer dünnen Goldschicht versehen, um einen möglichst guten Kontakt zwischen Probe und Elektroden zu gewährleisten.

4.10 Bestimmung der Medienbeständigkeit

Mithilfe von Quellungsmessungen wurde die Beständigkeit der Elastomere gegen Flüssigkeiten beleuchtet. Es wurde untersucht, wie sich die IF Zugabe auf die Medienbeständigkeit der polaren Kautschuke gegen polare Lösungsmittel (z.B. Methyläthylketon) auswirkt. Ferner wurden über Quellungsmessungen Erkenntnisse gewonnen, hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen den Kautschuken und den ionischen Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zu Lösungen stellen gequollene Elastomere Gelnetzwerke dar, die nach Rücktrocknung wieder in den ursprünglichen Zustand zurückkehren. Je nach Kompatibilität zwischen Lösungsmittel und Polymer, wird die maximale Lösungsmittelaufnahme verändert [125]. Bei guter Kompatibilität wird entsprechend mehr Lösungsmittel aufgenommen, als bei geringerer Kompatibilität. Die maximale Lösungsmittelaufnahme ist durch einen Gleichgewichtszustand gekennzeichnet, der mit der Vernetzungsdichte des Elastomers korreliert [134].

Der Quellgrad im Gleichgewichtszustand, bezogen auf die Gewichtsquellung, wird mit folgender Beziehung berechnet:

$$Q = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \quad (48)$$

Dabei steht Q für den Gleichgewichtsquellgrad, m_1 für die Masse der gequollenen Probe und m_2 für die Masse der nicht gequollenen Probe.

Eine Korrelation zwischen Polymer-Lösungsmittel Wechselwirkungen und Quellgrad wird durch die Flory-Rehner Gleichung hergestellt. Zudem kann mit der Gleichung die Vernetzungsdichte des gequollenen Elastomers berechnet werden [125],[134].

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi\phi_2^2 = -v_E V_1 \left(\phi_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2\phi_2}{f} \right) \quad (49)$$

In der Flory-Rehner Gleichung beschreiben v_E die Netzbogendichte in mol/cm^3 , V_1 das Molvolumen des Quellungsmittels, χ den Huggin'schen Wechselwirkungsparameter (s. auch Kap. 3.2.3) und ϕ_2 den Polymervolumenbruch, der über folgende Beziehung mit dem Quellgrad verknüpft ist [134]:

$$\phi_2 = 1 / \left(1 + \left(\frac{\rho_p}{\rho_q} \right) \cdot Q \right) \quad (50)$$

In (50) stehen ρ_p für die Dichte des Polymers, ρ_q für die Dichte des Quellmittels und Q für den Gleichgewichtsquellgrad.

Die Quellungsmessungen wurden in MEK, bis zur Gewichtskonstanz durchgeführt. Von jedem Material wurden 3 Probenkörper ausgestanzt und das Ausgangsgewicht bestimmt. Anschließend wurden die Probenkörper unter ständigem schütteln in MEK gelagert. In regelmäßigen Abständen wurde das Gewicht der gequollenen Proben bestimmt, bis keine weitere Gewichtszunahme mehr zu verzeichnen war. Aus der Gewichtsänderung wurde der Quellgrad bezogen auf das Ausgangsgewicht ermittelt. Bei bekannter Dichte der Probe und des Lösungsmittels kann aus der Gewichtsänderung der Volumenquellgrad berechnet werden. Zur Beurteilung der Wechselwirkungen zwischen IF und Kautschuk wurden die Proben nach der Quellung in einem Trockenschrank getrocknet. So wird der IF-Anteil ermittelt, der während der Quellung aus dem Kautschuk extrahiert wurde.

5 Imidazolium und Pyrrolidinium basierte ionische Flüssigkeiten

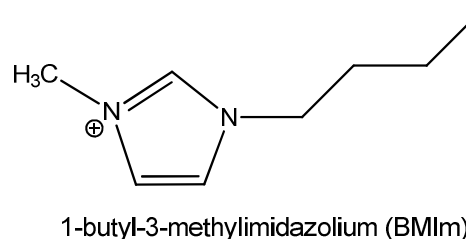
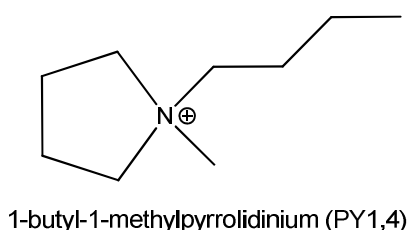
Aus der Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten wurden für die Arbeit zunächst solche ausgewählt, die neben der thermischen Stabilität, auch eine gute Löslichkeit in FKM und HNBR haben können. Unter Berücksichtigung des bewährten Ansatzes „Gleiches löst sich in Gleichem“ wurden Anionen mit perfluoriertem Alkylrest und unterschiedlicher Länge verwendet. Aufgrund der hohen Energie der C-F-Bindungen sind die fluorierten Anionen thermisch stabil und nicht in Wasser löslich. Bei den ausgewählten Anionen soll der Einfluss unterschiedlicher ladungstragender Gruppen wie Carboxylat- und Sulfonatgruppen aufgezeigt werden.

Als Kationen wurden dialkylierte Imidazolium- und Pyrrolidinium-Ionen mit einem kleinen Ionenradius eingesetzt. Die Wahl der Kationen begründet sich aus ihrer Beständigkeit gegenüber Reduktionsreaktionen. Damit soll der Einfluss eines aliphatischen und eines aromatischen Ringsystems mit unterschiedlicher Struktur und Ionenstärke vorrangig auf die Glasübergangstemperatur und die Viskosität der Spezialpolymere untersucht werden. Dieser Einfluss soll anhand der rheologischen Eigenschaften der resultierenden Lösungen, wie auch der physikalischen Eigenschaften der ungefüllten und gefüllten Vulkanisate der Spezialpolymere beschrieben werden. Als weiteres Kriterium, das für eine mögliche Anwendung der IF wichtig sein kann, wurde ihre Verfügbarkeit angesehen.

5.1 Struktur der Kationen und Anionen

Als Kationen wurden 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium (PY1,4) und 1-Butyl-3-methylimidazolium (BMIm) verwendet. Das Volumen der Kationen beträgt laut Krossing et. al. $0,221 \text{ nm}^3$ für PY1,4 und $0,196 \text{ nm}^3$ für BMIm [154]. Diese Kationen wurden kombiniert mit den folgenden Anionen: Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (Tf_2N), Nonafluorbutansulfonat oder Nonafat (Nf), Perfluorctansulfonat (PFOS) und Heptafluorbutanoat (HFB). Für das Volumen des Anions Tf_2N ist in der Literatur ein Wert von $0,232 \text{ nm}^3$ zu finden [154]. Somit standen insgesamt 8 ionische Flüssigkeiten für die Untersuchungen zur Verfügung. Durch die Wahl der Anionen wurde gewährleistet, dass ein Vergleich der ladungstragenden Gruppen (Funktionalitäten) und der Länge des perfluorierten Alkylrestes erfolgen kann. In der folgenden Abb. 44 sind die Strukturen der Kationen und Anionen dargestellt.

Kationen:



Anionen:

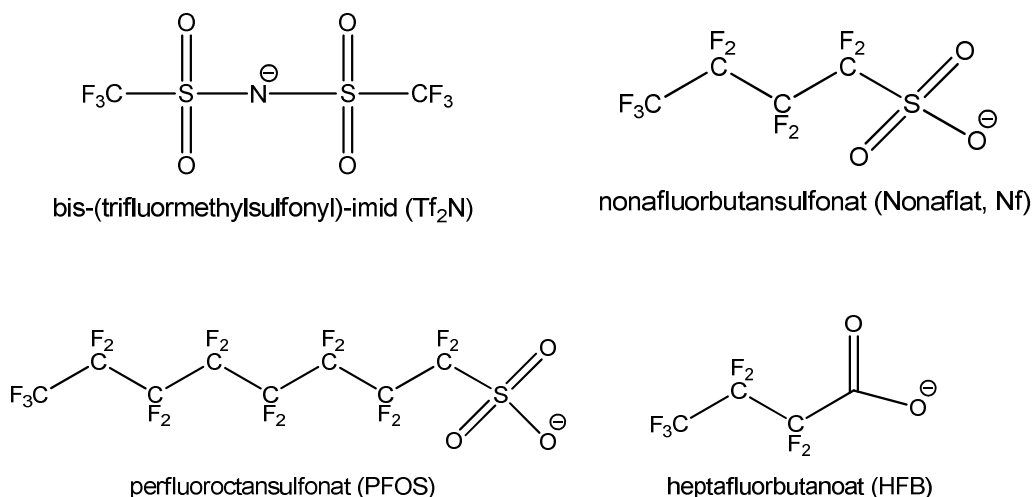


Abb. 44: Kationen- und Anionenstrukturen der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten. Jedes Kation wurde mit jedem Anion kombiniert, so dass für die FKM – Konzentrationsreihen 8 Substanzen verwendet wurden.

5.2 Eigenschaften der IF

Mittels DSC wurden Glasübergangstemperaturen, Schmelztemperaturen und Kristallisationsbereiche der ionischen Flüssigkeiten untersucht. Zudem wurde die Dichte der in der Literatur nicht angeführten Substanzen in eigenen Messungen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Eigenschaften der eingesetzten ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeit	Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	Schmelzpunkt (°C)	Glasübergangstemperatur (°C)	Dichte (g·cm ⁻³)
PY-Tf ₂ N	422.21	-17.5 [#]	-86.6 [#]	1.40
BMIm-Tf ₂ N	419.36	0.0 [#]	-86.0 [#]	1.44
PY1,4-Nf	441.35	92.4 [#]	-87.2 [#]	1.50 [#]
BMIm-Nf	438.31	21.4 [#]	-86.5 [#]	1.47
PY1,4-PFOS	641.38	106.5 [#]	-	1.08 [#]
BMIm-PFOS	638.34	48.5 [#]	-	1.51 [#]
PY1,4-HFB	355.29	17.0 [#]	-85.5 [#]	1.33 [#]
BMIm-HFB	352.25	-	-82.7 [#]	1.35 [#]

eigene Messungen

Die Messergebnisse zum Schmelzpunkt und zur T_g in Tabelle 5 stimmen sehr gut mit den Werten überein, wie sie in der Literatur zu finden sind. So ist beispielsweise für PY1,4-Tf₂N eine T_g bei -87 °C und ein Schmelzpunkt von -18 °C angeführt [6]. Für die IF BMIm-Tf₂N ist

in der Literatur eine T_g von -87 °C [135] und ein Schmelzpunkt von -4 °C [15] zu finden. Zusätzlich sind in der Literatur Leitfähigkeitswerte von $1,8\text{ mS/cm}$ für PY1,4-Tf₂N und $3,8\text{ mS/cm}$ für BMIm-Tf₂N angegeben [72].

Aus den Messungen geht hervor, dass die Glasübergangstemperatur wesentlich durch die Struktur der Kationen und ihre Ionengröße bestimmt wird. Trotz unterschiedlicher Anionen ist die T_g in den IF vergleichbar, was hauptsächlich auf die ähnliche Größe der Kationen und identische Alkylreste zurückzuführen ist. Eine leicht höhere T_g wurde für die Gruppe der Substanzen mit einem BMIm-Kation ermittelt. Hier zeigt sich der Einfluss des geringfügig kleineren Volumens des BMIm-Kations mit $0,196\text{ nm}^3$, im Vergleich zum PY1,4-Kation mit $0,221\text{ nm}^3$, auf die T_g . Kleinere Ionen können in einer Elementarzelle dichter gepackt werden, was zu höheren Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen führt, in dessen Folge die T_g steigt.

In Kombination mit den Anionen HFB, Nf und PFOS wurde für die IF mit dem BMIm-Kation ein niedrigerer Schmelzpunkt gemessen als für das PY1,4-Kation. In diesem Ergebnis könnte sich ein Symmetrieeffekt zeigen, der im Fall des PY1,4-Kations in Kombination mit o.a. Anionen zu einer Kristallstruktur mit höherer Symmetrie führt. Allerdings werden dazu in der Literatur keine Angaben gemacht, die einen Einfluss der Symmetrie bestätigen.

In Kombination mit dem Tf₂N-Anion besitzt die IF mit dem BMIm-Kation einen höheren Schmelzpunkt als die IF mit dem PY1,4-Kation. Hier überlagert sich der Einfluss der Ionengröße und der π - π -Wechselwirkungen des aromatischen Imidazoliumrings. Die geringere Ionengröße des Imidazolium-Kations führt zu höheren Coulomb-Wechselwirkungen, wodurch die Gitterenergie bei der IF BMIm-Tf₂N höher ist als bei IF PY1,4-Tf₂N. Folglich ist auch der Schmelzpunkt von IF BMIm-Tf₂N höher als von IF PY1,4-Tf₂N. Allerdings ist unklar warum dieser Effekt nur in Kombination mit dem Tf₂N-Anion zu beobachten ist.

Wenn auch geringer ausgeprägt zeigen die Anionen ebenfalls einen Einfluss auf den Schmelzpunkt. Für die Verbindungen mit dem BMIm-Kation, steigt der Schmelzpunkt von 0 °C für die IF mit Tf₂N-Anion, auf über 21 °C für die IF mit dem Nf-Anion, bis auf 49 °C für die IF mit dem PFOS-Anion. Die Größe des perfluorierten Alkylrests nimmt vom Tf₂N- über das Nf- zum PFOS-Anion zu. Entsprechend werden die van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten des Anions mit steigender Länge größer, wodurch die Gitterenergie des Ionenkristalls steigt und zu einem höheren Schmelzpunkt führt. Gleiches ist für die Substanzen mit dem PY1,4-Kation zu beobachten.

Für die IF mit dem HFB-Anion wurde ein höherer Schmelzpunkt gemessen trotz geringerer Ionengröße im Vergleich zum Tf₂N-Anion. Dies könnte über den Dipolcharakter der Anionen und die damit verbundenen intermolekularen Wechselwirkungen erklärt werden. Der Dipolcharakter der Carboxylat Gruppe im HFB ist größer als der Dipolcharakter der Imid-

Gruppe im Tf₂N-Anion. Daher können sich zwischen den HFB-Anionen stärkere Wechselwirkungen in Form von Brückenbindungen ausbilden, in dessen Folge die Gitterenergie des Ionenkristalls zunimmt. Dementsprechend ist der Schmelzpunkt der IF mit dem HFB-Anion höher als der Schmelzpunkt der IF mit dem Tf₂N-Anion.

Die Dichte der IF hängt vom Molekulargewicht bzw. der Größe der beteiligten Ionenkombinationen ab. Sie steigt mit zunehmender Größe und zunehmendem Molekulargewicht. Grundsätzlich zeigen IF-Kationen einen von der Größe abhängigen Einfluss auf die Dichte. Kleinere Kationen zeigen eine höhere Dichte, da die Ionen in ihrer Kristallstruktur dichter gepackt werden als voluminöse Kationen. Dieser Trend wird auch für die hier verwendeten IF beobachtet (s. Tab. 5). Die Verbindungen mit dem BMIm-Kation haben eine höhere Dichte als die IF mit dem PY1,4-Kation. Werden Substanzen mit gleichem Kation aber unterschiedlichen Anionen betrachtet, nimmt die Dichte der Verbindungen mit steigendem Molekulargewicht der Anionen zu.

6 Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die ungefüllten Polymere

Im Vordergrund der durchgeführten Untersuchungen steht die Beurteilung des Einflusses der ionischen Flüssigkeiten auf thermische und rheologische Eigenschaften der Gruppe von Spezialkautschuken FKM und HNBR. Die Eigenschaften von Elastomermaterialien auf Basis von FKM und HNBR haben eine gewisse Ähnlichkeit bezüglich Hitze-, Alterungs- und Ölbeständigkeit. Im Vergleich sind die Anforderungen, die an FKM Elastomere gestellt werden höher, da der FKM, aufgrund der hohen Bindungsenergie der C-F-Bindungen, eine hohe thermische Stabilität besitzt und damit in einem höheren Temperaturbereich zum Einsatz kommt. Insbesondere die herausragende Beständigkeit gegen Hitzealterung prägt die entsprechenden Anwendungen der FKM Elastomere. Dafür zeigt HNBR, aufgrund der polaren CN-Gruppen und seiner Kettenarchitektur bessere Festigkeitseigenschaften und eine hohe Medienbeständigkeit, die mit dem Anteil an polaren Gruppen zunimmt. Bei beiden Werkstoffgruppen führt die spezielle Kettenarchitektur zu einer Erhöhung der Glasumwandlungstemperatur und einer Abnahme der Tieftemperaturflexibilität. Daher ist es naheliegend Weichmacher zu suchen, die anders als die üblicherweise eingesetzten Ester (Phtalate) oder perfluorierten KW eine gute Wirkung mit einer geringen Flüchtigkeit und toxikologischen Unbedenklichkeit in der Anwendung verbinden.

Aufgrund der unzureichenden Tieftemperatureigenschaften dieser Materialien, ist es das Ziel mithilfe von IF die Tieftemperaturflexibilität und die rheologischen Eigenschaften zu verbessern. Dies stellt im Fall von FKM einen völlig neuen Ansatz dar. Bislang wurden Fluorkautschuke mit besseren Tieftemperatureigenschaften ausschließlich innerhalb von Forschungsprojekten generiert, die auf der Entwicklung neuer Monomerzusammensetzungen beruhen.

Die Vorgehensweise zur Ermittlung der Eigenschaftsänderung ist beim FKM und HNBR identisch. Die Ergebnisdarstellung ist nach Eigenschaften bzw. Methoden gegliedert. Dabei wird ein Schwerpunkt zunächst auf die beiden Fluorkautschuke, das Co- und das Terpolymer, gelegt. Durch die Verwendung eines Co- und Terpolymers wird der Einfluss der IF auf die unterschiedlichen Vernetzungssysteme des FKM beleuchtet. Anschließend wird der Schwerpunkt auf HNBR mit mittlerem ACN-Gehalt verlagert, um gegebenenfalls polymerspezifische Unterschiede aufzuzeigen und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die Wirkung der IF abzuleiten. Die Wirkungsweise der IF in FKM und HNBR wird bei der jeweiligen Eigenschaft mit angegebener Untersuchungsmethode miteinander verglichen. Anschließend werden die Ergebnisse zur Weichmacherwirksamkeit der IF in HNBR-Systemen mit unterschiedlicher Polarität dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit

wurden an diesen Systemen nur ausgewählte Untersuchungen durchgeführt: Glasübergang, Vernetzung, Zug-Dehnungs-Verhalten und Quellung.

Die folgenden Kapitel sind so gegliedert, dass zunächst auf die Mischungsherstellung eingegangen wird. Anschließend werden die Viskositätsmessungen nach Mooney dargestellt, einschließlich der durch die IF-Zugabe hervorgerufenen Viskositätserniedrigung. Im nächsten Kapitel werden die viskoelastischen Eigenschaften der Mischungen mithilfe von amplitudenabhängigen Messungen beschrieben, um eine direkte Information über den Einfluss der IF auf das Fließverhalten von ungefüllten Mischungen zu erhalten. Hiernach erfolgt die Darstellung der T_g -Verschiebung nach IF-Zugabe.

Für die Untersuchungen der HNBR-Systeme mit unterschiedlichem ACN-Gehalt wurde die ionische Flüssigkeit BMIm-Tf₂N verwendet, da mit dieser IF, sowohl im Fall der FKM- als auch der HNBR-Systeme (ACN-Gehalt 34 %), die größten Eigenschaftsveränderungen erzielt wurden.

Des Weiteren wurde ein XHNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % verwendet. Die Polarität dieses Kautschuks ist höher als die des HNBR mit 34 % ACN, da zusätzliche Carboxylgruppen an der Polymerhauptkette vorhanden sind. Somit kann auch der Einfluss der IF auf die Wechselwirkungen mit Carboxylgruppen erforscht werden.

Mit den durchgeführten Untersuchungen soll eine Korrelation zwischen der Polarität des HNBR und den Tieftemperatureigenschaften, bestimmt mittels DSC-Messungen, beleuchtet werden.

6.1 Mischungsherstellung

Alle in dieser Arbeit verwendeten Mischungen wurden mit einem Laborknetter hergestellt. Dies diente einer möglichst homogenen Verteilung der IF in der Kautschukmatrix. Der Mischprozess erfolgt dabei zunächst mittels Makrovermischung durch Konvektion. Die IF wird über konvektiver Strömung im Polymer verteilt, wobei die zugegebenen Volumenelemente der IF mit der Zeit immer kleiner werden. Aufgrund einer zunehmenden Kontaktzone zwischen Polymer und IF, erfolgt im Anschluss eine Mikrovermischung durch einen diffusiven Stofftransport, der zu einer weiteren Homogenisierung der Mischung aus Kautschuk und IF beiträgt.

Während des Mischprozesses wurden Temperatur und Drehmoment in Abhängigkeit der Mischzeit aufgezeichnet. Abb. 45 zeigt exemplarisch den Verlauf von Drehmoment und Temperatur im Laborknetter, der ausschließlich mit Polymer gefüllt ist.

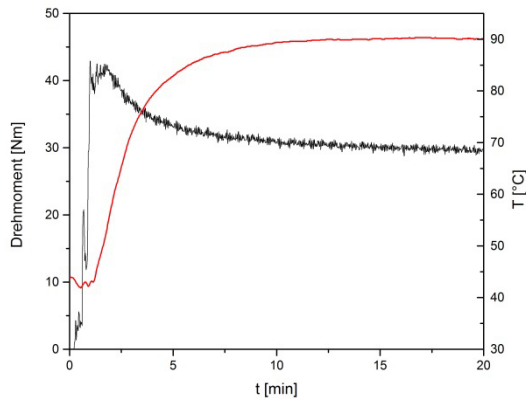


Abb. 45: Kurvenverlauf von Drehmoment und Temperatur in Abhängigkeit der Zeit in einem mit Polymer gefüllten Laborkneter.

Drehmoment im Innenmischer mit steigender Temperatur abnimmt. Mit fortschreitender Mischdauer wird das Drehmoment nicht weiter verändert und erreicht am Ende des Mischvorgangs einen Plateaubereich, welcher das Ende des Mischvorgangs kennzeichnet. Daher wurden die IF in das Polymer bis zu einem konstanten Drehmoment eingearbeitet. Abb. 46 zeigt beispielhaft den Verlauf des Drehmomentes in Abhängigkeit der Zeit für die Fluorkautschuk-Mischungen mit Zugabe der IF BMIm-Tf₂N. Für die HNBR-Mischungen ergibt sich ein vergleichbares Bild.

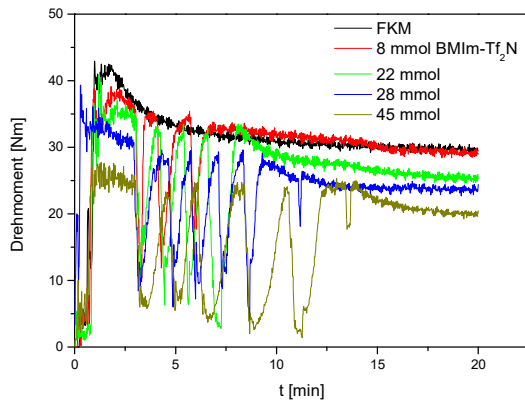


Abb. 46: Verlauf des Drehmomentes im Laborkneter in Abhängigkeit der Mischzeit. Als Beispiel wurde die Einarbeitung der IF BMIm-Tf₂N in den FKM gewählt.

Geschwindigkeit mit der sich die Konzentration eines gelösten Stoffes an einem bestimmten Punkt einer Lösung verändert [132].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (51)$$

Mit Zugabe des Kautschuks steigt das Drehmoment im Innenmischer an, bei gleichzeitigem Anstieg der Temperatur in der Mischkammer, aufgrund von Wärmeentwicklung durch Friktion. Die Viskosität von Kautschuken hängt stark von der Temperatur ab und sinkt mit steigender Temperatur, was zur Folge hat, dass das

Drehmoment im Innenmischer mit steigender Temperatur abnimmt.

Mit fortschreitender Mischdauer wird das

Drehmoment nicht weiter verändert und erreicht am Ende des Mischvorgangs einen Plateaubereich, welcher das Ende des Mischvorgangs kennzeichnet. Daher wurden die IF in das Polymer bis zu einem konstanten Drehmoment eingearbeitet. Abb. 46 zeigt beispielhaft den Verlauf des Drehmomentes in Abhängigkeit der Zeit für die Fluorkautschuk-Mischungen mit Zugabe der IF BMIm-Tf₂N. Für die HNBR-Mischungen ergibt sich ein vergleichbares Bild.

Die ionischen Flüssigkeiten wurden nach einer Plastifizierphase von 3 Minuten in bis zu 3 Schritten in den Kautschuk eingearbeitet. Das Eindiffundieren der IF-Moleküle in die Kautschukmatrix nimmt mit steigender IF-Konzentration eine längere Zeitspanne in Anspruch, da mehr Moleküle vorhanden sind, die in die Polymermatrix diffundieren müssen.

Der Mischvorgang setzt sich aus einem Stofftransport von Teilchen durch Strömung (Konvektion) und einem Stofftransport durch Diffusion zusammen. Die Diffusionsgleichung aus dem zweiten Fickschen Gesetz definiert die

Geschwindigkeit mit der sich die Konzentration eines gelösten Stoffes an einem bestimmten Punkt einer Lösung verändert [132].

Wird aus dem zweiten Fickschen Gesetz ein Konzentrationsprofil für eine zu lösende Substanz erstellt, ergibt sich ein Konzentrationsverlauf für verschiedene Zeiten. Mit steigender Zeit verbreitert sich der Konzentrationsverlauf und strebt einer homogenen Konzentrationsverteilung entgegen [132]. Ausgehend von kleinen Konzentrationen der zu lösenden IF, wird die gleichmäßige Konzentrationsverteilung schnell erreicht, da zu Beginn des Diffusionsvorgangs ein hoher Konzentrationsgradient vorliegt, der die Geschwindigkeit der Diffusion bestimmt.

Betrachten wir nun ein System in dem eine hohe Konzentration der gleichen IF gelöst werden soll, erfolgt auch hier eine schnelle Diffusion der Moleküle, aufgrund eines hohen Konzentrationsgradienten. Allerdings steigt die Konzentration der IF im Polymer mit der Zeit an, was zur Folge hat, dass die bislang nicht in das Polymer eindiffundierten Moleküle der IF hierfür eine längere Zeit benötigen als zu Beginn des Mischvorgangs. Mit steigender Mischzeit ändert sich der Konzentrationsgradient zwischen noch nicht eindiffundierten IF-Molekülen und dem mit IF bereits angereichertem Polymer. Dementsprechend nimmt der Diffusionsvorgang bei höheren IF-Konzentrationen eine längere Zeit in Anspruch und der Mischvorgang verlängert sich.

Allerdings wird der Transport von Teilchen nicht nur durch die Diffusion bestimmt, sondern auch durch einen konvektiven Anteil. Eine Kombination aus diffusivem und konvektivem Stofftransport gibt die verallgemeinerte Diffusionsgleichung [132]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (52)$$

Gleichung 52 beschreibt die Gesamtänderung der Konzentration in Abhängigkeit der Zeit. Der erste Term stellt den Stofftransport durch Diffusion und der zweite Term den Stofftransport durch Konvektion dar [132].

Bei IF-Konzentrationen von über 10 Vol. % musste die IF in 2 bzw. 3 gleichmäßigen Portionen zugegeben werden, zu erkennen an den steigenden und fallenden Drehmomentkurven bei einer IF-Konzentration von z.B. 45 mmol. Das fallende Drehmoment kennzeichnet das Öffnen des Kneterstempels und die Zugabe einer Teilmenge der IF. Anschließend wurde so lange gemischt, bis die IF in die Kautschukmatrix eindiffundiert und verteilt war, gekennzeichnet durch einen Anstieg im Drehmoment.

Das fallende Drehmoment mit steigender IF-Konzentration nach einer Mischzeit von 20 min geht auf eine Erniedrigung der Viskosität zurück. Dadurch drückt sich direkt die Weichmacherwirkung der IF im Kautschuk aus (Abb.46).

6.2 Rheologisches Verhalten der IF – Kautschukmischungen

Der Einfluss der IF auf das rheologische Verhalten der Kautschuke wurde anhand der Viskosität beschrieben, um eine Abhängigkeit zwischen der Struktur der IF-Ionen und der erreichten Viskositätserniedrigung und damit der Weichmachereffektivität der IF zu finden. In dieser Arbeit wurde die Mooney-Viskosität verwendet, die in der Technik als Verarbeitungskriterium angesehen wird.

Zunächst sind die Ergebnisse des FKM dargestellt. Für die Untersuchungen wurden zwei Polymere verwendet, ein Copolymer aus VDF und HFP, sowie ein Terpolymer aus VDF, HFP, TFE und CSM. Das Copolymer besitzt eine Mooney-Viskosität von 60, während das Terpolymer, aufgrund einer verzweigten Kettenstruktur, eine deutlich niedrigere Mooney-Viskosität von ca. 25 zeigt. So war es möglich einen von der Ausgangsviskosität des Rohkautschuks abhängigen Einfluss der IF auf die Viskositätserniedrigung zu untersuchen.

Wie Abb. 47 zu entnehmen ist, zeigen die eingesetzten IF einen linearen Zusammenhang zwischen Viskosität und dem Volumenbruch der IF. Abb. 47a zeigt den Einfluss der IF auf die Viskosität des Copolymers und Abb. 47b den Einfluss der IF auf die Viskosität des Terpolymers.

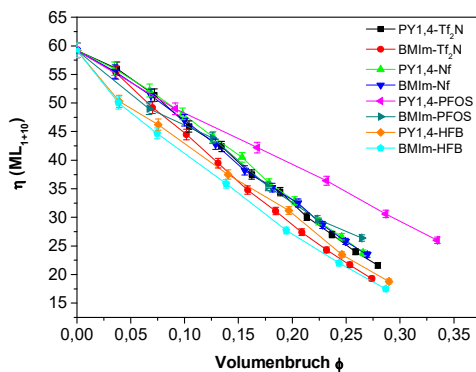


Abb. 47a: Darstellung der Mooney-Viskosität in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch für das Copolymer.

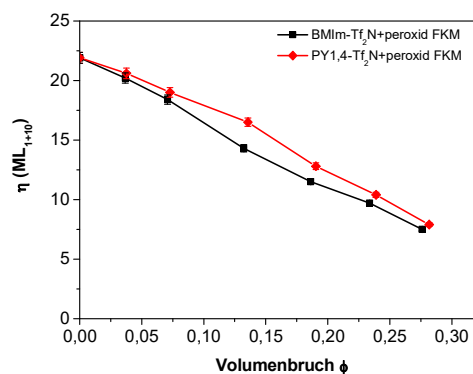


Abb. 47b: Darstellung der Mooney-Viskosität in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch für das Terpolymer.

Der in den Abbildungen verwendete Volumenbruch definiert den Teil des Volumens, der von den IF, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung, eingenommen wird. Anhand der aus den Geraden resultierenden Steigungen $\Delta\eta/\Delta\phi$ in Abb. 47a und 47b wird die erzielte Viskositätserniedrigung pro Volumeneinheit IF beschrieben und für eine Abschätzung der Weichmachereffektivität der ionischen Flüssigkeiten herangezogen.

Eine höhere Steigung entspricht einer größeren Abnahme der Viskosität und zeigt damit eine größere Weichmachereffektivität. Mit Zugabe der IF PY1,4-PFOS wurde aus der Viskositäts-Konzentrations-Darstellung eine Steigung von $-97 \pm 1,8$ berechnet. Hingegen führt die Zugabe der IF PY1,4-Tf₂N zu einer wesentlich stärkeren Abnahme der Viskosität

(Geradensteigung von $-144 \pm 2,4$). Den Tf_2N -Anionen wird eine größere Weichmacherwirksamkeit zugeordnet, als den PFOS-Anionen. Vergleichbare und somit bestätigende Ergebnisse wurden nach Zugabe der IF $\text{BMIm-Tf}_2\text{N}$ und BMIm-PFOS erzielt. Auch in diesen Fällen ergaben die Tf_2N -Anionen eine stärkere Abnahme der Viskosität und somit größere Weichmacherwirksamkeit als bei den PFOS-Anionen.

Für die Kationen wurde eine von der Ionengröße abhängige Weichmacherwirksamkeit festgestellt. Aus dem η / ϕ -Diagramm ergibt sich eine Geradensteigung von $-144 \pm 2,4$ für die IF $\text{PY1,4-Tf}_2\text{N}$ und von $-158 \pm 2,5$ für die IF $\text{BMIm-Tf}_2\text{N}$. Vergleichbare Ergebnisse wurden mit den übrigen ionischen Flüssigkeiten ermittelt. Die Untersuchungen zeigen: Bei gleichem Anion wird mit dem Imidazolium-Kation eine größere Steigung generiert als mit dem Pyrrolidinium-Kation. Dem Imidazolium-Kation wird demzufolge eine größere Weichmachereffektivität zugeordnet als dem Pyrrolidinium-Kation.

Im Vergleich zum reinen FKM Copolymer liegt die Mooney-Viskosität des reinen FKM Terpolymers gerade 40 Mooney-Einheiten unterhalb der Viskosität des Copolymers. Mit Zugabe von 28 Vol. % der IF $\text{PY1,4-Tf}_2\text{N}$ und $\text{BMIm-Tf}_2\text{N}$, wurde die Viskosität der Mischungen auf unter 10 Mooney-Einheiten abgesenkt. Wie im Copolymer wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Viskosität und Volumenbruch festgestellt, wobei die Weichmacherwirksamkeit im FKM Copolymer höher zu sein scheint als im FKM Terpolymer, angedeutet durch die Geradensteigungen in Abb. 47b. Wird allerdings die bezogene Viskosität gegen den Volumenbruch aufgetragen und so eine reine Betrachtung der Weichmacherwirksamkeit der IF ohne Polymereinfluss ermöglicht, wird ersichtlich, dass die Weichmacherwirksamkeit der IF $\text{PY1,4-Tf}_2\text{N}$ und $\text{BMIm-Tf}_2\text{N}$ nicht vom Polymer abhängt, sondern ausschließlich von der verwendeten IF. Dies lässt sich an den identischen Geradensteigungen der IF im Co- und Terpolymer erkennen (Abb. 48).

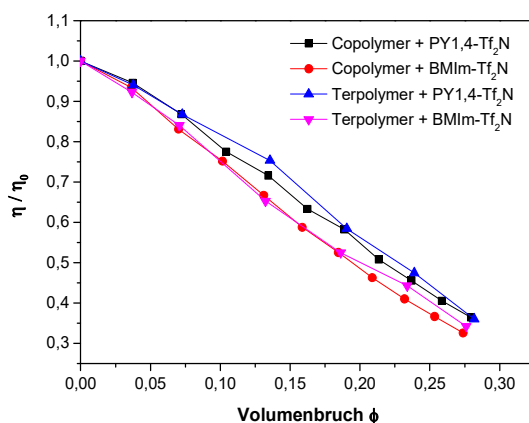


Abb. 48: Darstellung der bezogenen Viskosität der Mischungen aus Co- und Terpolymer und den IF $\text{PY1,4-Tf}_2\text{N}$ und $\text{BMIm-Tf}_2\text{N}$.

Die Weichmacherwirksamkeit der IF ist demnach unabhängig von der hier eingesetzten FKM-Type und auch von der Ausgangsviskosität des Polymers. Daraus folgt eine von den Kettenverzweigungen unabhängige Weichmacherwirksamkeit der IF, denn die niedrigere Ausgangsviskosität des Terpolymers wird vorrangig durch die verzweigte Kettenstruktur, im Vergleich zum Copolymer, hervorgerufen.

Wie im Fall des FKM soll mit Hilfe von Viskositätsmessungen nach Mooney für

die Mischungen aus HNBR und IF die Strukturabhängigkeit der IF-Ionen auf eine Viskositätsniedrigung beobachtet werden. Außerdem wird die Weichmacherwirksamkeit der IF im HNBR beleuchtet und mit der Wirksamkeit der IF im FKM verglichen, um ggf. systemübergreifende Wirkungsmechanismen aufzuzeigen.

An den hergestellten Konzentrationsreihen wurde ein linearer Zusammenhang zwischen Mooney-Viskosität und IF-Konzentration festgestellt, der geringe Unterschiede aufweist, die eindeutig von den Strukturen der Kationen hervorgerufen werden (Abb. 49).

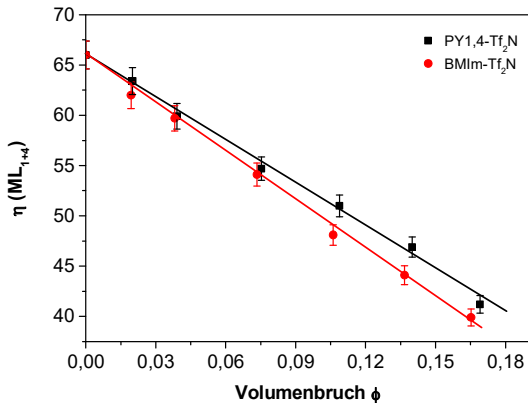


Abb. 49: Darstellung der Mooney-Viskosität der Mischungen aus HNBR und IF, in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

Die Geradensteigungen $\Delta\eta/\Delta\phi$ bilden wie im Fall von FKM die Grundlage für eine Bewertung der Weichmachereffektivität der IF im HNBR. Eine höhere negative Steigung entspricht einer größeren Abnahme der Viskosität was, wie im Fall der FKM-IF-Systeme, auf eine geringe Zunahme des freien Volumens in der Mischung zurückgeht. Die Gegenwart der beweglichen Ionen mindert die Konzentration der Kettensegmente und liefert durch das eigene freie Volumen die Bedingung für energieärmere

Platzwechsel der Kettensegmente, so dass der Übergang in den Glaszustand bei tieferen Temperaturen erfolgt bzw. bei konstanter Temperatur das Abgleiten von benachbarten Ketten leichter erfolgt. Durch die Wirkung der IF kommt es auch zu einer Vergrößerung der Verhakungsabstände der Ketten, wodurch wiederum die Verhakungsdichte der Polymerschmelze abnimmt und die translatorische Verschiebung der Knäuelschwerpunkte der Ketten erleichtert wird. In der Summe wird so der Widerstand des Systems gegenüber einer Deformation, die von einer äußeren Kraft ausgelöst wird, kleiner. Aus dem η / ϕ -Diagramm ergibt sich eine Geradensteigung von $-149 \pm 6,2$ für die IF PY1,4-Tf₂N und von $-158 \pm 5,4$ für die IF BMIm-Tf₂N. Dementsprechend kann dem mit $0,196 \text{ nm}^3$ kleineren Imidazolium-Kation eine größere Weichmachereffektivität zugeordnet werden als dem mit $0,221 \text{ nm}^3$ größeren Pyrrolidinium-Kation. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Ergebnissen der FKM-IF-Systeme.

Der Vergleich der Geradensteigungen in Tabelle 6 zeigt, dass die Weichmacherwirksamkeit der IF unabhängig ist vom verwendeten Polymer. Die Wirksamkeit der IF PY1,4- und BMIm-Tf₂N ist sowohl im fluorierten Copolymer als auch im HNBR identisch. Dieses Ergebnis zeigt, dass der weichmachende Effekt im Wesentlichen von den Strukturen der Ionen abhängt.

Tab. 6: Vergleich der Geradensteigungen aus den η/ϕ -Diagrammen des FKM und des HNBR.

	PY1,4-Tf ₂ N	BMIm-Tf ₂ N
FKM (Copolymer)	-144 ± 2,4	-158 ± 2,5
HNBR	-149 ± 6,2	-158 ± 5,4

In mehreren Veröffentlichungen wurde eine Weichmachereffektivität für ionische Flüssigkeiten nachgewiesen

[4],[46],[136]-[143]. Es wurden ausschließlich Polymere mit hoher T_g (Kunststoffe) betrachtet, wie Polyvinylchlorid [138],[139],[143], Polymethylmethacrylat [141],[142] und Polyurethane. Es wurde ein weichmachender Effekt von ionischen Flüssigkeiten (Ethyl-, Butyl- und Dodecylimidazolium kombiniert mit einem Tetrafluormethylsulfonat-Anion) bezogen auf die Härte Shore A beobachtet. Es wurde gezeigt, dass mit zunehmender Länge des Alkylrests am Kation die Härte der Mischungen stärker abnimmt [46]. Ein ähnlicher Effekt konnte auf die T_g von weichgemachten PVC Mischungen gefunden werden. Als IF wurden HMIIm-PF₆ (HMIIm = Hexylmethylimidazolium) und BMIm-PF₆ verwendet. Es wurde auch beobachtet, dass mit längerem Alkylrest am Kation die T_g des PVC stärker erniedrigt wurde, was mit einer stärkeren Abnahme der sterischen Hinderung und größeren Zunahme des freien Volumens mit längerem Alkylrest erklärt wurde. Es wurde angenommen, dass die relativ kleinen Ionen der IF zu einer Zunahme des freien Volumens führen, wodurch die T_g des PVC erniedrigt wird. Des Weiteren wird für die Deutung der weichmachenden Wirkung der IF in PVC eine Förderung der molekularen Relativbewegung angeführt, ebenso wie eine Überwindung der intermolekularen Kettenadhäsion, die durch van der Waals und London-Kräften, sowie durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen wird [138].

Auch in den hier durchgeführten Untersuchungen führt eine IF-Zugabe zu einer Überwindung der intermolekularen Kettenadhäsion und damit zu einer Förderung der molekularen Relativbewegung. Die Polymerketten im FKM und HNBR besitzen nach IF-Zugabe eine höhere Beweglichkeit, geringere sterische Hinderung und höheres freies Volumen. Dadurch wird die translatorische Verschiebung der Knäuelschwerpunkte der Ketten erleichtert und der Widerstand des Systems gegen eine Deformation kleiner.

Nur wenige Publikationen beleuchten den weichmachenden Effekt von IF in fluorierten Polymeren. Sektina et. al fanden einen Weichmachereinfluss von ionischen Flüssigkeiten in einem Copolymer aus Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen [4]. Allerdings war die Untersuchung der Weichmachereffektivität von untergeordnetem Interesse und resultierte als Zusatzergebnis, abseits des eigentlichen Forschungsschwerpunktes.

Mit den hier erzielten Ergebnissen wurde ein eindeutiger Einfluss der Ionengröße auf die Viskosität von FKM und HNBR aufgezeigt. Sowohl die kleineren Anionen als auch das kleinere BMIm-Kation besitzen im FKM und HNBR eine höhere Weichmachereffektivität als die größeren Ionen. Ein Zusammenhang zwischen Volumenbruch, Ionengröße und

Molekülanzahl in der Mischung, liefert einen weiteren Erklärungsansatz zur Bewertung der unterschiedlichen Weichmacherwirksamkeit.

Werden verschiedene IF-Kautschukmischungen betrachtet, die einen identischen IF-Volumenbruch besitzen, beinhaltet das Volumenelement der Mischung mit den kleineren IF mehr Moleküle als das Volumenelement mit den größeren IF. Die unterschiedliche Molekülkonzentration hat einen direkten Einfluss auf die Viskositätserniedrigung, was durch den folgenden Vergleich verdeutlicht werden soll. In Abbildung 50 ist exemplarisch die Viskosität in Abhängigkeit von der Molkonzentration für die Substanzen PY1,4-Tf₂N und BMIm-Tf₂N im HNBR aufgetragen.

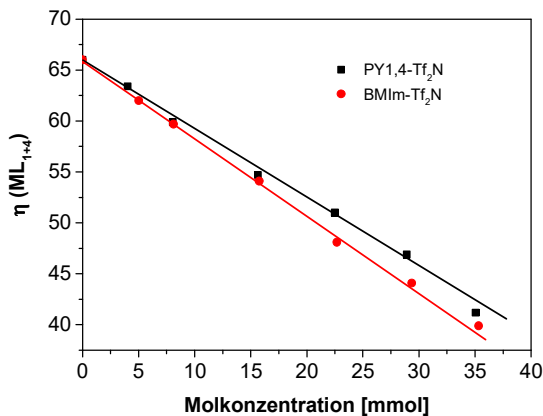


Abb. 50: Darstellung der Mooney -Viskosität der IF-HNBR-Mischungen in Abhängigkeit der molaren Konzentration

mehr BMIm-Tf₂N Moleküle vorhanden, die zu einer Viskositätserniedrigung beitragen, als im Vergleich zur IF PY1,4-Tf₂N.

Vergleichbar zu den übrigen IF zeigt sich für die Substanzen BMIm- und PY1,4-Tf₂N eine unterschiedliche Molkonzentration bei konstantem ϕ . Bezogen auf die IF-HNBR-Mischungen entspricht ein Volumenbruch von 0,02 einer Molkonzentration von 4 mmol (PY1,4-Tf₂N) bzw. 5 mmol (BMIm-Tf₂N). In diesem Volumen sind $4,18 \cdot 10^{21}$ PY1,4-Tf₂N Moleküle vorhanden während die Molekülanzahl von BMIm-Tf₂N $5,19 \cdot 10^{21}$ beträgt. Bei konstantem ϕ sind in einer IF-Kautschukmischung

6.3 Viskoelastische Eigenschaften der IF – Kautschukmischungen

Die viskoelastischen Eigenschaften der FKM- und der HNBR-IF-Mischungen wurden mit der in Kap. 4.2 beschriebenen RPA untersucht, dessen Messprinzip auf einer oszillatorischen Beanspruchung des zu untersuchenden viskoelastischen Materials beruht. Aus der zeitverzögerten Materialantwort auf die Deformation, aufgezeichnet an der Kraftmessdose des RPA, werden die elastischen und viskosen Eigenschaften bestimmt.

Mit Hilfe der Änderungen des Speichermoduls G' der IF-Kautschukmischung gegenüber dem reinen Polymer, soll der Einfluss der IF auf das viskoelastische Materialverhalten charakterisiert werden. Bei Erhöhung der Deformationsamplitude nimmt der Speichermodul sowohl in den weichgemachten Proben als auch im Rohkautschuk ab. Dieses wird für die Polymerschmelze durch eine Abnahme der Verhakungen während des oszillierenden

Versuchs erklärt. Mit zunehmender Amplitude werden die Verhakungsabstände der Ketten vergrößert. Es wird eine translatorische Verschiebung der Knäuelschwerpunkte hervorgerufen, was dazu führt dass bei größeren Amplituden die Polymerketten entschlaufen und die Verhakungen der Ketten gelöst werden. Damit hat das Verhakungsnetzwerk einen geringeren Widerstand. Zudem kehrt das System mit zunehmender Amplitude bei der periodischen, oszillatorischen Bewegung nicht mehr in die Ausgangslage zurück. Die Verhakungen des unvernetzten Kautschuks bestimmen die Höhe des Speichermoduls, da eine höhere Verhakungsdichte einen höheren Speichermodul zur Folge hat. Da bei größeren Amplituden Verhakungen gelöst werden und die Polymerketten entschlaufen, nimmt der Speichermodul bei größeren Amplituden ab.

Mit den durchgeführten Untersuchungen soll ein Struktureinfluss der IF-Ionen auf das rheologische Verhalten bei steigender Scherbeanspruchung aufgezeigt werden. Als Kriterium dient die Verringerung von G' . Dazu wurden deformationsabhängige Messungen bei konstanter Frequenz und Temperatur durchgeführt.

Abb. 51 zeigt die Ergebnisse der amplitudenabhängigen Messungen des Speichermoduls der FKM- und HNBR-IF-Mischungen.

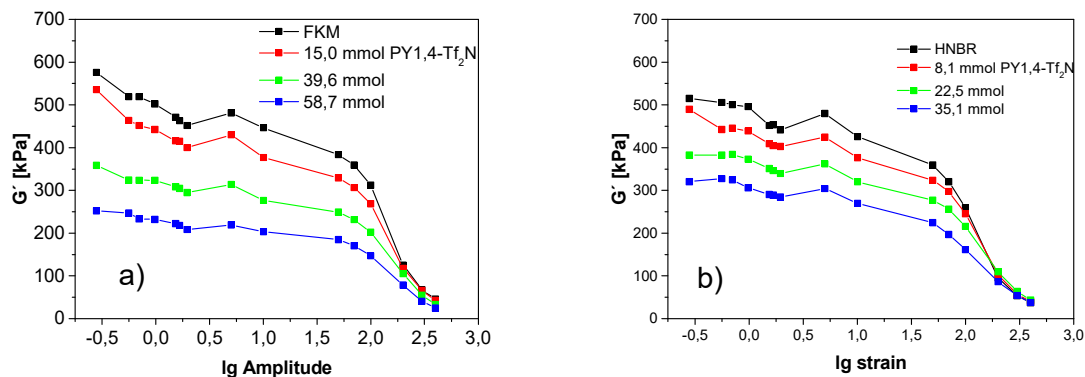


Abb. 51: Deformationsabhängige Messung des Speichermoduls G' der IF-Kautschukmischungen mit Zugabe der IF PY1,4-Tf₂N für den a) FKM und b) HNBR.

Die Höhe des Speichermoduls im Bereich kleiner Amplituden, wird durch die aus der Kettenlänge bzw. Kettenarchitektur hervorgehende Verhakungsdichte bestimmt. Eine höhere Verhakungsdichte führt zu einem höheren Speichermodul. Die Verhakungsdichte selbst wird erhöht durch einen geringeren Kettenquerschnitt bzw. Stärke intermolekularer Wechselwirkungen. Im Fall der gewählten Polymere FKM und HNBR liegt die Verhakungsdichte auf einem ähnlichen Niveau, wie durch die Höhe des Speichermoduls angezeigt wird.

Der mit zunehmender IF-Konzentration abnehmende Speichermodul wird durch eine Vergrößerung der Verhakungsabstände der Ketten erklärt, wodurch wiederum die Verhakungsdichte der Polymerschmelze abnimmt. Die translatorische Verschiebung der

Knäuelschwerpunkte der Ketten wird erleichtert, wodurch in der Summe der Widerstand des Systems bei einer Deformation kleiner wird.

Die Antwort eines Polymersystems auf eine periodische, oszillatorische Deformation bei relativ niedrigen Frequenzen korrespondiert zum einen mit einer Verschiebung der Knäuelschwerpunkte und zum anderen mit einer Entschlafung der Polymerketten. Bei einer oszillierenden Deformation mit immer höherer Amplitude finden die entschlauften Knäuel nicht mehr in ihre Ausgangslage zurück. Als Folge wird die nächste Messamplitude bereits mit verschobenen Knäuelschwerpunkten durchgeführt, die Polymerketten sind bereits teilweise entschlauft, woraus sich eine temporär niedrigere Verhakungsdichte ergibt, die wiederum einem kleineren Widerstand gegen die Deformation entspricht. Diese Effekte führen mit steigender IF-Konzentration zu einer Abnahme des Speichermoduls und einer geringeren Viskosität.

Um die viskoelastischen Eigenschaften der FKM- und HNBR-IF-Mischungen direkt miteinander vergleichen zu können, ist in Abb. 52 der normierte Speichermodul bei einer Amplitude von 1 % in Abhängigkeit des Volumenbruchs dargestellt. Durch die Auftragung des normierten Speichermoduls, wird ein möglicher Polymereinfluss auf die Weichmacherwirkung der IF ausgeschlossen, so dass ein direkter Vergleich der Ergebnisse zwischen HNBR und FKM möglich ist.

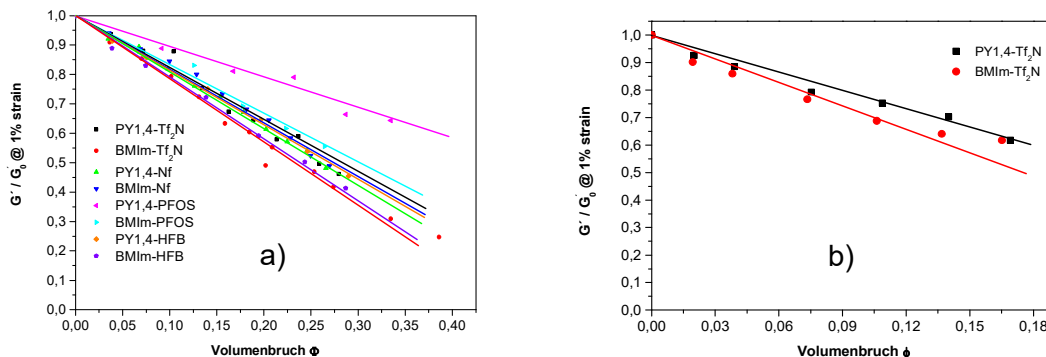


Abb. 52: Darstellung des normierten Speichermoduls der IF-Kautschukmischungen bei einer Amplitude von 1 % in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch für den a) FKM und b) HNBR

Für alle ionischen Flüssigkeiten wurde im Rahmen des experimentellen Fehlers ein linearer Abfall des normierten Speichermoduls mit steigender IF-Konzentration festgestellt. Ähnlich wie im Fall der Viskosität wurde, unter Berücksichtigung der Geradensteigungen, die Effektivität der IF anhand der von einer Konzentrationseinheit, in diesem Fall der Volumenbruch, an IF ausgelösten G' Reduzierung ermittelt. Im Fall des FKM zeigte PY1,4-PFOS den geringsten Einfluss mit einer Steigung von $-1,1 \pm 0,1$. Ein deutlich größerer Einfluss auf G' wurde nach Zugabe der IF PY1,4-Tf₂N beobachtet mit einer Steigung von $-2,0 \pm 0,1$, was wiederum die bei der Beschreibung der Viskosität gemachten

Beobachtungen bestätigt: Die Effektivität der G' Reduzierung ist mit den kleineren Tf_2N – Anionen größer als mit den PFOS-Anionen.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse, die nach Zugabe der IF mit dem Imidazolium-Kation und den PFOS bzw. Tf_2N -Anionen erzielt wurden, ist damit der Größeneinfluss der Anionen bestätigt. Der Einsatz von IF mit dem Tf_2N -Anion zeigte einen größeren Einfluss auf G' als die IF mit dem PFOS-Anion. Neben der Ionengröße erlaubt der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeiten einen weiteren Erklärungsansatz für die unterschiedliche Weichmacherwirksamkeit. Verbindungen mit dem PFOS-Anion besitzen das höchste Molekulargewicht, 641,38 g/mol (PY1,4–PFOS) bzw. 638,34 g/mol (BMIm–PFOS), und die höchsten Schmelzpunkte von über 100 °C. Im Gegensatz dazu besitzen Verbindungen mit dem Tf_2N Anion sowohl ein geringeres Molekulargewicht, 422,21 g/mol (PY1,4– Tf_2N) bzw. 419,36 g/mol (BMIm– Tf_2N), als auch niedrigere Schmelzpunkte von -17 °C bzw. 0 °C. Somit ist der durch die IF induzierte Weichmachereffekt abhängig von der Ionengröße, vom Molekulargewicht und dem Schmelzpunkt.

Eine Erklärung kann mithilfe der Polarität und der damit verbundenen Kompatibilität zwischen den Anionen der IF und FKM gegeben werden. Der fluorierte Alkylrest bewirkt eine bessere Löslichkeit der IF und somit eine bessere Solvatation der Kettensegmente.

In der Literatur existieren nur wenige Publikationen, die sich mit Untersuchungen zum Einfluss der Struktur auf die Polarität von ionischen Flüssigkeiten beschäftigen. Die meisten Untersuchungen auf diesem Gebiet konzentrieren sich auf nur wenige Kombinationen aus Kationen, wie dem Imidazolium-Kation, und Anionen wie z.B. Tf_2N , PF_6 und BF_4 . Dennoch wird angenommen, dass komplexe Wechselwirkungskräfte die effektive Polarität von ionischen Flüssigkeiten bestimmen. Hierzu gehören u.a. Coulombsche, Ionen / Ladungsübertragungs, abstoßende, cation- π oder van der Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen [35],[68]. Mittels Fluoreszenzspektroskopie von Imidazolium– Tf_2N , versetzt mit Pyren, wurde ein mit Ethanol vergleichbares Fluoreszenzbandspektrum gemessen, wobei das Emissionsbandverhältnis I_1/I_3 beachtet wurde [18],[35]. Die anionenabhängige Polarität von IF wird entscheidend vom Kation mitbestimmt. So beträgt die Polaritätsdifferenz zwischen OMIm- BF_4 (OMIm = Octylmethylimidazolium) und OMIm- Tf_2N lediglich 0,018, während sie zwischen BMIm- BF_4 und BMIm- Tf_2N 0,031 beträgt. Infolgedessen kann angenommen werden, dass kleinere Anionen in Kombination mit dem Imidazolium-Kation eine höhere Ladungsdichte besitzen. Somit liegen stärkere Wechselwirkungen zwischen FKM und den ionischen Flüssigkeiten mit dem Tf_2N -Anion vor, die die Solvatation und die dadurch hervorgerufene Löslichkeit erhöhen. Im Vergleich zu den übrigen Anionen, wie z.B. PFOS und Nf, wird eine größere Anzahl von Tf_2N Molekülen homogen im Polymer verteilt, die zu einer gesteigerten Kettenbeweglichkeit beitragen.

Folglich ist die Weichmacherwirksamkeit der Substanzen mit höherer Polarität, d.h. IF mit kleinem Anion, größer.

Betrachtet man die Wirksamkeit der Kationen, so ist diese bei Imidazolium-Ionen im Vergleich zu den Pyrrolidinium-Ionen größer. Bezug nehmend auf die Geradensteigungen in Abb. 52 für die Substanzen mit dem Tf₂N – Anion, wurde für das Imidazolium-Ion ein Steigungswert von $-2,4 \pm 0,1$ berechnet und somit eine höhere Weichmacherwirksamkeit als für das Pyrrolidinium-Ion mit einer Steigung von $-2,0 \pm 0,1$.

Im Fall von HNBR wurden IF mit dem gleichen Anion eingesetzt, so dass mithilfe der Geradensteigungen direkt der Einfluss der Kationen auf die viskoelastischen Eigenschaften der HNBR-Systeme quantifiziert wird. Für die IF mit dem Imidazolium-Kation wurde ein Steigungswert von $-2,3 \pm 0,2$ berechnet. Dieses Kation besitzt somit eine höhere Weichmacherwirksamkeit als das Pyrrolidinium-Kation mit einer Steigung von $-2,1 \pm 0,1$. Es ist festzustellen, dass der Unterschied in der Wirkung der Kationen bei FKM stärker ausgeprägt ist als bei HNBR.

Aus den durchgeführten Untersuchungen folgt, dass die bezogene Abnahme des Speichermoduls bei geringen Deformationsamplituden weitgehend unabhängig vom Polymer und hauptsächlich durch die Struktur der Anionen und Kationen geprägt ist. Gestützt wird das Ergebnis durch einen Vergleich der Geradensteigungen, s. Tab. 7, aus Abb. 52.

Tab. 7: Vergleich der Geradensteigungen aus den η/ϕ -Diagrammen des FKM und des HNBR.

	PY1,4-Tf ₂ N	BMIIm-Tf ₂ N
FKM (Copolymer)	$-2,0 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,1$
HNBR	$-2,1 \pm 0,1$	$-2,3 \pm 0,2$

Dieses Ergebnis stellt das Potential der IF als Weichmacher für Polymere mit unterschiedlicher Polarität unter Beweis. Dieses ist umso mehr von praktischer Bedeutung, als das es für FKM

kaum niedermolekulare Verbindungen mit vergleichbaren Effekten gibt. Darüber hinaus können aufgrund von Verträglichkeitsproblemen keine kommerziellen Weichmacher für HNBR in FKM eingearbeitet werden und in diesem Polymer eine wirksame Weichmachung entfalten. Ionische Flüssigkeiten bieten aufgrund dieser Untersuchungen den Vorteil, im Gegensatz zu kommerziellen Weichmachern, dass sie sowohl in HNBR als auch in FKM eingesetzt werden können und zwar mit der gleichen Weichmacherwirksamkeit.

Der unterschiedliche Einfluss der Kationen auf die viskoelastischen Eigenschaften der FKM- und HNBR-IF-Mischungen, wird durch die auf der einen Seite aliphatische und auf der anderen Seite aromatischen Ringstruktur hervorgerufen. Das Imidazolium-Kation besitzt eine cyclische Verteilung der Elektronenwolken, die sich ober- und unterhalb des Ringsystems erstrecken, die Ladung am Imidazolium ist resonanzstabilisiert. Im Unterschied hierzu ist die Struktur des Pyrrolidinium-Kations nicht durch Resonanzstrukturen stabilisiert. Weiterhin ist

die räumliche Ausdehnung des Imidazolium-Kations, aufgrund der resonanzstabilisierten Ringstruktur und der symmetrischen Anordnung der Alkylreste kleiner, als die des Pyrrolidinium-Kations. Die sterische Hinderung, durch unsymmetrisch angeordnete Alkylreste, macht das Pyrrolidinium-Kation größer. Das mehr Raum beanspruchende Pyrrolidinium-Kation besitzt einen größeren Trägheitsradius als das Imidazolium-Kation. Gleichzeitig führt die größere sterische Hinderung durch das Pyrrolidinium-Kation zu höheren molekularen Reibungseffekten, wodurch die Polymerkettenbeweglichkeit gegenüber dem Imidazolium-Kation stärker behindert wird. Dadurch werden die Fließeigenschaften der Polymerketten durch das Pyrrolidinium-Kation behindert, während das Imidazolium-Kation reibungsloseres Fließen im Polymer ermöglicht, aufgrund einer geringeren sterischen Behinderung und einer stärkeren Aufweitung der Polymerknäuel, hervorgerufen durch abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Elektronenwolken des aromatischen Rings mit den partiell negativ geladenen F-Atomen des FKM und N-Atomen der CN-Gruppen des HNBR.

Ausgeprägte Wechselwirkungen der IF zu polaren Kautschuken wie FKM und HNBR führen zu einer besseren Solvatisierung der IF im Polymer. Das während eines Lösungsvorgangs auftretende Anlagern von Ionen an die Kettensegmente führt zu instabilen Clustern, dessen Stabilität von der Ladung und der Größe des zu lösenden Stoffes abhängen. Vor allem kleine Kationen tragen zu einer besseren Solvatisierung von ionischen Verbindungen in einem Lösemittel bei. Für eine Solvatisierung muss zunächst die freie Gitterenthalpie überwunden werden und anschließend wird die Solvationsenthalpie aus den Wechselwirkungen mit den Kettensegmenten frei. Je mehr Energie bei dem Vorgang frei wird, d.h. je negativer die Differenz aus Gitter- und Solvationsenthalpie ist, desto effektiver ist die Solvatisierung.

In der Literatur sind Werte für die freie Gitterenthalpie von 308 kJ/mol für die IF BMIm-Tf₂N und 311 kJ/mol für die IF PY1,4-Tf₂N berechnet worden. Gleichzeitig beträgt die freie Solvationsenthalpie -358 kJ/mol im Fall der IF BMIm-Tf₂N und -356 kJ/mol im Fall der IF PY1,4-Tf₂N. Daraus ergibt sich eine Differenz von -50 kJ/mol für die IF BMIm-Tf₂N und -45 kJ/mol für die IF PY1,4-Tf₂N [154].

Daher ist die Solvatisierung der IF mit dem kleineren Imidazolium-Kation höher als die der IF mit dem Pyrrolidinium-Kation. Dies hat eine höhere Löslichkeit und Weichmacherwirksamkeit der IF BMIm-Tf₂N zur Folge.

Eine ähnliche Struktur-Wirkungsbeziehung wurde für das fluorierte Terpolymer beobachtet (s. Abb. 111 im Anhang Kap. 10). Die Effizienz der G' Reduzierung und somit indirekt die Weichmacherwirksamkeit der IF PY1,4-Tf₂N bzw. BMIm-Tf₂N ist für das FKM Copolymer und das FKM Terpolymer im Rahmen der experimentellen Fehler ähnlich. Der normierte Speichermodul wurde durch BMIm-Tf₂N von 1 auf 0,3 und durch PY1,4-Tf₂N von 1 auf 0,5, sowohl im Copolymer als auch im Terpolymer reduziert. Anhand der Abnahme des G' lässt

sich zudem erkennen, dass das kleinere BMIm-Kation im Terpolymer eine höhere Wirksamkeit besitzt als das größere PY1,4-Kation. Auch diese Ergebnisse decken sich mit den Erkenntnissen aus den Messungen für das Copolymer.

6.4 Einfluss der IF auf den Glasübergang

Die Glasübergangstemperatur (T_g) der FKM- und HNBR-IF-Mischungen wurde mittels Differential scanning calorimetry (DSC) untersucht, um festzustellen ob und in welchem Ausmaß die Wechselwirkungen der IF mit der Kautschukmatrix zu einer Abnahme der T_g führen und inwiefern die Kettenbeweglichkeit der solvatisierten Polymere von der Ionenstruktur beeinflusst werden.

Damit soll die Wirksamkeit der Weichmacher, neben einer Viskositätsabnahme, auch durch die erfolgte T_g -Verschiebung charakterisiert werden. Wie bei der Beschreibung des Standes des Wissens angeführt (Kap. 3.2.1.1) ist die Modellvorstellung akzeptiert, dass die T_g nach Zugabe von niedermolekularen Verbindungen, aufgrund einer Erhöhung des freien Volumens zu tieferen Temperaturen verschoben wird. Je höher die von einer Konzentrationseinheit einer solchen Verbindung hervorgerufene Verschiebung der T_g ist, umso höher die Weichmacherwirksamkeit dieser Verbindung, ausgedrückt durch folgende Gleichung: Weichmacherwirksamkeit = $\Delta T_g / \Delta c$.

Eine Grundvoraussetzung für den Einfluss des Weichmachers auf das freie Volumen der Mischung ist, dass ein einphasiges System vorliegt. Demzufolge wird der zur Weichmachung wirksame Bereich eindeutig von der Löslichkeit der Verbindung in der Polymermatrix begrenzt. Er hängt somit sowohl von den Wechselwirkungen zum Polymer, die für die Mischungsenthalpie bestimmend sind und von der chemischen Struktur der Weichmachermoleküle vorgegeben werden, sowie von der Molekülgröße ab, die im Wesentlichen die Mischungsentropie bestimmt.

Die Problematik ist von technologischer Bedeutung, da, wie eingangs gezeigt, das Tieftemperaturverhalten sowohl bei FKM als auch bei HNBR nicht ausreichend ist. Daher ist eine genaue phänomenologische Beschreibung des Lösungsverhaltens und der Weichmacherwirksamkeit der IF geeignet, das Verständnis zur Wirkungsweise dieser Verbindungen zu vertiefen und gleichzeitig das Potential dieser neuen Klasse von Stoffen hinsichtlich einer praktischen Verbesserung des Tieftemperaturverhaltens von FKM und HNBR zu bewerten.

Darüber hinaus soll untersucht werden, ob die in Kapitel 6.2 und 6.3 beschriebenen Einflüsse der IF auf die Viskosität und das viskoelastische Verhalten ursächlich mit den Änderungen des Tieftemperaturverhaltens verbunden sind. Daher soll mithilfe von T_g -

Bestimmungen, wie im Fall der rheologischen Messungen, ein Zusammenhang zwischen Weichmacherwirksamkeit und Ionenstruktur untersucht werden.

Zunächst wird auf die Untersuchung des FKM eingegangen, für den Konzentrationsreihen mit sämtlichen IF hergestellt wurden. Im Anschluss soll am Beispiel von HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % die Wirkung ausgewählter IF beleuchtet werden. Abschließend soll der Einfluss des ACN-Gehalts des HNBR betrachtet werden, um den Einfluss der steigenden Polarität des Polymeren auf die T_g -Verschiebung zu beleuchten.

In Abb. 53 sind die DSC-Kurven im Glasübergangsbereich von FKM-IF-Mischungen mit unterschiedlichem IF-Volumenbruch für die Verbindung BMIm-Tf₂N, bei einer konstanten Aufheizrate von 10 K/min, dargestellt.

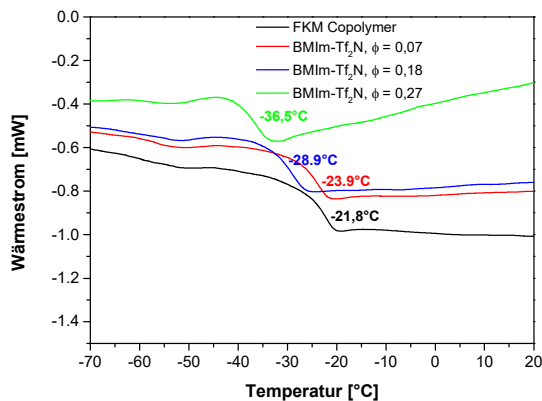


Abb. 53: Thermogramme von FKM-BMIm-Tf₂N-Mischungen mit steigendem IF-Gehalt.

Die sprunghafte Änderung des Wärmestroms über die Temperatur kennzeichnet den Glasübergangsbereich der Mischungen. Die T_g der Systeme wurde anhand des Wendepunktes der Wärmestromstufe bestimmt. Deutlich zu erkennen ist eine bei steigendem IF-Gehalt erfolgende Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu tieferen Temperaturen. Mit Zusatz der IF wird nach dem bereits beschriebenen

Mechanismus das freie Volumen des gesamten Systems erhöht. Dadurch werden sowohl die rotatorischen als auch die translatorischen Bewegungen von Kettensegmenten erleichtert, was zu einer Verschiebung des Glasübergangsbereichs zu tieferen Temperaturen führt. Mit steigender IF-Konzentration wird das freie Volumen und die damit verbundene Segmentbeweglichkeit weiter erhöht, so lange ein einphasiges System vorliegt. Aufgrund der eingemischten IF-Ionen nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender IF-Konzentration zu, so dass der aufgezeichnete Wärmestrom bzw. die Grundlinie der Thermogramme mit steigender IF-Konzentration ebenfalls zunimmt.

Für eine vergleichende Betrachtung der durch den Zusatz von ionischen Flüssigkeiten hervorgerufenen T_g -Verschiebung im fluorierten Copolymer, ist in Abb. 54 die T_g der FKM-IF-Mischungen in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch aufgetragen.

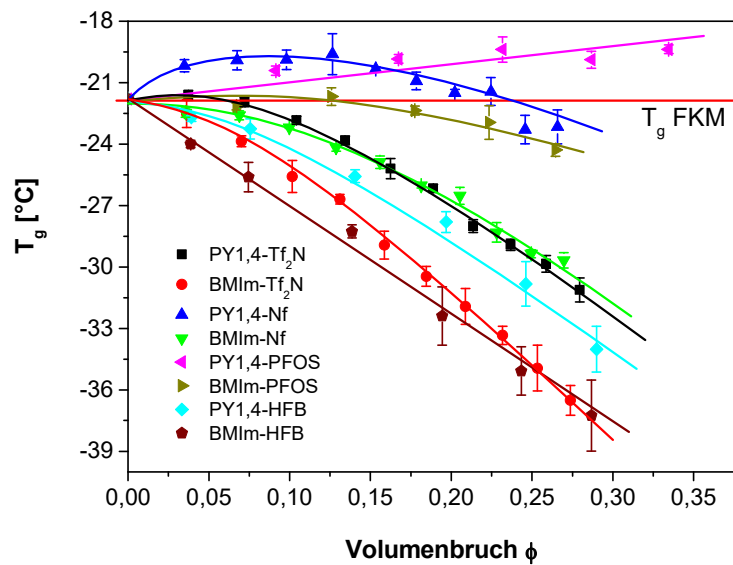


Abb. 54: Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur (T_g) und IF-Volumenbruch. Es zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen T_g -Erniedrigung und Größe der IF-Ionen. Zudem wird ein Plateaubereich im Bereich kleiner IF-Konzentrationen über die Bildung eines Gelnetzwerks erklärt.

Im Fluorkautschuk wurden drei Wirkungsgruppen von ionischen Flüssigkeiten mit jeweils unterschiedlichem Einfluss auf die T_g ermittelt. Die erste Gruppe, bestehend aus PY1,4-Nf, PY1,4-PFOS und BMIm-PFOS, verursacht keine Verschiebung der T_g zu tieferen Temperaturen. Wie aus Abb. 54 ersichtlich zeigen die Mischungen mit diesen IF Glasübergangstemperaturen, die im technisch relevanten Konzentrationsbereich über denen der Kautschukmatrix liegen oder denen gerade bis zu mittleren Konzentrationen entsprechen. Letzteres ist der Fall für BMIm-PFOS und PY1,4-Nf, bei denen die T_g erst oberhalb eines Volumenbruchs von 0,15 abnimmt. Ein interessantes Verhalten wird bei PY1,4-PFOS mit einem stetigen Anstieg der T_g festgestellt. Die zur ersten Gruppe gehörigen IF besitzen die höchsten Molekulargewichte und die höchsten Schmelzpunkte von bis zu über 105 °C. Innerhalb der verwendeten IF besitzt PY1,4-PFOS den höchsten Schmelzpunkt von 105 °C. Auch sind in den Thermogrammen dieser IF keine zwei T_g 's zu beobachten, da die IF keine eigene T_g besitzt, sondern lediglich einen Schmelzpunkt bei 105 °C.

Die zweite Gruppe, bestehend aus PY1,4-Tf₂N, PY1,4-HFB und BMIm-Nf, zeigt bis zu einem Volumenbruch von $\phi = 0,07$ eine konstante T_g . Erst oberhalb dieser Grenze erfolgt eine Abnahme der T_g zu tieferen Temperaturen. Der Unterschied zu der ersten Gruppe besteht im Wesentlichen in der Konzentrationsgrenze an der sich die Abnahme der T_g darstellt. Es zeichnet sich jedoch ab, dass oberhalb dieser kritischen Grenze der Gradient der Abnahme ähnliche Werte annimmt.

Eine Erklärung für dieses Systemverhalten, dass sich trotz einer bestimmten IF-Konzentration eine konstante T_g in den FKM-IF-Mischungen einstellt und der Beitrag zum freien Volumen des Systems nicht sichtbar wird, könnte in der Bildung eines physikalischen Kautschuk-IF-Netzwerks (Gel) liegen. Der Gelierungseffekt könnte auf weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen der IF im polaren FKM basieren. Die Bilanz dieser Wechselwirkungen kann zu einem „fluktuierenden“ Ionennetzwerk führen, in dem Ionen-Dipol-Wechselwirkungen ein zeitlich konstantes, dreidimensionales Netzwerk aufrechterhalten. Das von den IF zusätzlich eingebrachte freie Volumen wird durch weitreichende Richtkräfte kompensiert, wodurch die Kettenbeweglichkeit des Polymeren nicht erhöht wird und die Entropie der Mischung abnimmt. Die Struktur des Netzwerks scheint von der Größe der eingesetzten Ionen abhängig. Aus den Untersuchungen folgt, dass großvolumige Ionen mit einer geringen Ladungsdichte geeignet scheinen die präferentiellen Wechselwirkungen, die dieses Gel stabilisieren, aufzubauen. Dies wiederum könnte eine konstante oder leicht erhöhte T_g im Gesamtsystem zur Folge haben. Als Folge einer chemischen Vernetzung ist die T_g von Kautschuknetzwerken immer höher als die unvernetzter Kautschuke. In Abb. 55 wird eine mögliche Netzwerkstruktur, verursacht durch die IF im FKM, postuliert.

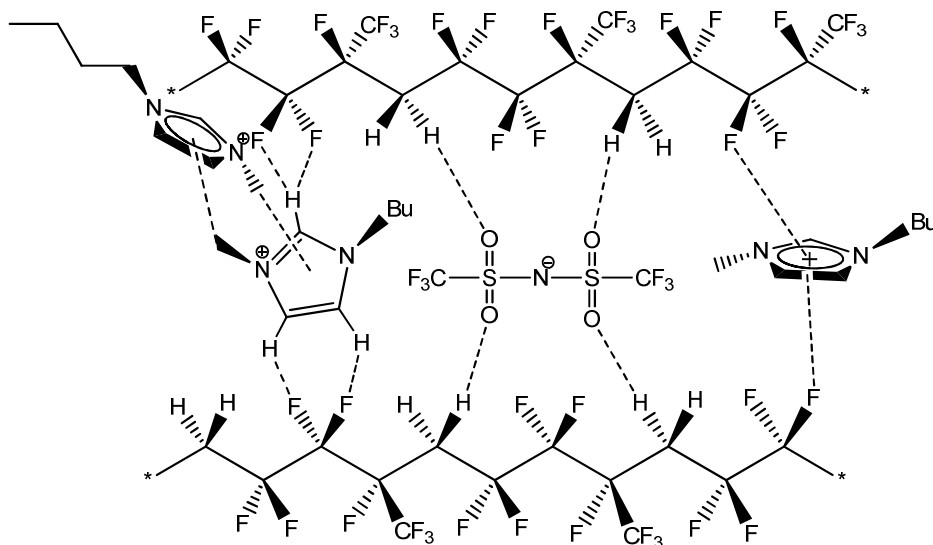


Abb. 55: Postulierung der möglichen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten des FKM und den Ionen der IF BMIm-Tf₂N. Zwischen den O-Atomen des Tf₂N-Anions können sich Wasserstoffbrückenbindungen mit den H-Atomen der Vinylideneinheiten ausbilden. Weitere Brückenbindungen sind zwischen den F-Atomen und den H-Atomen des Imidazoliumrings möglich.

Ein durch ionische Flüssigkeiten verursachter Gelierungseffekt und weitreichende Wechselwirkungen wurden bereits in früheren Publikationen bei Ammoniumdinitramid mit

supramolekularer Aggregation postuliert [33]. Es wurde angenommen, dass stickstoffhaltige Kationen Wasserstoffbrückenbindungen zu den umgebenden, sauerstoffhaltigen Anionen ausbilden. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass in einem System bestehend aus zwei Flüssigkeiten, einer imidazoliumhaltigen IF und einer halogenhaltigen Flüssigkeit, Wechselwirkungen zwischen dem π -System des Imidazoliumrings und den H-Atomen der halogenhaltigen Flüssigkeit, sowie dem H-Atom in C(2)-Position und den Halogenatomen, auftreten können [144],[152]. Durch das Mischen der Flüssigkeiten entstehen geordnete Phasenstrukturen.

Es besteht Grund zu der Annahme, dass bei den eingesetzten IF der Gruppe 1 und 2 ähnliche Wechselwirkungsmechanismen auftreten können. Bezogen auf die Imidazolium und Pyrrolidinium Kationen, sind Wechselwirkungen zwischen den H-Atomen des Ringsystems bzw. der delokalisierten Ladung des Imidazolium-Kations und den F-Atomen der Polymerkette wahrscheinlich (Abb. 55). Diese Modellvorstellung kann ergänzt werden um den Beitrag der Anionen. Demzufolge scheint es plausibel anzunehmen, dass die O-Atome der Anionen mit den H-Atomen der polaren Vinyliden-Einheiten der Polymerkette in eine spezifische Wechselwirkung treten. Aufgrund möglicher Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen des Ringsystems mit fluorhaltigen Verbindungen, könnten zudem flüssig-flüssig Struktureffekte auftreten. Bezogen auf die hier hergestellten Systeme kann, analog zum angeführten Beispiel der Strukturbildung aus einer IF und einer halogenhaltigen Flüssigkeit, das Fluorpolymer als die zweite halogenhaltige Flüssigkeit angesehen werden. Die Wechselwirkungen könnten zwischen dem π -System des Imidazoliumrings und den H-Atomen der Vinylideneinheiten des FKM, sowie zwischen den F-Atomen des FKM und den H-Atomen des Imidazoliumrings in C(2)-Position auftreten (Abb. 55).

Die Bildung gelartiger IF-Strukturen durch physikalische bzw. chemische Gelierung, wurde ebenfalls in [60] und [68] beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass IF Clathrat Strukturen aufbauen können, die zunächst auf der Bildung einer Netzwerkstruktur beruhen. Clathratverbindungen sind Käfigeinschlussstrukturen oder kürzer Einschlussverbindungen, bei denen zunächst eine käfigartige Kristallstruktur als „Wirtsgitter“ aufgebaut und anschließend ein „Gastmolekül“ eingebaut werden kann. Im Fall der IF konnten Clathratstrukturen vor allem bei Verwendung von Benzol als „Gastmolekül“ und Imidazolium- PF_6 Verbindungen als „Wirtsgitter“ nachgewiesen werden [145]-[149]. Dem Imidazolium-Kation wird eine zigzag Struktur zugeordnet, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den H-Atomen der Alkylgruppe am Imidazoliumring und den π -Elektronen des aromatischen Ringsystems aufgebaut wird [145],[147]. Das fluorhaltige Anion ist zwischen den zigzag Ketten lokalisiert und wechselwirkt mit den Wasserstoffatomen der Alkylgruppe. Werden die IF mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gemischt, wird ein Zweiphasensystem gebildet; bei Abkühlung kristallisiert die untere Phase. Es konnten $[\text{C}_1\text{mim}][\text{PF}_6]$ -Benzol

Verbindungen in einem Verhältnis von 2:1 gefunden werden. Mittels Neutronen TOF-Spektroskopie oder Röntgenspektroskopie konnte den Kristallen eine käfigartige Struktur nachgewiesen werden [145],[147]. Es wird eine helikale Bandstruktur aufgebaut, hervorgerufen durch die Wechselwirkungen zwischen den C-Atomen des aromatischen Ringsystems und den F-Atomen des Anions. Im Detail bedeutet das C(2)-H...F und C(4)-H...F Kontakte.

Die C(5)-H...F Wechselwirkungen resultieren in einer Vernetzung der helikalen Bandstruktur, so dass ein dreidimensionales Netzwerk mit Röhrenstruktur entsteht. In diese Röhren sind die Benzolmoleküle isoliert eingelagert, unterstützt durch π - π Wechselwirkungen der aromatischen Ringsysteme [145]. Mögliche käfigähnliche Strukturen der hier verwendeten IF ergeben sich aus Wechselwirkungen zwischen den O-Atomen der Anionen und den C-H-Bindungen der Ringsysteme [150].

Zudem könnte das Netzwerk über die Kationen weiter „verfestigt“ werden, durch den elektronenschiebenden Effekt der Methylgruppe des Imidazoliums, so dass der Charakter des π -Systems des Imidazoliumrings günstig beeinflusst wird (s. Abb. 56).

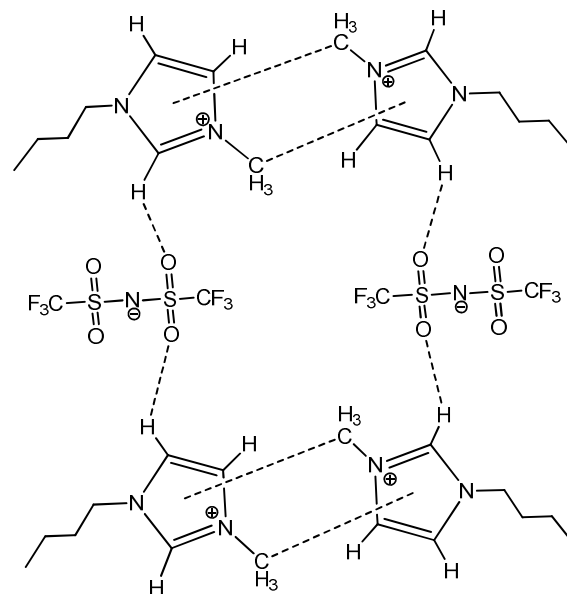


Abb. 56: Postulierung möglicher intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den IF-Ionen. Die Methylgruppen des Imidazolium-Kations können mit dem π -System des Rings und die O-Atome der Anionen mit den H-Atomen der Ringsysteme wechselwirken.

Neben Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen und dem π -System des Imidazoliumrings, können Wechselwirkungen innerhalb der IF zwischen den H-Atomen der Ringsysteme und den O-Atomen der funktionellen Gruppen der Anionen auftreten. Sie können das Gel weiterhin stabilisieren. Erst mit höherem IF-Gehalt sind genügend neue Ladungsträger vorhanden, um das freie Volumen zu erhöhen und eine Abnahme der T_g zu

bewirken. Ob gleichzeitig das Ionennetzwerk weiter bestehen bleibt, oder durch einen Verdünnungseffekt abgebaut wird, kann aufgrund der durchgeführten Untersuchungen nicht beurteilt werden.

Die dargestellten komplexen Wechselwirkungsmöglichkeiten und die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten als Anionenquelle zur Herstellung von Komplexstrukturen verwendet werden [151], lassen den Schluss zu, dass z.B. käfigartige Einschlussverbindungen nicht nur im Zusammenspiel mit Benzol auftreten können. Polymerketten könnten in den Hohlraum der Netzwerkstrukturen eingelagert und über die bereits beschriebenen Wechselwirkungen stabilisiert werden (s. Abb. 55 und 56). Dadurch wird die Polymerkettenbeweglichkeit eingeschränkt, so dass die eingeschlossenen Kettensegmente keine Platzwechselvorgänge ausführen können. Mit IF-Zugabe werden folglich kooperative Platzwechsel erschwert. Im Bereich kleiner Konzentrationen oder über den gesamten Konzentrationsbereich wird keine T_g -Verschiebung zu tieferen Temperaturen beobachtet.

Die dritte Gruppe in Abb. 54, bestehend aus BMIm-Tf₂N und BMIm-HFB, zeigt einen starken Einfluss auf die T_g , mit einer Verschiebung von -22 °C auf bis zu -36 °C. Zur Verdeutlichung des höheren Einflusses im Vergleich zu den übrigen IF, sind in Tab. 8 die Steigungen aus Abb. 54 im linearen Bereich aufgelistet.

Tab. 8: Geradensteigungen im linearen Bereich der Auftragung aus T_g und Volumenbruch (Abb. 54).

	Steigung im linearen Bereich
PY1,4-Tf₂N	-47 ± 1,6
BMIm-Tf₂N	-59 ± 1,8
BMIm-Nf	-38 ± 2,1
PY1,4-HFB	-50 ± 4,6
BMIm-HFB	-54 ± 2,3

Mithilfe der Steigungen wird die T_g Erniedrigung pro IF-Volumeneinheit ausgedrückt, wodurch auf die Weichmacherwirksamkeit der Substanzen geschlossen werden kann. Aus Tab. 8 wird ersichtlich, dass die Substanzen BMIm-Tf₂N und BMIm-HFB die vom Betrag her

höchsten Steigungswerte und demzufolge die höchste Weichmacherwirksamkeit besitzen. Ihr Zusatz führt zu T_g -Verschiebungen von bis zu 14 °C. Außerdem wird festgestellt, dass das größere PY1,4-Kation eine niedrigere Weichmacherwirksamkeit besitzt als das kleinere BMIm-Kation. Dies wird auch im Fall der Anionen beobachtet, die kleineren Anionen (Tf₂N und HFB) besitzen eine höhere Weichmacherwirksamkeit als das größere Nf-Anion. Die Abhängigkeit der T_g Erniedrigung von der Ionengröße wird im folgenden Abschnitt noch einmal verdeutlicht, indem die T_g in Abhängigkeit der molaren Konzentration dargestellt wird.

Werden die bisherigen Ergebnisse für das rheologische Verhalten und die Tieftemperaturflexibilität zusammengefasst, werden folgende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ersichtlich: Das Imidazolium-Kation zeigt, bei konstantem Anion, einen stärkeren Einfluss auf diese Eigenschaften als das Pyrrolidinium-Kation. Bei konstantem Kation steigt der Einfluss des Anions vom PFOS, über das Nf, bis hin zu den Tf₂N und HFB Anionen an: PFOS < Nf < Tf₂N ≤ HFB. Diese qualitative Zusammenfassung führt zu folgender Bewertung: Kleinere Ionen bewirken eine größere Eigenschaftsveränderung als größere Ionen. Dies wird noch einmal verdeutlicht, indem die T_g in Abhängigkeit der Molkonzentration aufgetragen wird (Abb. 57).

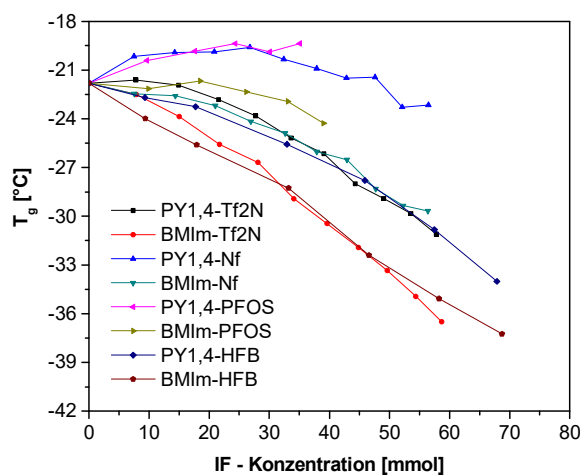


Abb. 57: Zusammenhang zwischen T_g und der molaren Konzentration der IF. Es zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen T_g-Erniedrigung und Größe der IF-Ionen, wie sie bereits in Abb. 54 zu finden ist.

Mit einer Darstellung wie in Abb. 57 wird der Einfluss der Ionengröße auf die T_g Erniedrigung deutlich. In Abb. 54 wurde eine Darstellung der T_g Erniedrigung pro Volumeneinheit gewählt, während in Abb. 57 durch die molare Konzentration die Molekülanzahl berücksichtigt wird. In einem konstanten Messvolumen sind, im Vergleich zu den großen, voluminösen IF Molekülen, mehr kleinere IF Moleküle vorhanden, die einen weichmachenden Einfluss auf das Polymer ausüben.

Eine Erklärung für die T_g-Erniedrigung im FKM und HNBR nach IF-Zusatz, erfolgt nach der nun folgenden Darstellung der Ergebnisse der HNBR-IF-Systeme.

6.4.1 Glasübergangstemperaturen der IF – HNBR – Mischungen

Für die Mischungen aus HNBR und IF wurde die Weichmacherwirksamkeit mithilfe von T_g Bestimmungen untersucht und die beobachtete T_g Erniedrigung beurteilt. Als IF wurden die Verbindungen PY1,4- und BMIm-Tf₂N eingesetzt. Diese beiden IF haben bei FKM eine hohe Weichmacherwirksamkeit und im Fall der IF PY1,4-Tf₂N einen geringen Gelierungseffekt gezeigt. Es wurde der Einfluss dieser IF auf die T_g des HNBR untersucht und im Anschluss mit den Ergebnissen der FKM-IF-Systeme verglichen. Die T_g der HNBR-IF-Mischungen sind in Abb. 58 in Abhängigkeit des IF Volumenbruchs dargestellt.

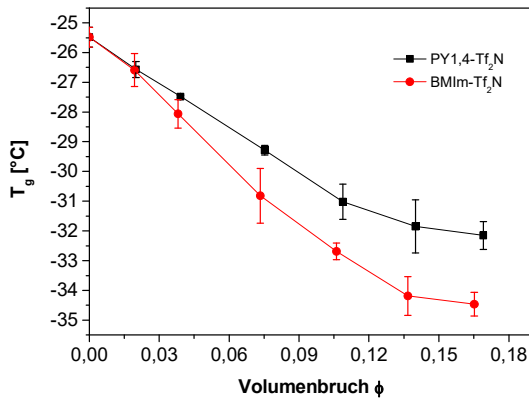


Abb. 58: Zusammenhang zwischen T_g und IF-Volumenbruch der HNBR-Mischungen.

Die DSC Messungen zeigen bis zu Konzentrationen von ca. 12 Vol. % eine effektive Weichmacherwirksamkeit im HNBR. In diesem Konzentrationsbereich wurde die T_g des HNBR von $-25,5\text{ °C}$ auf $-31,5\text{ °C}$ nach Zugabe der IF PY1,4-Tf₂N bzw. auf -34 °C nach Zugabe der IF BMIm-Tf₂N erniedrigt. Wie auch für FKM-IF-Systeme wird eine T_g -Verschiebung zu tieferen Temperaturen mit steigender IF-Konzentration auf eine

Erhöhung der Kettenbeweglichkeit durch das zusätzliche freie Volumen der IF zurückgeführt. Als Resultat des höheren freien Volumens werden kooperative Platzwechsellvorgänge im Polymer erleichtert und die T_g zu tieferen Temperaturen verschoben.

In Abb. 58 wird für die T_g / ϕ -Graphen bei einem Volumenbruch oberhalb 0,13 ein Plateaubereich angedeutet, in dem die T_g bei weiterer Zugabe von IF nicht mehr abnimmt. Allerdings könnte es sich hierbei auch um einen Messfehler handeln, wenn sich im nächsten Kapitel herausstellen sollte, dass eine Phasentrennung bei den HNBR-Systemen mit einem ACN-Gehalt von 20 % bzw. 43 % nicht festzustellen ist.

Im Gegensatz zu den FKM-IF-Mischungen, wird mit Zugabe der IF PY1,4- und BMIm-Tf₂N zum HNBR kein Plateau im Bereich kleiner Konzentrationen festgestellt. Die Bildung eines Ionennetzwerks, das zur Interpretation des Plateaubereichs in den FKM-IF-Systemen vorgeschlagen wurde, ist in den HNBR-IF-Systemen nicht zu beobachten. Der Fluorkautschuk scheint die Netzwerkbildung durch mögliche Wechselwirkungen der C-F-Dipole im Polymer mit den C-F-Dipolen in den IF zu unterstützen. Die Wechselwirkungen der CN-Gruppen des HNBR mit den C-F-Bindungen der IF sind, aufgrund der geringeren Dipolstärke der C-N-Bindungen, schwächer. Zudem ist der Dipolgehalt im FKM höher als im HNBR. Beide Phänomene unterstützen eine Netzwerkbildung im FKM, während diese im HNBR nicht zu beobachten ist.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen Weichmacherstruktur und Weichmacherwirksamkeit, kann unter Beachtung des Trägheitsmomentes der IF gefunden werden. In einer Untersuchung der Weichmachereffektivität von Kohlenwasserstoffen in EPDM wurde gezeigt, dass diese mit dem Trägheitsmoment ($J = m \cdot r^2$) der Moleküle ansteigt [153]. Diesem Ansatz zufolge sollte die Abnahme der T_g in den Polymer-IF-Systemen vom Trägheitsmoment der Ionen beeinflusst werden. Im Fall der hier untersuchten Ionen ist das Trägheitsmoment des PY1,4-Kations größer als das des BMIm-Kations. Bezogen auf die Anionen nimmt das Trägheitsmoment mit längerem Alkylrest zu: PFOS > Nf > Tf₂N > HFB.

Dies bedeutet, dass die Weichmachereffektivität der Ionen mit abnehmendem Trägheitsmoment zunimmt.

Im Gegensatz zur Untersuchung der Weichmacherwirksamkeit von Kohlenwasserstoffen in EPDM, muss bei den hier eingesetzten Ionen die Ladungsdichte berücksichtigt werden. Großvolumige Ionen mit einem hohen Trägheitsmoment besitzen eine geringere Ladungsdichte als kleinere Ionen, da mit steigendem Ionenradius das Verhältnis von Ladung zum Radius abnimmt. Die höhere Ladungsdichte der kleineren Ionen könnte, durch attraktive Wechselwirkungen zu den Dipolen des Polymers, die Solvatisierung des Polymers erleichtern. Kleinere Ionen, sowohl Kationen als auch Anionen, mit geringerem Trägheitsmoment und geringerem sterischem Volumen besitzen demzufolge eine höhere Weichmachereffektivität als größere Ionen.

Für eine quantitative Zusammenfassung der Weichmachereffektivität sind in Tab. 9 die Steigungen aus Abb. 58 dargestellt. Zum Vergleich sind ebenfalls die Steigungen der FKM-Systeme aus Abb. 54 angeführt.

Tab. 9: Geradensteigungen im linearen Bereich der Auftragung aus T_g und Volumenbruch (Abb. 54 und 58).

	Steigungen für die FKM Systeme	Steigungen für die HNBR Systeme
PY1,4-Tf₂N	-47 ± 1,6	-51 ± 0,4
BMIm-Tf₂N	-59 ± 1,8	-68 ± 2,5
BMIm-Nf	-38 ± 2,1	
PY1,4-HFB	-50 ± 4,6	
BMIm-HFB	-54 ± 2,3	

Bezogen auf die T_g Erniedrigung zeigen PY1,4- und BMIm-Tf₂N im HNBR eine größere Weichmacherwirksamkeit als im FKM, zu erkennen an den vom Betrag her höheren Steigungswerten in Tab. 9.

Dies kann auf die unterschiedliche Stärke der Dipole zurückgeführt werden. Die Dipole der CN-Gruppen des HNBR sind schwächer als die Dipole der C-F-Bindungen des FKM. Hierdurch werden Wechselwirkungen mit den IF-Ionen hervorgerufen, die die Segmentbeweglichkeit der Polymerketten beeinflussen. Bei stärkeren Wechselwirkungen wird die Segmentbeweglichkeit stärker erniedrigt, was im Fall des FKM zu beobachten ist. Eine höhere Segmentbeweglichkeit der Polymerkette ist mit einem höheren freien Volumen verbunden, wodurch Rotationen und Schwingungen von Polymersegmenten begünstigt werden. Da die Beweglichkeit der Polymersegmente, aufgrund der schwächeren Wechselwirkungen zwischen Polymer und IF-Ionen, im HNBR stärker erhöht wird, zeigen die IF im HNBR eine höhere Weichmacherwirksamkeit als im FKM.

Außerdem wird deutlich, dass sowohl in den FKM- als auch den HNBR-Systemen, das kleinere Imidazolium-Kation eine größere Weichmachereffektivität besitzt als das größere

Pyrrolidinium-Kation. Auch für die Anionen ergibt sich eine von der Ionengröße abhängige Weichmachereffektivität. Sie steigt vom größeren Nf- zu den kleineren Tf₂N- und HFB-Anionen an. Im Folgenden wird die Ionengröße der hier verwendeten IF mit Hilfe bereits publizierter Arbeiten abgeleitet.

Die Volumina unterschiedlicher Anionen und Kationen wurden durch Kristallstrukturanalyse mit Hilfe von Röntgenstrahlen berechnet [154]. Waren keine Kristalldaten verfügbar, wurde das Gesamtvolumen der Verbindungen aus der Summe der einzelnen Atomvolumina berechnet [155]. Dies beschreibt eine sehr simple Form der Volumenberechnung, ist aber für eine erste Andeutung des Größeneinflusses der IF auf einige Polymereigenschaften ausreichend. Folgende Volumina wurden berechnet [154]-[158]:

Kationen: BMIm = 196 Å³; PY1,4 = 221 Å³

Anionen: HFB = 193 Å³; Tf₂N = 232 Å³; Nf = 230 Å³; PFOS = 378 Å³

In Abb. 59 ist die T_g-Erniedrigung in Abhängigkeit des Anionenvolumens dargestellt. Für die Darstellung sind die Substanzen mit dem Imidazolium-Kation verwendet worden.

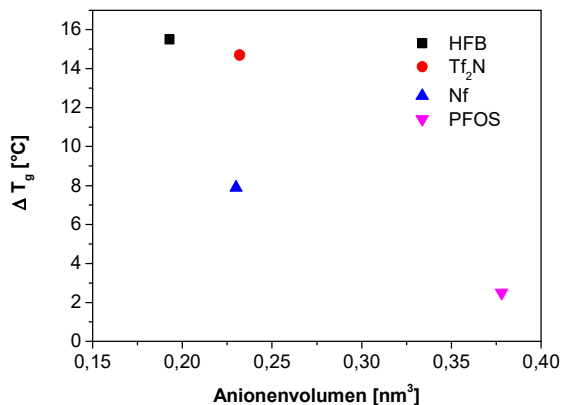


Abb. 59: Darstellung der T_g-Erniedrigung ΔT_g in Abhängigkeit des Anionenvolumens bei konstantem Kation (Imidazolium).

Es zeigt sich, dass kleinere Ionen eine stärkere Eigenschaftsveränderung verursachen als größere Ionen, da die Konzentration der kleineren Ionen in einem konstanten Volumenelement höher ist als die Konzentration der größeren Ionen. Es kann angenommen werden, dass aufgrund eines geringeren Radius von kleineren Ionen in einem konstanten Volumen effektiv mehr Platz für mehr Ionen vorhanden ist, die zwischen die Polymerketten diffundieren können, da sie ein geringeres sterisches

Volumen besitzen. Es werden mehr freie Kettenenden im Polymer eingefügt, als mit den größeren Ionen. Somit steht mehr freies Volumen zur Verfügung, was wiederum zu einer höheren T_g-Verschiebung nach Zugabe von IF mit kleineren Ionen führt.

Zudem zeigt das Imidazolium-Kation im FKM und HNBR eine höhere Weichmacherwirksamkeit, aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen zum Polymer. Das Imidazolium-Kation besitzt eines azides H-Atom in C2-Position des aromatischen Rings. Dadurch konnte dem Imidazolium-Kation, im Vergleich zum Pyrrolidinium-Kation, eine höhere Ionenstärke nachgewiesen werden [18],[144]. Es werden Wasserstoffbrückenbindungen mit

den Dipolen des Polymers, im FKM C-F und im HNBR C-N-Dipole, ausgebildet, die im Fall des Imidazoliums stärker sind. Dies führt zu einer besseren Löslichkeit der Substanz BMIm-Tf₂N in den Polymeren und einer entsprechend höheren T_g Erniedrigung.

Auch im Fall der Anionen kann eine von den Wasserstoffbrückenbindungen abhängige Weichmacherwirksamkeit identifiziert werden. Die Stärke der von den Anionen ausgehenden Wasserstoffbrückenbindungen steigt, ausgehend von den Sulfonaten mit perfluoriertem Alkylrest, über die Tf₂N-Anionen zu den Heptafluorbutanoat-Anionen und wurde mithilfe von wasserhaltigen IF ermittelt [36]. Dementsprechend steigt die Ionenstärke der Anionen über PFOS und Nf zu Tf₂N und letztendlich zu HFB an. Die Löslichkeit der Anionen im Kautschuk nimmt ihrer Ionenstärke entsprechend zu und somit der Einfluss der Ionen auf die Polymereigenschaften.

6.4.2 Abhängigkeit der T_g vom ACN – Gehalt von HNBR – IF – Systemen

In dem nun folgenden Abschnitt wird der Einfluss der im HNBR vorhandenen Dipole auf eine T_g Erniedrigung näher beleuchtet. Es wird der Einfluss der IF BMIm-Tf₂N in verschiedenen HNBR-Typen mit unterschiedlichem ACN-Gehalt untersucht. Durch den variierenden ACN-Gehalt wird eine von der T_g des Polymers abhängige Weichmacherwirksamkeit der IF berücksichtigt. Zusätzlich wird ein XHNBR-IF-System untersucht. Durch die Carboxylgruppen im XHNBR sind Dipole mit höherer Stärke, im Vergleich zu den CN-Gruppen, im HNBR vorhanden. Somit werden Ergebnisse generiert, die Aussagen zu den Dipol-IF Wechselwirkungen in den HNBR-Systemen erlauben. Wie im Fall der FKM- und der HNBR-Systeme, wurde die T_g auch in diesen Untersuchungen mithilfe von DSC-Messungen

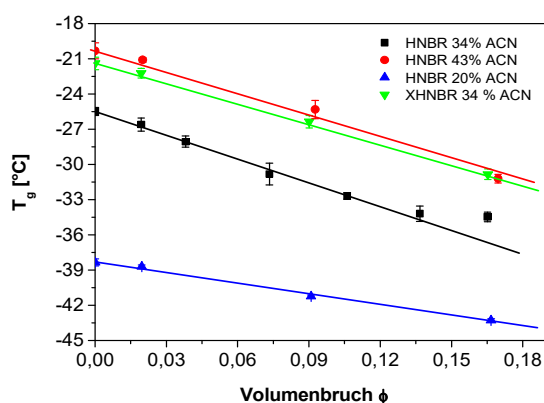


Abb. 60: Zusammenhang zwischen T_g der HNBR-Polymere mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und dem Volumenbruch der IF BMIm-Tf₂N.

bestimmt. In Abb. 60 ist die Glasübergangstemperatur der HNBR-Typen in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch dargestellt.

Die untersuchten Systeme zeigen über einen breiten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang zwischen T_g und der IF-Konzentration. Die reinen Polymere (ohne IF) weisen eine deutliche Abhängigkeit der T_g vom ACN-Gehalt auf. Proportional zum Gehalt an polaren ACN-Gruppen

nimmt die T_g des Polymeren zu. Die Wechselwirkungen der polaren Gruppen behindern die Kettenbeweglichkeit signifikant. Zusätzlich zu den ACN-Gruppen treten bei XHNBR die Wasserstoffbrückenbindungen der Carboxylgruppen in Erscheinung. Die Gegenwart der

Carboxylgruppen im XHNBR erhöht die T_g um denselben Wert wie 9 Gew. % ACN-Gruppen. Für den HNBR mit 43 % ACN und den XHNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % wurden somit fast die gleichen T_g Werte von -21 °C gemessen. Mit dem ACN-Gehalt steigen die intermolekularen Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den ACN-Gruppen, die die Polymerkettenbeweglichkeit erniedrigen.

Die Beweglichkeit der Polymerkette ist durch die Wechselwirkungen beeinträchtigt. Das freie Volumen wird durch die reduzierte Beweglichkeit kleiner und Platzwechselforgänge erfolgen erst bei höheren Temperaturen, als im Vergleich zu einem HNBR mit geringem ACN-Gehalt.

Ebenfalls kann Abb. 60 die beginnende Phasenseparation ab einem IF-Volumenbruch von 0,13 für den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % entnommen werden. Allerdings scheint es sich hier um einen Messfehler zu handeln, da eine ähnliche Phasentrennung weder beim HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 %, noch beim HNBR mit einem ACN-Gehalt von 43 % zu beobachten ist. Alles in allem wird die T_g mit IF Zusatz um 5 °C (HNBR 20 % ACN), 8 °C (HNBR und XHNBR mit 34 % ACN) bzw. 9 °C (HNBR 43 %) erniedrigt.

Wird die von einer Konzentrationseinheit bewirkte T_g -Erniedrigung mit der Weichmachereffektivität gleichgesetzt, wird für die IF in den HNBR-Typen eine unterschiedliche Effizienz beobachtet. Dies wird näher konkretisiert, indem die normierte T_g in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch aufgetragen wird (Abb. 61).

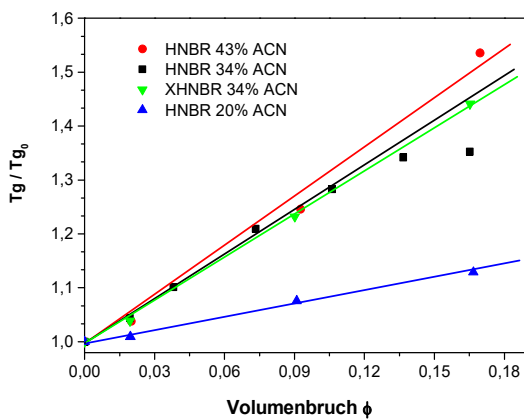


Abb. 61: Normierte T_g -Werte der verschiedenen HNBR-Systeme, aufgetragen in Abhängigkeit vom Volumenbruch der IF BMIm-Tf₂N.

Die Steigungen in Abb. 61 korrelieren mit der unterschiedlichen Weichmachereffektivität der IF in den HNBR-Typen. Die unterschiedlichen Systeme weisen in Abb. 61 folgende Steigungswerte auf: BMIm-Tf₂N-HNBR (34 % ACN) $2,7 \pm 0,2$, BMIm-Tf₂N-XHNBR (34 % ACN) $2,7 \pm 0,1$, BMIm-Tf₂N-HNBR (20 % ACN) $0,8 \pm 0,1$ und BMIm-Tf₂N-HNBR (43 % ACN) $3,2 \pm 0,4$. Die höhere Effektivität kann über die Wechselwirkungen zwischen IF und HNBR erklärt werden. Diese basieren auf

Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen den CN-Gruppen des HNBR mit den Ionen der IF, die anteilig die Dipol-Dipol Wechselwirkungen der ACN-Gruppen ersetzen und so zu einer Schwächung des ursprünglich bestehenden physikalischen Netzwerks im HNBR beitragen. Diese Wechselwirkungen treten vor allem zwischen dem Imidazolium-Kation und den CN-Gruppen auf.

Wird die Steigung der normierten T_g ($T_g / T_{g,0}$) in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt aufgetragen, wird ein Zusammenhang deutlich, der auf die gebildeten Ionen-Dipol Wechselwirkungen zurückgeführt werden kann (Abb. 62).

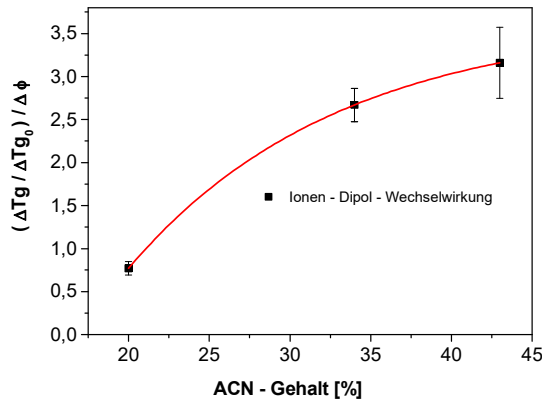


Abb. 62: Darstellung der Steigung $(\Delta T_g / \Delta T_{g,0}) / \Delta \phi$ in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt.

Die Ionen-Dipol Wechselwirkungen nehmen mit steigendem ACN-Gehalt zu. Gleichzeitig werden die Wechselwirkungen zwischen den ACN-Gruppen, über die sich eine „physikalische Vernetzung“ des HNBR zeigt und die Polymerkettenbeweglichkeit erniedrigt wird, durch Ionen-Dipol Wechselwirkungen ersetzt. Die höhere Beweglichkeit ergibt sich folglich daraus, dass die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den ACN-Gruppen, die zu

einer Behinderung der Kettenbeweglichkeit führen, durch mobile Ionen-Dipol-Cluster ersetzt werden. Diese mobilen Ionen-Dipol-Cluster nehmen mit steigendem ACN-Gehalt zu, weshalb die Weichmacherwirksamkeit der IF BMIIm-Tf₂N im HNBR mit steigendem ACN-Gehalt ebenfalls zunimmt.

Vor allem die delokalisierte, positive Ladung des aromatischen Imidazolium-Kations induziert

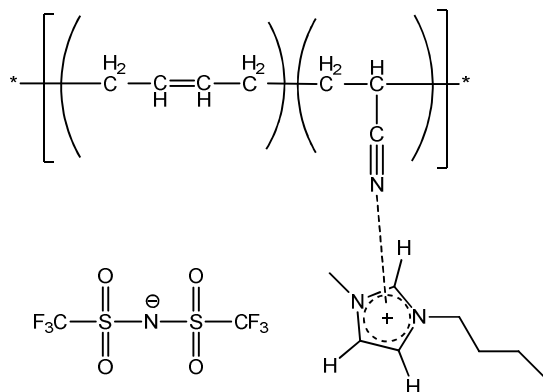


Abb. 63: Darstellung der möglichen Wechselwirkung zwischen dem Imidazolium-Kation und den CN-Gruppen des HNBR.

Wechselwirkungen zum partiell negativ geladenen Stickstoffatom der CN-Gruppen des HNBR (s. Abb. 63).

Van der Waals Wechselwirkungen zwischen der delokalisierten, positiven Ladung am π -System des Imidazoliumrings und den CN-Gruppen beruhen ebenfalls auf Ionen-Dipol Wechselwirkungen, deren Anzahl mit steigendem ACN-Gehalt zunimmt. Die Ionen der IF können sich zwischen den Polymerketten anordnen, so dass zum einen der Imidazoliumring und zum anderen das azide H-Atom mit jeweils einer CN-Gruppe wechselwirken.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die Steigungen in Abb. 61 des HNBR und des XHNBR mit jeweils einem ACN-Gehalt von 34 % identisch sind. Die Wechselwirkungen zwischen HNBR und IF treten vornehmlich zwischen den CN-Gruppen und dem

Imidazolium-Kation auf, während die Carboxylgruppen im XHNBR an derartigen Wechselwirkungen zu einem deutlich geringeren Ausmaß beteiligt zu sein scheinen.

6.5 Untersuchung der Kettenbeweglichkeit mittels H-NMR

Die Kettenbeweglichkeit von Polymersystemen kann durch die Relaxationszeit-Kernresonanzspektroskopie bestimmt werden. Dazu werden die longitudinalen (T_1) und transversalen (T_2) Relaxationszeiten ermittelt, welche einerseits die Spin-Gitter und andererseits die Spin-Spin Relaxationszeiten beschreiben. Die T_1 -Relaxationszeit beschreibt die Wiederherstellung des Gleichgewichtszustands nach einer Hochfrequenzpulsanregung, die einhergeht mit einer Besetzungsumkehr der Energieniveaus. Es wird die Zeit ermittelt, die benötigt wird, um die Magnetisierung in z-Richtung wiederherzustellen. Daher wird die T_1 -Relaxationszeit in den folgenden Diagrammen im Plateaubereich der Maximalintensität aufgenommen. Im Fall der T_2 -Relaxationszeiten nimmt die angeregte Kernmagnetisierung (im Diagramm dargestellt als Signalintensität), nach einer Hahn-Echo Anregung, exponentiell bzw. entsprechend einer gaußförmigen-exponentiellen Funktion ab. Die T_2 -Relaxationszeit wird im Bereich einer konstanten Signalintensität von 0 aufgenommen. Mit höherer Gitter- und Spinbeweglichkeit wird eine längere Zeit zur Ausbildung der Wechselwirkungen benötigt. Für das System ist eine größere Zeitspanne erforderlich, um in den Gleichgewichtszustand zu relaxieren.

Mithilfe der T_1 - und T_2 -Relaxationszeiten, wurde die Kettenbeweglichkeit der FKM-IF-Systeme untersucht. Des Weiteren diente die Messmethode zur Identifizierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen IF-Ionen und Polymerkettenbeweglichkeit. Die Weichmacherwirksamkeit der IF wird über eine Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit definiert. Mithilfe der Relaxationszeit-Kernresonanz-spektroskopie wird die Weichmacherwirksamkeit der IF im FKM anhand einer Erhöhung der Kettenbeweglichkeit untersucht.

Abb. 64 zeigt den Verlauf der T_1 -Relaxationszeiten für die Mischungen mit den IF PY1,4-Tf₂N und BMIm-Tf₂N.

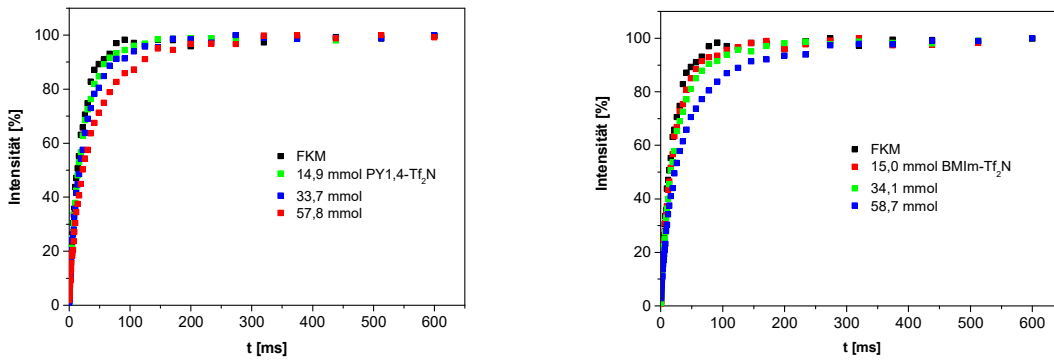


Abb. 64: T_1 -Relaxationszeiten der FKM / PY1,4-Tf₂N- und FKM / BMIm-Tf₂N-Systeme in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die Relaxationszeit T_1 wird im Plateaubereich (Gleichgewichtszustand) gemessen.

Anhand der Messkurven wurde festgestellt, dass die longitudinalen Relaxationszeiten T_1 mit steigender IF-Konzentration zu längeren Zeiten verschoben werden. Mit steigendem Weichmachergehalt wird die Polymerkettenbeweglichkeit erhöht. Für den Rückfall der Kernspins zum Gleichgewichtszustand durch Energieabgabe an das Gitter, wird, aufgrund der erhöhten Kettenbeweglichkeit, eine längere Relaxationszeit benötigt. Dieses Verhalten wird auch bei typischen Weichmachern in Kautschuken beobachtet. Durch den Zusatz niedermolekularer Substanzen wird die Kettenbeweglichkeit im unvernetzten Polymernetzwerk erhöht, was wiederum zu längeren T_1 -Zeiten führt. Diese Beobachtung wurde für alle eingesetzten IF gemacht.

Zur Beurteilung der Weichmacherwirksamkeit der IF anhand einer Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit, sind in Abb. 65 die auf T_{10} bezogenen T_1 -Relaxationszeiten in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch dargestellt.

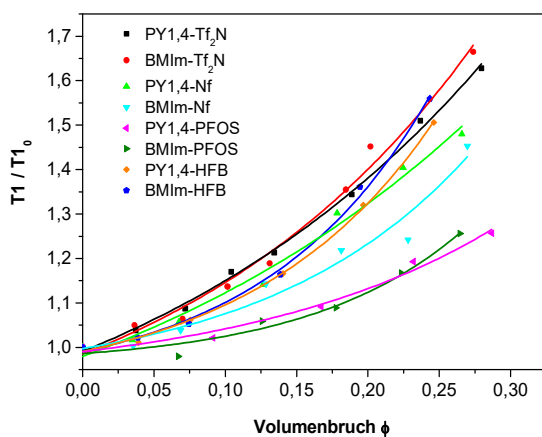


Abb. 65: Änderung der normierten T_1 -Relaxationszeiten, aufgetragen in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs.

Eine höhere IF-Konzentration korreliert mit einer längeren Relaxationszeit und dementsprechend mit einer höheren Polymerkettenbeweglichkeit. Innerhalb der FKM-IF-Systeme ist eine von der IF abhängige Erhöhung der T_1 -Relaxationszeiten mit der Weichmacherwirksamkeit gleichzusetzen. Wie bei den Untersuchungen zur T_g und den rheologischen Messungen konnte ein deutlicher Unterschied innerhalb der verwendeten

IF festgestellt werden. Bei einem Volumenbruch von 0,07 (diese Konzentration charakterisierte in den T_g -Messungen die Gelierungsgrenze) konnten die längsten T_1 -Zeiten mit den IF PY1,4-Tf₂N, BMIm-Tf₂N und BMIm-Nf gemessen werden. Mit Zusatz dieser Substanzen wird die Kettenbeweglichkeit im Netzwerk stärker erhöht als im Vergleich zu den übrigen IF. Hier sind insbesondere die IF PY1,4-PFOS und BMIm-PFOS zu nennen, die in den untersuchten Systemen den geringsten Einfluss auf die Polymerkettenbeweglichkeit ausüben. Dieses Ergebnis wird von den Untersuchungen zur T_g und Rheologie gestützt. Die IF mit den kleinen Tf₂N-Anionen besitzen eine höhere Weichmacherwirksamkeit, angezeigt durch eine Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit, als die IF mit den großvolumigen PFOS-Anionen. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 66 die normierten Relaxationszeiten bei einem IF-Volumenbruch von 0,2 dargestellt.

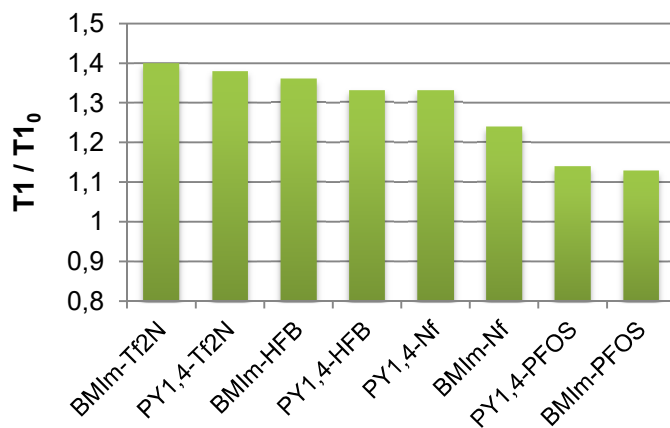


Abb. 66: Darstellung der normierten T_1 -Relaxationszeiten bei einem IF-Volumenbruch von 0,2.

Mit Zusatz der kleineren Tf₂N- und HFB-Anionen wurde die T_1 -Relaxationszeit stärker erniedrigt als mit den großvolumigeren Nf- und PFOS-Anionen. Eine von den Kationen abhängige Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit, wie er in den Untersuchungen zur T_g und Rheologie gefunden wurde, konnte mit den T_1 -Relaxationszeiten nicht beobachtet werden. Mit den Imidazolium-Kationen werden im

Vergleich zu den Pyrrolidinium Kationen keine längeren T_1 -Relaxationszeiten gemessen.

Allerdings sind die T_1 -Relaxationszeiten durch Inhomogenitäten des äußeren Magnetfeldes anfällig für Fehler und negative Einflüsse. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass für die IF BMIm-Nf kleinere Werte für die bezogenen T_1 -Werte bei einem IF-Volumenbruch von 0,2 gefunden wurden, obwohl durch die Ergebnisse zur Rheologie und T_g dieser Verbindung eine größere Weichmacherwirksamkeit zugeordnet werden konnte als der Verbindung PY1,4-Nf.

Mit einer 90° - τ - 180° Pulsfolge wie im Fall der transversalen Relaxationszeit T_2 , werden die störenden Magnetfeldinhomogenität durch eine Refokussierung der Magnetisierung kompensiert [134]. Daher wird die Kettenbeweglichkeit nach IF-Zugabe anhand der transversalen Relaxationszeiten im nächsten Abschnitt weiter diskutiert.

transversale Relaxationszeit T_2

Auch die Messung der transversalen Relaxationszeiten dient der Bestimmung der Weichmacherwirksamkeit der IF im FKM, durch eine von den Ionen der IF abhängige Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit. Mithilfe der T_2 -Relaxationszeiten kann eine Differenzierung zwischen der Kettenbeweglichkeit im Netzwerk und einem Kurvenbereich, der durch den Zusatz niedermolekularer Substanzen charakterisiert wird, erreicht werden. Analog zur T_1 -Relaxationszeit, wird die T_2 -Relaxationszeit mit steigender Kettenbeweglichkeit länger. Abb. 67 zeigt den Verlauf der T_2 -Messkurven für die Systeme mit den IF PY1,4-Tf₂N und BMIm-Tf₂N.

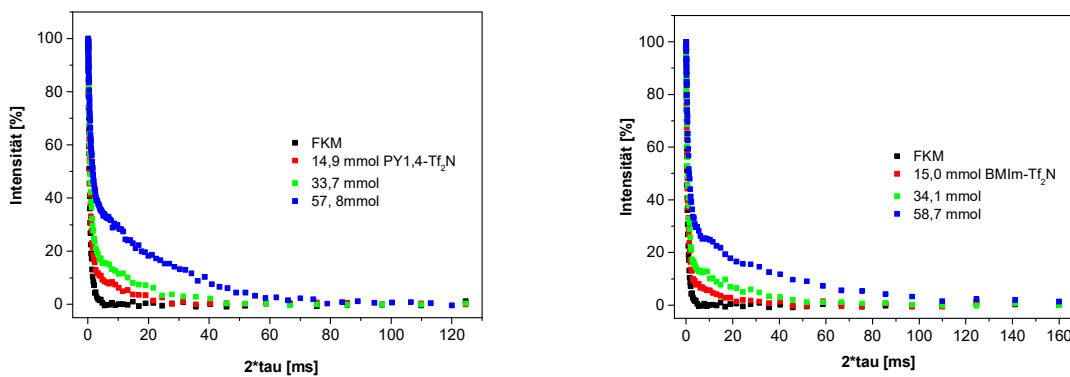


Abb. 67: T_2 -Relaxationszeiten der FKM-PY1,4-Tf₂N und FKM-BMIm-Tf₂N-Systeme in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Wie im Fall der T_1 -Relaxationszeiten, werden mit steigendem IF-Gehalt längere Relaxationszeiten zum Erreichen des Gleichgewichts-zustands gemessen.

Allgemein folgt die Signalintensität der Magnetisierung für die T_2 -Zeiten einem exponentiellen Abfall. Mit steigendem IF-Gehalt wurde eine Verschiebung der Magnetisierungsintensität zu längeren $2 \cdot \tau$ Zeiten festgestellt. Entsprechend steigt die Kettenbeweglichkeit im Polymer mit steigender IF-Konzentration. Vor allem für die Mischungen mit einem höheren IF-Gehalt, musste eine biexponentielle Auswertung mit gaußförmigem Anteil gewählt werden. Der gaußförmige Anteil wird vor allem durch sich nicht kompensierende Dipol-Dipol Wechselwirkungen bestimmt. Mit steigender IF-Konzentration steigen die Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen Polymerkette und Ionen der IF. Diese werden innerhalb der Messzeit nicht mehr kompensiert, weshalb der gaußförmige Anteil mit steigender IF-Konzentration zunimmt.

Somit wurden zur Betrachtung der T_2 -Relaxationszeiten Werte erhalten, die den vorderen (T_{21} , kleine $2 \cdot \tau$ Zeiten) und den hinteren (T_{22} , große $2 \cdot \tau$ Zeiten) Teil der Messkurve charakterisieren. Der vordere Teil der Kurve kann der Kettenbeweglichkeit im Polymernetzwerk zugeordnet werden und der hintere Teil der Kurve wird im Wesentlichen durch einen Zusatz von niedermolekularen Verbindungen und durch freie Kettenenden bestimmt. In Abb. 68 sind die bezogenen T_{21} - und T_{22} -Werte, in Abhängigkeit des IF-

Volumenbruchs dargestellt. Beide Relaxationszeiten zeigten eine lineare Abhängigkeit von der IF-Konzentration. Zurückzuführen ist dies auf eine erhöhte Kettenbeweglichkeit im Netzwerk (T_{21} -Werte) und einem höherem IF-Gehalt in den Mischungen (T_{22} -Werte).

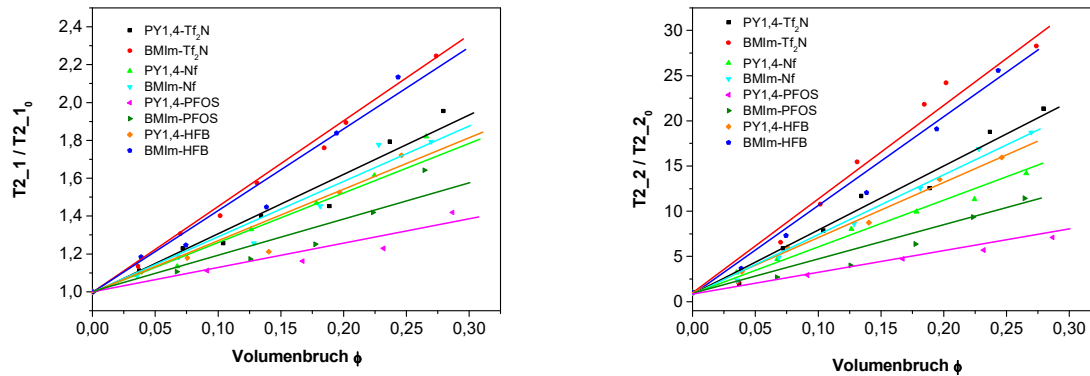


Abb. 68: Änderung der bezogenen T_{21} - und T_{22} -Relaxationszeiten, aufgetragen in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs.

Längere T_{21} -Zeiten korrelieren mit einer höheren Kettenbeweglichkeit und längere T_{22} -Zeiten mit einem höherem Weichmacheranteil. Beide Eigenschaften zeigen einen linearen Zusammenhang zur IF-Konzentration. Wie im Fall der T_g -Messungen können in Abb. 68 drei verschiedene Gruppen von IF, mit unterschiedlichem Einfluss auf die Polymerkettenbeweglichkeit, identifiziert werden.

Die erste Gruppe, bestehend aus BMIm- Tf_2N und BMIm-HFB, führt zu den längsten T_2 -Relaxationszeiten, sowohl T_{21} - als auch T_{22} -Relaxationszeiten. Bezogen auf die T_g -Messungen aus Kapitel 6.4.1 gehören die beiden IF zur dritten Gruppe. Insgesamt korreliert dieses Ergebnis mit den Ergebnissen aus den rheologischen und den DSC-Messungen. Mit diesen ionischen Flüssigkeiten wurden die höchsten T_g -Erniedrigungen und die effektivsten Viskositätsreduzierungen erzielt.

Die zweite Gruppe besteht aus den IF BMIm-Nf, PY1,4- Tf_2N , PY1,4-Nf sowie PY1,4-HFB. Dieser Gruppe sind, bis auf PY1,4-Nf, dieselben IF zugehörig wie der zweiten Gruppe aus den T_g -Bestimmungen, mit denen eine T_g -Erniedrigung $\Delta T_g / \phi$ von 8 – 10°C erzielt werden konnte. Außerdem wurde hier ein Konzentrationsbereich (Gelierungsbereich) bestimmt, in dem die T_g des FKM trotz IF-Zugabe konstant bleibt. Dieser entspricht einem IF-Volumenbruch von 0,07.

Die dritte Gruppe besteht aus den IF PY1,4- und BMIm-PFOS, mit denen die kürzesten T_2 -Relaxationszeiten gemessen wurden und die dementsprechend die geringste Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit hervorrufen. Diese beiden Substanzen gehören in den T_g -Messungen zur ersten Gruppe und führen hier zur geringsten T_g -Erniedrigung $\Delta T_g / \Delta \phi$. Mit diesen IF zeigt sich ein Konzentrationsbereich, über den die T_g mindestens konstant bleibt und teilweise sogar erhöht wird.

Allgemein wird festgestellt, dass die Verbindungen mit dem Imidazolium-Kation die längsten Relaxationszeiten mit steigendem Volumenbruch hervorrufen. Auch diese Beobachtung korreliert mit den bisherigen Ergebnissen. Die imidazoliumhaltigen IF führen zu einer stärkeren Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit als die pyrrolidiniumhaltigen IF bei gleichem Anion. Die BMIm-Kationen zeigen eine höhere Weichmacherwirksamkeit als die PY1,4-Kationen. Auch in Bezug auf die Anionen werden identische Beobachtungen gemacht wie bei den Untersuchungen zum Glasübergang und zur Rheologie. Großvolumige Anionen wie das Nf und das PFOS-Anion besitzen eine geringere Weichmacherwirksamkeit als die kleineren HFB- und Tf₂N-Anionen. Die Kettenbeweglichkeit wird mit den großvolumigen Anionen weniger stark erhöht.

Die Ergebnisse der T₂-Relaxationszeiten sind, im Vergleich zu den Messungen zur Rheologie und T_g, konsistent und zeigen, dass großvolumige Anionen, Nf und PFOS, sowie das größere Pyrrolidinium-Kation eine geringere Weichmacherwirksamkeit besitzen als die kleineren IF-Ionen. Die Erhöhung der Polymerkettenbeweglichkeit ist mit diesen Ionen geringer.

7 Elastomereigenschaften der IF – Kautschukmischungen

Im Fokus dieses Kapitels steht vor allem die Untersuchung des physikalisch-mechanischen Eigenschaftsbilds der hergestellten Elastomere. Es werden die Ergebnisse des Einflusses der IF auf das Zug-Dehnungs-Verhalten, die Härte, den Druckverformungsrest, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Medienbeständigkeit betrachtet. Hier könnte sich das in den vorherigen Kapiteln identifizierte Ionennetzwerk positiv auf die mechanischen Eigenschaften auswirken, indem das Ionennetzwerk den Systemen trotz Weichmacherzugabe zusätzliche Stabilität verleiht.

Die in dieser Arbeit verwendeten Fluorkautschuke wurden mit einem bisphenolischen und einem peroxidischen Vulkanisationssystem vernetzt. Daher war es von Bedeutung zu untersuchen ob und in welchem Ausmaß die gewählten IF auf die, für den FKM, verwendeten Vernetzungssysteme Einfluss haben. Die IF könnten, wegen ihrer spezifischen Ionenstruktur, auf beide Vernetzungsreaktionen einen Einfluss ausüben. In einer ersten Hypothese wurde angenommen, dass die Anionen die bisphenolische Vernetzung beschleunigen könnten, aufgrund der basischen Imid- und Sulfonatfunktionalitäten.

Eine weitere Hypothese war, dass die aromatischen Imidazolium-Kationen als Radikalfänger fungieren könnten und eine peroxidische Vernetzung verlangsamen. In ihrer Struktur ähneln die IF aminischen Antioxidantien, die Radikale binden, die während der Polymeralterung gebildet werden.

Daraufhin ist der Einfluss der IF auf die peroxidische Vernetzung der HNBR-Typen dargestellt. Auch hier wurde untersucht, inwieweit ionische Flüssigkeiten die peroxidische Vernetzung des HNBR verlangsamen könnten. Mit Verwendung der verschiedenen HNBR-Typen wurde sichergestellt, dass unter Zugabe von IF ein vom ACN-Gehalt abhängender Einfluss auf die Vernetzung in die Untersuchungen eingeschlossen wurde.

7.1 Beeinflussung der Vernetzungskinetik durch IF

Das Vernetzungsverhalten FKM-IF-Systeme wurde mit Hilfe der in Kapitel 4.5 beschriebenen Vulkametrie in Anlehnung an DIN 53529 gemessen. Dabei wurde eine Vernetzungsisotherme aufgezeichnet, die das zeitabhängige Drehmoment in Abhängigkeit der Messzeit angibt. Anhand der Vernetzungsisothermen soll der Einfluss der IF auf die Vernetzungsreaktion untersucht werden. In Abb. 69 ist der Einfluss der IF auf die Vernetzung beispielhaft für BMIm- und PY1,4-Tf₂N dargestellt.

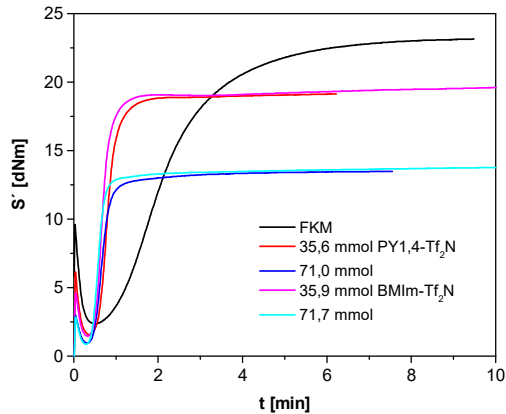


Abb. 69: Vernetzungsisothermen der FKM-IF-Mischungen im Vergleich zur FKM-Vernetzungsisotherme ohne IF (schwarze Kurve).

Für die Mischungen wurden die Verbindungen BMIm- und PY1,4-Tf₂N verwendet. Die in Abb. 69 dargestellten Vernetzungsisothermen zeigen eine signifikante Beschleunigung des Vernetzungsprozesses durch die IF im FKM. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Einfluss weitgehend unabhängig ist von der IF-Konzentration und der Ionenstruktur.

Die Inkubationszeit der Mischungen, in der sich Vorstufen der Netzstellen bzw. Langkettenverzweigungen ausbilden, wird

durch IF-Zugabe auf die Hälfte reduziert. Aus der beschleunigenden und katalytischen Wirkung der IF auf die bisphenolische Vernetzung resultiert ebenfalls eine kürzere Anvernetzung (Scorchverhalten) der Mischungen. Da die zum Reaktionsstart benötigte Aktivierungsenergie mit IF-Zugabe geringer ist als in den Mischungen ohne IF, kann die Reaktion in den FKM-IF-Systemen bei geringeren Temperaturen erfolgen, was direkt zur Folge hat, dass während der Mischungsherstellung eine ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet werden sollte, da die Mischungen ansonsten bereits während der Herstellung anvernetzen und nicht mehr in die gewünschte Form gebracht werden können.

Das maximale Drehmoment, d.h. die maximal aufgezeichnete Schubkraft zum Ende des Vernetzungsprozesses, nimmt mit steigendem IF-Gehalt ab. Auf die Interpretation des sinkenden F_{∞} -Wertes über eine geringere Vernetzungsdichte wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen, da die untersuchten Systeme, aufgrund des voneinander abweichenden IF-Gehalts, stark unterschiedlich sind. Eine vergleichende Betrachtung von F_{∞} mit Aussagen zur Vernetzungsdichte bietet sich bei Systemen mit ähnlichen Konzentrationen an. Im Fall der hier dargestellten Vernetzungsisothermen resultiert die Abnahme des maximalen Kraftwertes aus dem höheren Weichmachergehalt bzw. der niedrigeren Konzentration an Polymeren im Messvolumen.

Die Auftragung der Zeit, bei welcher 90 % des Vernetzungsumsatzes erreicht sind, in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs, verdeutlicht den Beschleunigungsvorgang (Abb. 70).

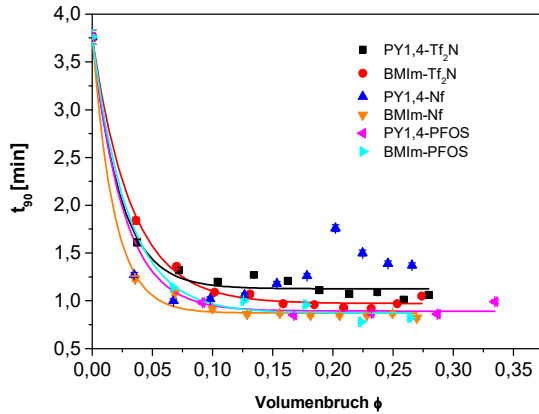


Abb. 70: Darstellung der t_{90} -Vulkanisationszeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

Durch IF-Zugabe wird die Vernetzungsreaktion ungefähr in einem Drittel der Zeit durchgeführt und zwar weitgehend unabhängig von der Ionenstruktur der IF. Der beschleunigende Effekt wird bereits bei einem IF-Volumenbruch von $\phi = 0,05$ in voller Ausprägung erreicht. Mit steigender IF-Konzentration geht der Kurvenverlauf in ein Plateaubereich über, so dass die Vernetzung im Rahmen der Messfehler konstant

bleibt. Der Einfluss der Struktur der IF auf die Vernetzung ist bei dieser Art der Vernetzung wenig ausgeprägt. Daher ist der Schluss zulässig, dass allein die Gegenwart einer kritischen Ionenkonzentration ausreicht, um die Reaktion zu beschleunigen.

Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Einflüssen auf die physikalisch-rheologischen Eigenschaften, wie die Kettenbeweglichkeit und die Viskosität der Polymerschmelze, können für die Bestimmungen zur Vernetzungsgeschwindigkeit keine strukturabhängigen Eigenschaftsänderungen durch die IF aufgezeigt werden. Es kann postuliert werden, dass der Einfluss auf die Vernetzung im Salzcharakter der IF liegt. Alle IF besitzen negativ geladene Anionen, die den Vulkanisationsprozess beeinflussen können. Aus der Literatur ist bekannt, dass die bisphenolische Vulkanisation von FKM durch basische Komponenten beschleunigt wird [1],[159],[160]. Ein elementarer Schritt bei der bisphenolischen Vulkanisation ist die Dehydrofluorierung mittels Basen und die damit verbundene Schaffung von Doppelbindungen im Polymerrückgrat. Die Dehydrofluorierung stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Reaktionsmechanismus dar. Dieser wird durch den IF Zusatz stark beschleunigt, wodurch die Inkubationszeit zum Reaktionsstart stark verkürzt wird. Ein entsprechender Reaktionsmechanismus zur Dehydrofluorierung durch IF wird in Abb. 71 postuliert.

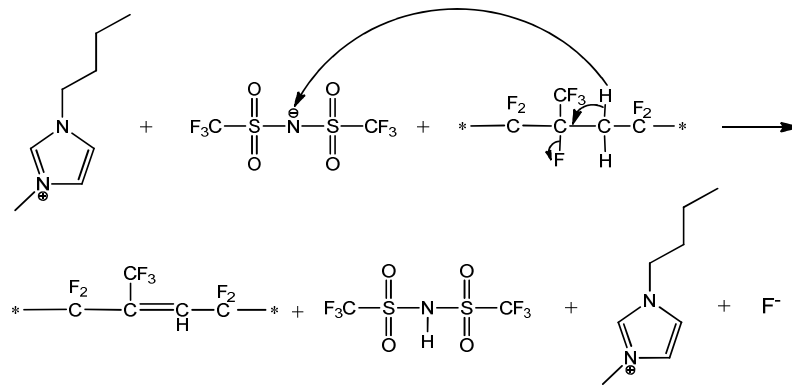


Abb. 71: Postulierter Reaktionsmechanismus zur Dehydrofluorierung durch das IF-Anion Tf_2N .

Das negativ geladene Anion der IF kann ein H-Atom von den Vinylideneinheiten der Polymerkette abstrahieren. Diese Reaktion geht einher mit der Abspaltung eines F-Atoms. Durch die Dehydrofluorierung wird eine ungesättigte Polymerkette generiert, die über Reaktion mit Bisphenol vernetzt wird. Mit IF-Zugabe wird ein zusätzlicher Dehydrofluorierungsschritt induziert, der die Vernetzungsreaktion beschleunigt.

Im Gegensatz zur bisphenolischen Vernetzung wurde bei der peroxidischen Vernetzung im FKM kein beschleunigender Effekt beobachtet, da bei der peroxidischen Vernetzung von FKM zum Reaktionsstart kein Dehydrofluorierungsschritt durch eine basische Verbindung notwendig ist. Im Gegensatz zu der bisphenolischen Vernetzung verläuft die Peroxidvernetzung des FKM mit steigender IF-Konzentration langsamer (Abb. 72) und die Zeit, bei welcher 90 % des Vernetzungsumsatzes erreicht sind, steigt von 2,5 min auf bis zu 5 min.

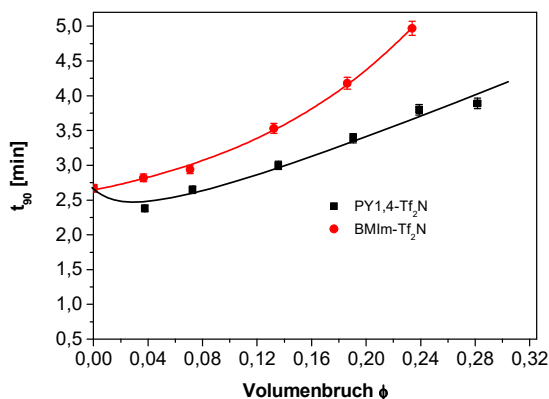


Abb. 72: Darstellung der t_{90} -Vulkanisationszeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Durch IF-Zugabe wird die peroxidische Vernetzungsreaktion verlangsamt.

Gleichzeitig wird eine Zunahme der Inkubationszeit mit steigendem IF-Gehalt beobachtet. Beides ist durch die ionische Struktur der IF begründet.

In diesem Mechanismus spielen vor allem die Kationen eine entscheidende Rolle, deren Struktur Aminverbindungen ähneln, die als Alterungsschutzmittel im Kautschuk eingesetzt werden. Im Verlauf des Alterungsprozesses werden durch Reaktion mit Luftsauerstoff Hydroperoxide gebildet, die instabile Verbindungen darstellen und leicht zu Peroxoradikalen zerfallen können. Der initiierte Radikalbildungsprozess resultiert in einem

Peroxoradikalen zerfallen können. Der initiierte Radikalbildungsprozess resultiert in einem

Kreislauf, der letztendlich in einer Kettenspaltung und Zerstörung des Netzwerks endet [161],[162]. Um das Polymerrückgrat zu schützen werden Antioxidantien eingesetzt, die die Oxidation verhindern sollen. Durch Abfangen der Radikale, unterdrücken oder verhindern sie den Oxidationsprozess. Allerdings wird die Peroxidvernetzung dadurch entscheidend beeinflusst, denn die im Verlauf der Oxidation gebildeten Peroxoradikale sind mit den Radikalen, die während der Peroxidvernetzung gebildet werden, vergleichbar [162]-[164]. Als Antioxidantien werden Phenole, Phosphite, Thioester oder Amine verwendet [162],[165]-[167].

Bezogen auf die IF bedeutet dies, dass beispielsweise das azide H-Atom in C(2)-Position am Imidazoliumring durch die Peroxidradikale abstrahiert werden könnte, die anschließend für die Vernetzungsreaktion nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Geschwindigkeit der Vernetzungsreaktion wird beim FKM vor allem durch die Peroxidradikale beeinflusst, weshalb eine Verringerung der Radikalanzahl großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Die Vernetzungsreaktion wird entsprechend verlangsamt und da mit dem aromatischen Imidazoliumring effektiver freie Radikale gebunden werden können, ist die Erhöhung der Zeit, bei der 90 % des Vernetzungsumsatzes erreicht sind, für die IF BMI_m-Tf₂N stärker ausgeprägt. Folglich können die Pyrrolidinium- und Imidazolium-Kationen den Mechanismus der Peroxidvernetzung als Radikalfänger beeinflussen und führen zu einer reduzierten Reaktionsgeschwindigkeit.

Die FKM-Probekörper zur physikalischen Charakterisierung der Materialien wurden einem 90 %igem Reaktionsumsatz entsprechend, mithilfe der Pressvulkanisation, hergestellt und anschließend bei 200 °C über 24 h getempert. Dieser Schritt dient der Homogenisierung des Vernetzungszustandes und der Entfernung von Spaltprodukten aus den Materialien. Ein homogener Vernetzungszustand spiegelt sich erfahrungsgemäß nicht in einer höheren Vernetzungsdichte wieder, sondern dient vielmehr dazu, dass im Netzwerk entstandene Spannungen durch Umlagerungsreaktionen abgebaut werden [111]. Getemperte FKM Materialien besitzen somit eine höhere mechanische Festigkeit und einen geringeren Druckverformungsrest. Die während der bisphenolischen Vernetzung entstehenden Nebenprodukte Wasser und Fluorwasserstoff werden durch den Tempervorgang aus den Mischungen entfernt, was zu höheren mechanischen Eigenschaften und Beständigkeiten führt.

Im Verlauf des Temperns wurde jedoch festgestellt, dass die FKM-Mischungen mit BMI_m- und PY1,4-HFB bei hohen Temperaturen nicht stabil sind. Es wurde eine Gasentwicklung beobachtet, die zu einer Zerstörung des vernetzten Materials durch Blasen- und Porenbildung führte. Der Effekt wird hier als Folge einer Decarboxylierung der HFB-Anionen interpretiert. Folgendes Schema soll diesen thermischen Zerfall der HFB-Anionen beschreiben (Abb. 73).

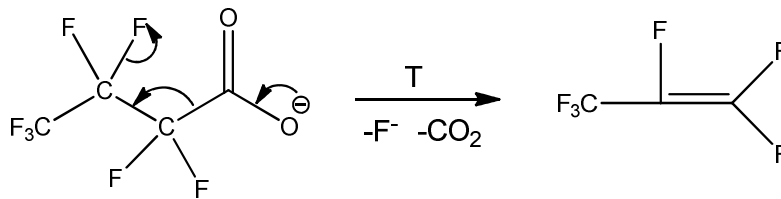


Abb. 73: Möglicher Reaktionsmechanismus der Decarboxylierung der IF BMIm- und PY1,4-HFB beim Temperprozess.

Durch die fortschreitende Vernetzung wird die Diffusion des entstandenen CO_2 behindert, so dass im noch nicht vollständig vernetzten FKM Blasen entstehen, die bei ausreichendem Gasdruck eine Zerstörung des Vulkanisats einleiten. Daher wurden die FKM-Mischungen mit den IF BMIm- und PY1,4-HFB nicht für weitere Untersuchungen der Elastomereigenschaften verwendet.

7.1.1 Vernetzungsverhalten der HNBR – IF – Systeme

Zur Beurteilung des Vernetzungsverhaltens von HNBR in Gegenwart von IF wurden ebenfalls Vernetzungsisothermen aufgezeichnet, die eine Zeitfunktion der Rückstellkraft F darstellen. Bei HNBR wurde das gleiche peroxidische Vernetzungssystem aus 2,5-bis-(tert.-butylperoxy)-2,5-dimethylhexan und TAIC verwendet, wie im Fall des FKM. Allerdings wurde das Verhältnis zwischen Peroxid und TAIC auf 3,5 : 1 gesetzt, während bei FKM ein Verhältnis von 1 : 1 verwendet wurde. Das unterschiedliche Verhältnis rührt daher, dass die Wasserstoffabstraktion im HNBR, zur Generierung des Polymerradikals durch das Peroxidradikal, aufgrund der elektronenziehenden Nitrilgruppe erschwert ist [162]. Die Abstraktion der Br- oder I-Abgangsgruppe des cure-site-Monomers im FKM, die sich aufgrund der geringen Basizität als gute Abgangsgruppe in Substitutionsreaktionen eignen, erfolgt wesentlich leichter, weshalb ein geringerer Peroxidgehalt für eine Vernetzung ausreicht.

Im Gegensatz zum FKM wurde die Vernetzung des peroxidisch vernetzten HNBR durch die Gegenwart der IF nicht beeinflusst. Auftragungen von t_{90} in Abhängigkeit der IF-Konzentration zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Werte (s. Abb. 74).

Das Verhältnis zwischen Peroxid und TAIC im HNBR von 3,5 : 1 führt dazu, dass genügend Peroxidmoleküle vorhanden sind, so dass die Vernetzung trotz Zugabe der IF ungehindert ablaufen kann. Im Vergleich zur Vernetzung von HNBR mit Peroxiden, führt der niedrigere Peroxidgehalt im FKM dazu, dass die Vernetzung empfindlicher gegenüber Zusätze ist, die als Radikalfänger fungieren können. In den hier untersuchten Systemen sind das die ionische Flüssigkeiten und ihr Zusatz führt zu einer Verlangsamung der Peroxidvernetzung im FKM, während die Reaktionsgeschwindigkeit der HNBR-Systeme nicht beeinflusst wird.

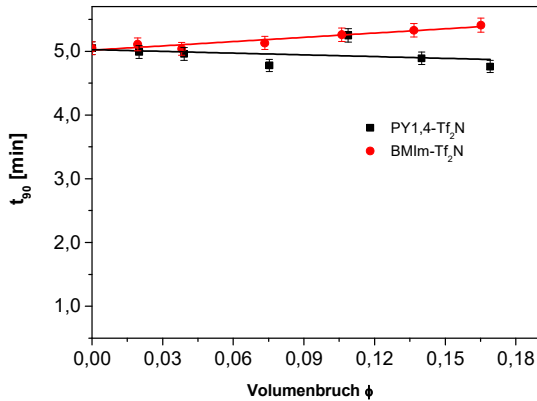


Abb. 74: Darstellung der t_{90} -Vulkanisationszeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

Der Einfluss des ACN-Gehaltes auf den zeitlichen Verlauf der Vernetzungsreaktion wurde bei den HNBR-IF-Systemen untersucht. Die Zeit, bei der 90 % Vernetzungsumsatz erreicht sind, zeigt für die HNBR-Systeme ohne IF ein vom ACN-Gehalt abhängiges Verhalten. Je höher der ACN-Gehalt, desto höher die Vernetzungszeit. Die Wasserstoffabstraktion, die zur Generierung des

Polymerradikals durch das Peroxidradikal benötigt wird, ist im HNBR erschwert, aufgrund der elektronenziehenden Nitrilgruppe [162]. Mit höherem ACN-Gehalt wird der Effekt verstärkt, was wiederum eine höhere Vernetzungszeit zur Folge hat.

Es zeigte sich, dass die Ergebnisse, bis auf den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 %, mit dem Vernetzungsverhalten des HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % vergleichbar sind. Somit wird der peroxidische Vernetzungsprozess von HNBR-Systemen durch die IF-Zugabe nur geringfügig beeinflusst (Abb. 75).

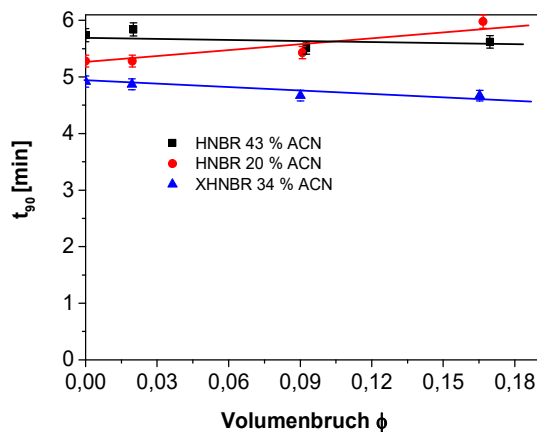


Abb. 75: Darstellung der t_{90} -Vulkanisationszeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

Das Vernetzungsverhalten des HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 % wurde, im Vergleich zu den anderen HNBR-Typen, durch die IF-Zugabe stärker beeinflusst. In Abb. 75 zeigt sich ein Anstieg der t_{90} -Vulkanisationszeit von ca. 5 min auf ca. 6 min, der der IF-Konzentration proportional ist. Das Verhältnis von Peroxid zu TAIC beträgt in allen HNBR-Systemen 3,5 : 1. Wie bereits für die FKM-Systeme beschrieben wurde, können die Ionen

der IF aus BMIm- bzw. PY1,4-Tf₂N als Radikalfänger fungieren. Inwieweit eine Verschiebung des Verhältnisses von Peroxid zu TAIC im HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 % einen stärkeren Einfluss hat als in den übrigen HNBR-Systemen, konnte bislang noch nicht eindeutig geklärt werden. Eine genauere Identifizierung bedarf weiterer Untersuchungen, was jedoch nicht im Fokus dieser Arbeit lag.

Aus den HNBR-IF-Mischungen wurden die entsprechenden Vulkanisate, bei 180 °C und entsprechend der Zeit bei der 90 % Vernetzungsumsatz erreicht sind, hergestellt und anschließend für 4 h bei 150°C getempert. Auch hier diente dieser Schritt der Homogenisierung des Vernetzungszustandes und der Entfernung von Spaltprodukten, um ein Optimum in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften sicherzustellen.

7.2 Physikalische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der durch IF ausgelösten Änderungen im physikalischen Eigenschaftsbild, wurden an den vernetzten Systemen Standardprüfungen durchgeführt, die dem Zweck dienen einerseits den Einfluss der verschiedenen Strukturen der Ionen zu beschreiben und andererseits potentielle Anwendungen der IF-Kautschuksysteme aufzuzeigen. Da je nach Einsatzgebiet elastomere Werkstoffe einer hohen (statischen oder dynamischen) Belastung ausgesetzt sind, umfassen die physikalischen Prüfungen spezifische Aspekte der Belastung und dienen der Ermittlung von praktischen Anwendungsbereichen.

An den getemperten Vulkanisaten wurden Härte-, Druckverformungsrest- (DVR) und Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Weiterhin wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Beständigkeit der Vulkanisate in Medien (z.B. MEK) bestimmt. Die Ergebnisse wurden zum Vergleich zwischen den FKM-IF- und den HNBR-IF-Elastomeren genutzt. Aus den Ergebnissen sollten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die ausgewählten IF abgeleitet und gleichermaßen eine abweichende Eigenschaftsveränderung in den FKM-IF- und den HNBR-IF-Elastomeren untersucht werden.

7.2.1 Eindruckhärte

Mit Bestimmung der Eindruckhärte (Shore A) wird der Widerstand von Elastomermaterialien gegen das Eindringen eines Indentors gemessen. Die Härte hängt von den viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers ab. Mit dieser Messmethode wurde der Weichmachereinfluss der IF im vernetzten FKM und HNBR untersucht.

In Abb. 76 ist die Shore A Härte in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch für die ungefüllten FKM-IF-Elastomere dargestellt.

Die Härte von FKM wurde mit Zugabe der IF BMI_m-Tf₂N auf ca. 42 ShA erniedrigt, ausgehend von 55 ShA für das FKM Referenzmaterial. Anhand der Ergebnisse und den Geradensteigungen kann die, über alle Strukturen geltende, Weichmacherwirkung der IF im FKM beschrieben werden. Interessant ist jedoch, dass eine effektive Härteerniedrigung erst ab einer Mindestkonzentration von 13 Vol. % IF erfolgt. Diese Beobachtung kann auf die Wechselwirkungen zwischen dem FKM und den IF-Ionen und dem weiter oben

beschriebenen „Gelierungseffekt“ durch die IF zurückgeführt werden. Das durch die IF aufgebaute Ionennetzwerk verleiht dem Gesamtnetzwerk, durch Wechselwirkungen der IF-Ionen mit den Polymerketten eine zusätzliche Stabilität, die den elastischen Verformungsanteil der Materialien bis zu einem Volumenbruch der IF von 0,10-0,15 erhöht.

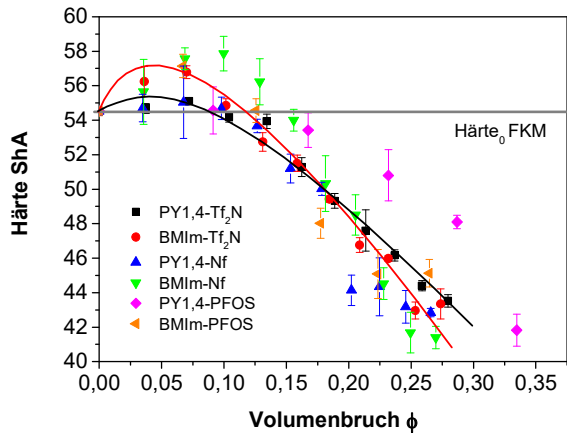


Abb. 76: Darstellung der Härte Shore A für die ungefüllten FKM-IF-Elastomere.

Weiterhin könnte der Effekt bei bisphenolisch vernetztem FKM auch aus einer höheren Vernetzungsdichte resultieren. Die damit verbundene höhere Elastizität ist an den konstanten bzw. erhöhten Härtewerten im Bereich geringer IF-Konzentrationen abzulesen. Ab einem kritischen IF-Gehalt von 13 Vol. % überwiegt die Weichmachereffizienz und die Härte nimmt linear in Abhängigkeit vom IF-

Volumenbruch ab.

Die ermittelte Härteerniedrigung korreliert mit der Weichmachereffizienz der IF, die im Verlauf der T_g -Messungen und bei der Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften gefunden wurde (s. Kap. 6.2, 6.3 und 6.4). Die Weichmachereffizienz kann anhand der Steigungen im linearen Bereich (Abb. 76) abgeschätzt werden. Bei gleichem Anion (Tf_2N) wird die Härte der Materialien durch das Imidazolium-Kation ($\Delta ShA/\Delta \phi = -66 \pm 2,1$) stärker erniedrigt, als durch das Pyrrolidinium-Kation ($\Delta ShA/\Delta \phi = -56 \pm 3,8$). Die höhere Weichmachereffizienz des Imidazolium-Kations resultiert aus der geringeren Größe des Kations und den stärkeren Wechselwirkungen zur Polymerkette. Bei gleichem Kation gilt, dass die kleinen Anionen die höhere Effektivität besitzen, als im Vergleich zu den größeren Anionen. Verdeutlicht wird dies anhand der Steigungen für die IF mit dem Pyrrolidinium-Kation und dem kleinen Tf_2N - bzw. großvolumigen PFOS-Anion. Für die IF PY1,4- Tf_2N wurde eine Steigung $\Delta ShA / \Delta \phi$ von -56 ermittelt, während die Steigung im Fall der IF PY1,4-PFOS lediglich -45 ± 11 beträgt. Beide Zusammenhänge sind bereits in Kapitel 6.2 - 6.5 detailliert vorgestellt worden.

Die Härte der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere wird mit IF-Zugabe ähnlich stark erniedrigt wie die Härte der bisphenolisch vernetzten FKM-Systeme. In beiden Fällen wurde die Härte von ca. 55 ShA auf ca. 40 ShA erniedrigt. Allerdings ist die weichmachende Wirkung der IF unabhängig von der IF-Struktur. In Abb. 77 sind die Härtewerte der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Systeme in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs dargestellt.

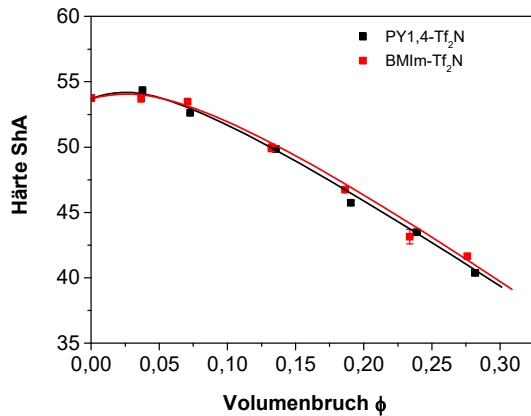


Abb. 77: Darstellung der Härte Shore A für die peroxidisch vernetzten, ungefüllten FKM-IF-Elastomere.

Terpolymer identisch ist mit der Härteerniedrigung, die mit der IF PY1,4-Tf₂N im Copolymer erzielt wurde. Der geringere Fluorgehalt des Copolymers, gegeben durch einen höheren VDF-Gehalt und einer höheren Polarität im Polymer, scheint Wechselwirkungen zwischen der IF BMIm-Tf₂N und dem Copolymer zu begünstigen. Diese Wechselwirkungen sind in Kapitel 6.4 bereits im Detail vorgestellt worden.

Wie bei den bisphenolischen Systemen wurde im Bereich geringer Konzentrationen, bis zu einem IF-Volumenbruch von 0,07, ein Plateaubereich festgestellt. Während sich der Plateaubereich im Fall der bisphenolischen Systeme bis zu einem IF-Volumenbruch von 0,13 zeigt, ist dieser bei den peroxidischen Systemen lediglich bis zu einem Volumenbruch von 0,07 sichtbar. In Kapitel 6.4 wurde gezeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen FKM und IF-Anionen, insbesondere zwischen den VDF-Einheiten der Polymerkette und den Tf₂N-Anionen auftreten, die den bereits beschriebenen „Gelierungseffekt“ hervorrufen könnten. Da im Terpolymer ein geringerer VDF-Gehalt vorliegt, sind weniger Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen VDF und Tf₂N-Anionen vorhanden. Der Gelierungseffekt im Terpolymer ist schwächer, was zu einem kleineren Härteplateau im Bereich geringer IF-Konzentrationen führt.

7.2.1.1 Härte der HNBR – IF – Systeme

Mithilfe der Härtemessung wurde auch an den HNBR-IF-Systemen die effektive Weichmacherwirkung nach Vulkanisation ermittelt und die Werte mit den FKM Materialien verglichen. In Abb. 78 ist die Shore A Härte in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch dargestellt. Mit der Geradensteigung $\Delta\text{ShA} / \Delta\phi$ kann die Weichmacherwirksamkeit der IF in den Elastomeren abgeschätzt werden, wo eine höhere Steigung einer höheren Weichmacherwirksamkeit entspricht.

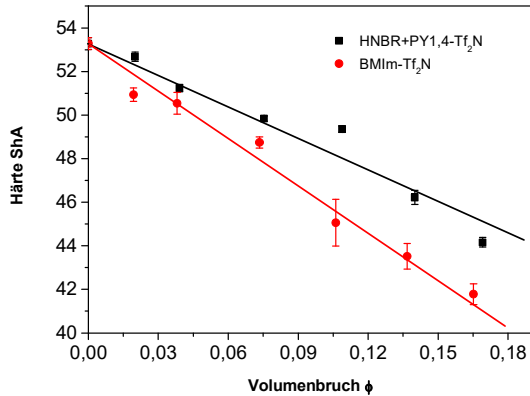


Abb. 78: Darstellung der Härte Shore A für die HNBR-IF-Elastomere. Die Härte fällt linear in Abhängigkeit der IF-Konzentration.

Die Härte wurde nach IF-Zugabe auf bis zu 40 ShA erniedrigt, ausgehend von 53 ShA für das Referenzmaterial ohne IF. Zudem zeigt die Härte eine direkte Proportionalität zum IF-Gehalt und sinkt linear mit steigender IF-Konzentration. Mithilfe der Geradensteigungen wurde die Weichmacherwirkung der IF im HNBR nach Vulkanisation abgeschätzt.

Die IF mit dem Imidazolium-Kation ($\Delta\text{ShA} / \Delta\phi = -67 \pm 5,7$) zeigt eine höhere Weichmachereffektivität als die

IF mit dem Pyrrolidinium-Kation ($\Delta\text{ShA} / \Delta\phi = -56 \pm 8,8$).

Die höhere Polarität des Imidazolium-Kations führt zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen IF und polarem HNBR. Dadurch besitzt die IF BMIm-Tf₂N eine höhere Löslichkeit als die IF PY1,4-Tf₂N. Mit besserer Löslichkeit der IF im Polymer nehmen gleichzeitig die Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander ab, die ein Maß für die Steifigkeit des Polymernetzwerks sind. Der elastische Verformungsanteil wird durch die Verbindung BMIm-Tf₂N stärker reduziert als durch die Verbindung PY1,4-Tf₂N. Folglich ist die Weichmacherwirksamkeit der IF mit dem Imidazolium-Kation größer. Zudem zeigt sich eine höhere Weichmacherwirksamkeit des Imidazolium-Kations, aufgrund des in Kapitel 6.4 gezeigten Größenunterschieds zum größeren Pyrrolidinium – Kation.

Ein Vergleich der HNBR- mit den FKM-Systemen zeigt, dass sich die Weichmacherwirksamkeit der IF auf die Härteänderung in beiden Polymer sehr ähnlich auswirkt, wie anhand eines Vergleichs der Geradensteigungen gezeigt werden kann. Für die untersuchten Systeme wurden fast gleiche Werte ermittelt (Tab. 10). Dieses Ergebnis unterstreicht den von der Polymermatrix unabhängigen Einfluss der IF auf die Weichmachung bzw. die Härte und Steifigkeit der Elastomeren.

Tab. 10: Zusammenfassung der Geradensteigungen aus den Härtemessungen der HNBR-IF- und der FKM-IF-Elastomere.

	BMIm-Tf ₂ N	PY1,4-Tf ₂ N
FKM	$-66 \pm 3,8$	$-56 \pm 2,1$
HNBR	$-67 \pm 5,7$	$-56 \pm 8,8$

7.2.2 Druckverformungsrest

Durch den Druckverformungsrest (DVR) wird der Vulkanisationszustand und die Stabilität der Vernetzungsstellen bei Langzeitbelastung, wie auch der Anteil irreversibler viskoelastischer Fließprozesse von Elastomeren, über einen empirischen Summenwert beurteilt. In diesen Untersuchungen soll der Einfluss der IF und deren Wirkung auf die Stabilität des Netzwerks untersucht werden. Erfahrungsgemäß führt der Weichmacherzusatz zu einer Erhöhung des DVR. Diese Regel wurde in vielen Untersuchungen für Mineralöle und synthetische Weichmacher bestätigt. Die vergleichende Betrachtung der verschiedenen IF, dient der Identifizierung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, bezogen auf den DVR bestimmende Größen.

Sowohl für die peroxidisch, als auch die bisphenolisch vernetzten FKM-IF-Elastomere, wurde der DVR in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch ermittelt. (Abb. 79 und 80).

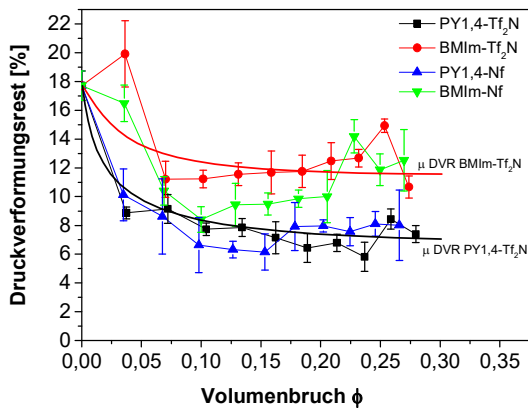


Abb. 79: Druckverformungsrest der bisphenolisch vernetzten FKM-IF-Elastomere.

Der Druckverformungsrest der bisphenolisch vernetzten FKM-IF-Elastomere wurde von den anfänglich 18 % für das Referenzmaterial durch den Einsatz von IF deutlich abgesenkt. Die durchgezogenen Linien in Abb. 79 kennzeichnen den gemittelten DVR-Wert, der nach Zugabe der IF BMIm-Tf₂N (rot) und PY1,4-Tf₂N (schwarz) bestimmt wurde. Auch in dieser Messung ist der Einfluss der IF auf das Vernetzungssystem wiederzufinden. Da

der Druckverformungsrest die viskoelastischen Eigenschaften von Materialien beschreibt, führt ein höherer elastischer Verformungsanteil zu einem niedrigeren DVR und ein höherer viskoser Verformungsanteil zu einem höheren DVR. Auffallend ist der Unterschied in den oberhalb von 10 Vol. % erreichten Grenzwerten, die offensichtlich von der Art der Kationen abhängen. In Bezug auf einen niedrigen DVR erweisen sich Pyrrolidinium-Kationen als besonders geeignet. Unabhängig von den gewählten Anionen (Tf₂N oder Nf) wird der DVR signifikant auf ca. 8 % abgesenkt. Damit ist für bisphenolisch vernetzte FKM-Materialien, über die beschriebene Weichmacherwirkung hinaus, erstmalig eine technologisch sehr wichtige Verbesserung der Stabilität der Werkstoffe unter statischer Dauerbelastung erreicht worden.

Wie bereits in den vorherigen Ergebnissen angedeutet wurde, scheinen die IF im Zusammenspiel mit dem bisphenolischen Vernetzungssystem eine höhere Vernetzungsdichte zu induzieren, was durch die geringeren DVR-Werte bestätigt wird. Die

Messergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen zum Vulkanisationsverhalten sowie mit den Ergebnissen aus den Härtemessungen, die ebenfalls auf ein erhöhtes elastisches Materialverhalten der FKM-IF-Systeme nach Vernetzung mit Bisphenol hindeuten.

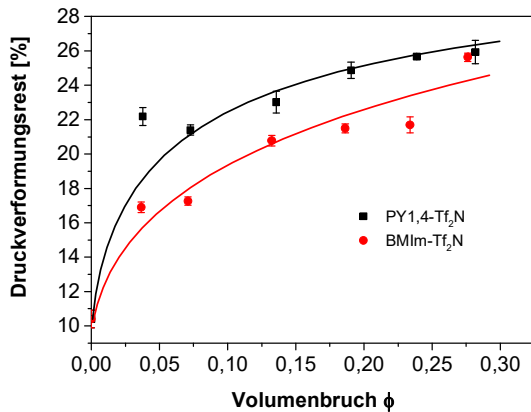


Abb. 80: Druckverformungsrest der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere.

Im Fall der peroxidisch vernetzten FKM-Materialien zeigen die IF den für Weichmacher typischen Einfluss auf den DVR, nämlich eine Erhöhung der irreversiblen Verformung, die mit steigendem Weichmachergehalt einem Grenzwert zustrebt (s. Abb. 80). Diese Zunahme des DVR kann durch eine Erhöhung der Vernetzungsdichte kompensiert werden. Mit einer solchen Maßnahme wird jedoch auch die o.a. Abnahme der T_g etwas eingeschränkt.

Durch den DVR bestätigt sich die in den bisherigen Ergebnissen festgestellte Wirkung der IF auf das jeweilige Vernetzungssystem und das dadurch veränderte Materialverhalten.

7.2.2.1 Druckverformungsrest der HNBR – IF – Systeme

Unter der Voraussetzung eines ähnlichen Vernetzungsmechanismus, sollte bei HNBR Netzwerken der Einfluss der IF auf den Druckverformungsrest eine ähnliche Wirkung zeigen. Die durchgeführten Untersuchungen bestätigen, dass, ähnlich wie bei den peroxidisch vernetzten FKM-Materialien, der DVR der HNBR-IF-Elastomeren mit steigender IF-Konzentration zunimmt, da die Vernetzung des HNBR durch IF-Zugabe nicht beeinflusst wird. Die absolute Zunahme des DVR wird für die HNBR-Elastomere als Funktion der IF-Konzentration in Abb. 81 dargestellt.

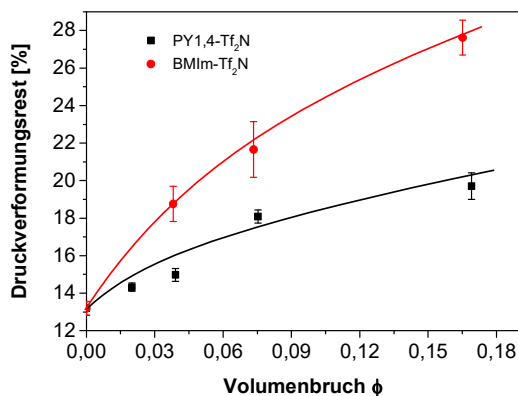


Abb. 81: Einfluss der IF auf den DVR von PY1,4-Tf₂N. Da mit Zugabe der IF BMIm-HNBR-Vulkanisaten.

In den HNBR-Vulkanisaten führen die IF zu einer für Weichmacher typischen Erhöhung des DVR. Der viskose Materialverformungsanteil wird mit der Konzentration der IF erhöht, was einen höheren DVR zur Folge hat.

Aufgrund der höheren Weichmacherwirksamkeit der IF BMIm-Tf₂N, nimmt der DVR stärker zu als bei Zugabe von PY1,4-Tf₂N.

Tf₂N das freie Volumen stärker erhöht wird als mit der IF PY1,4-Tf₂N und diese IF eine höhere Weichmacherwirksamkeit besitzt, wurde auch in den DVR-Messungen eine stärkere Eigenschaftsveränderung nach Zugabe der IF mit dem Imidazolium-Kation festgestellt. Das Imidazolium-Kation zeigte in allen vorherigen Messungen eine höhere Weichmacherwirksamkeit als das Pyrrolidinium-Kation, so dass die Ergebnisse zum DVR die bisherigen Ergebnisse unterstützen.

In Abb. 82 ist der bezogene DVR bei einem IF-Volumenbruch von 0,07 für die peroxidisch vernetzten FKM-IF- und die peroxidisch vernetzten HNBR-IF-Materialien dargestellt.

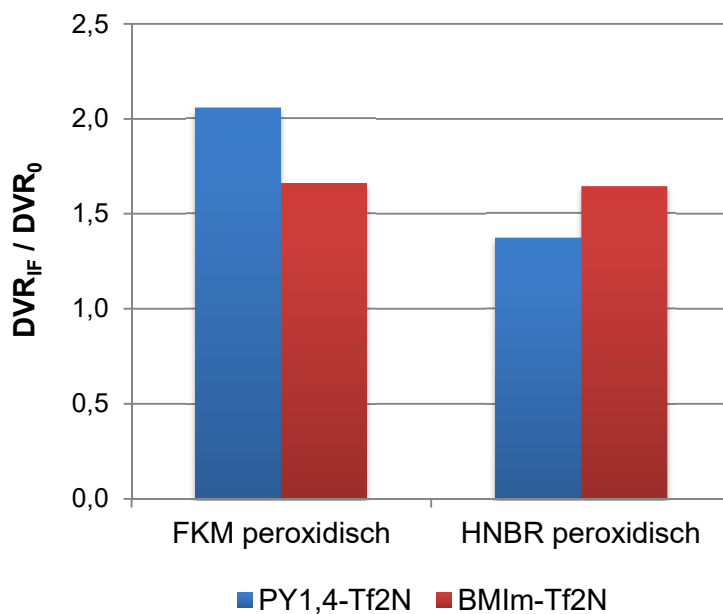


Abb. 82: Bezogene DVR-Werte, bei einem IF-Volumenbruch von 0,07, der peroxidisch vernetzten FKM-IF- und HNBR-IF-Systeme.

Die Darstellung zeigt, dass die IF PY1,4-Tf₂N eine höhere Weichmacherwirkung im FKM besitzt, da der DVR stärker erhöht wird als mit der IF BMIm-Tf₂N. Im HNBR stellt sich die Weichmacherwirksamkeit der IF genau umgekehrt dar, die IF BMIm-Tf₂N zeigt eine höhere Weichmacherwirkung als die IF PY1,4-Tf₂N. Die bezogene DVR Erhöhung nach Zugabe der IF BMIm-Tf₂N ist sowohl im FKM als auch im HNBR gleich und liegt bei ca. 1,7.

Diese Beobachtung deckt sich mit den Ergebnissen zur Härte, wo ebenfalls festgestellt wurde, dass die Weichmacherwirkung der IF BMIm-Tf₂N polymerunabhängig ist. Unterschiedlich stellt sich die Weichmacherwirkung der IF PY1,4-Tf₂N in den Polymeren dar. Allerdings könnte es sich hierbei auch um einen Messfehler handeln, denn in den bisher gesammelten Ergebnissen zeichnet sich eine polymerunabhängige Weichmacherwirkung der IF ab. Aufklärung würde eine erneute Messung des DVR der betrachteten Systeme bringen.

Da der DVR die Rückfederung eines Materials in den nicht deformierten Ausgangszustand beschreibt, hängt diese Kenngröße von den elastischen und viskosen Materialeigenschaften ab. Mit IF-Zugabe wird das freie Volumen in den Mischungen erhöht. Dieser Effekt führt zu einer Vergrößerung der Verhakungsabstände der Ketten, wodurch wiederum die Verhakungsdichte der Polymerschmelze abnimmt und die translatorische Verschiebung der Knäuelschwerpunkte der Ketten erleichtert wird. Zudem wird mit Weichmacherzugabe das

Polymer durch die IF verdünnt und es stehen weniger Polymerketten pro Volumeneinheit für eine Vernetzung zur Verfügung. Daher bestehen in den weichgemachten Polymernetzwerken mehr Möglichkeiten für molekulare Gleitprozesse. Aus den erreichten Deformationszuständen relaxieren die Systeme nun langsam und unvollständig in den Ausgangszustand, was in der Summe zu einer geringeren Beständigkeit gegen langanhaltende äußere Deformationen führt.

7.2.3 Spannungs – Dehnungs – Beurteilung

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung von Elastomeren ist das Zug-Dehnungs-Verhalten. Im Zugversuch werden für die Anwendung wichtige Eigenschaften wie Elastizitätsmodul, Spannungswerte und Festigkeit bzw. Reißdehnung direkt zugänglich. Diese Eigenschaften reagieren empfindlich auf Änderungen der Vernetzungsdichte, die Zugabe niedermolekularer Verbindungen oder verstärkender Füllstoffe. In weichgemachten Elastomeren werden, unabhängig ob sie mit Schwefel oder Peroxid vernetzt sind, mit dem Weichmachergehalt abnehmende Elastizitätsmodule (Young-Modul), Spannungswerte sowie Reißfestigkeiten bzw. ansteigende Bruchdehnungen beobachtet [83]. Der Young-Modul stellt, wie andere Module auch, eine materialspezifische Konstante dar und beschreibt das Materialverhalten bei kleinen Dehnungen. In ungefüllten Proben kann mithilfe des Young-Moduls im Bereich kleiner Dehnungen auf die Vernetzungsdichte bzw. Stärke des Polymernetzwerks zurückgeschlossen werden. Diese Eigenschaftsänderungen gehen überwiegend auf spezifische Änderungen der Verhakungsdichte der Ketten oder / und eines Einflusses auf die chemische Vernetzungsdichte des Polymeren zurück.

7.2.3.1 Bisphenolisch vernetztes FKM – Copolymer

Die neuen FKM-IF-Elastomere wurden im Zugversuch unter Normbedingungen geprüft. Es wurde versucht eine Beziehung zwischen den Kriterien des Zug-Dehnungs-Verhaltens und der Ionenstruktur festzustellen.

Am Beispiel der Zug-Dehnungskurven der mit Bisphenol vernetzten FKM-Elastomere, die mit steigendem BMIm-Tf₂N-Gehalt hergestellt wurden, sollen die wesentlichen Änderung erläutert werden (Abb. 83).

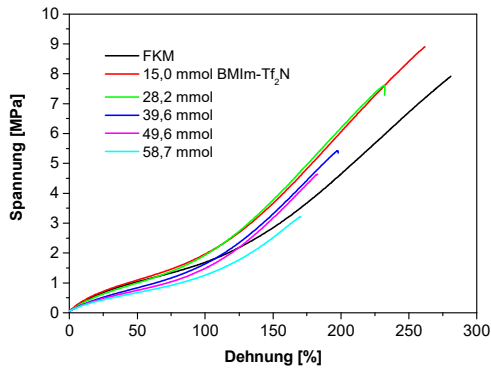


Abb. 83: Zug-Dehnungskurven der mit Bisphenol vernetzten FKM-BMI-Tf₂N-Elastomere.

Die Zugabe geringer IF-Konzentrationen (bis zu 13 Vol. % = 28 mmol) führt, im Vergleich zur Referenz ohne IF, zu einer Erhöhung des Elastizitätsmoduls, einer messbaren Steigerung der Spannungswerte im Bereich kleiner Dehnungen. Der Young-Modul liegt bei einer IF-Konzentration von 7 Vol. % bzw. 15 mmol mit 1,16 MPa oberhalb und bei einer IF-Konzentration von 13 Vol. % bzw. 28 mmol mit 1,02 MPa auf einem vergleichbaren Wertenniveau wie der Modul

des FKM-Elastomers ohne IF mit 1,04 MPa. Als Erklärung für diese Eigenschaftssteigerung kann die Erhöhung der Vernetzungsdichte angeführt werden, wobei auch der beschriebene „Gelierungseffekt“ zu einer Verstärkung des Polymernetzwerks beiträgt. Der Konzentrationsbereich bis 13 Vol. % IF entspricht dem bereits zuvor beobachteten Gelierungsbereich. Das Ionennetzwerk verleiht den FKM-IF-Elastomeren eine zusätzliche physikalische Stabilität und führt dadurch zu einem Material mit höherem Elastizitätsmodul. Zudem könnten die mit zunehmender IF-Konzentration ansteigenden Spannungswerte bei mittleren Dehnungen (100 %-150 %) auch über eine erhöhte Vernetzungsdichte erklärt werden, die im Zusammenhang mit den Vernetzungsisothermen diskutiert wurde (s. Kap. 7.1). Die Vernetzungsisothermen zeigen die beschleunigende Wirkung der IF auf das bisphenolische Vernetzungssystem. Es ist davon auszugehen, dass nicht nur die Kinetik der Vernetzung beeinflusst wird, sondern auch die Vernetzungsdichte. Eine höhere Vernetzungsdichte könnte in weiterführenden Untersuchungen z.B. anhand von Quellungsmessungen bestimmt werden. Bei der höchsten IF-Konzentration von 27 Vol. % (59 mmol) liegt bei einer Dehnung von 125 % schließlich nur noch ein Spannungswert von 1,8 MPa vor, der damit deutlich unterhalb des Spannungswertes des FKM ohne IF mit 2,2 MPa liegt.

Auch die mit der IF-Konzentration stetig abnehmende Reißdehnung könnte durch den Einfluss der IF auf die bisphenolische Vernetzung hervorgerufen werden. Eine höhere Vernetzungsdichte geht mit einem erhöhten elastischen Verformungsanteil einher und würde in Elastomeren zu höheren Modulwerten, bei sinkender Reißdehnung führen. Diese beiden Beobachtungen stimmen wiederum mit den DVR Ergebnissen überein. Vor allem der niedrigere DVR der FKM-IF-Elastomere, im Vergleich zum FKM-Elastomer ohne IF, deutet auf eine höhere Vernetzungsdichte hin.

Die niedrigere Reißfestigkeit bei hohen IF-Konzentrationen, kann über einen eindeutigen Verdünnungseffekt, geringere Netzknotenkonzentration durch einen hohen Volumenanteil IF, erklärt werden. Daher besitzt das Polymernetzwerk bei diesen Proben eine geringere Reißfestigkeit.

Die Darstellung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit des Volumenbruchs der IF, verdeutlicht den Einfluss der IF (Abb. 84).

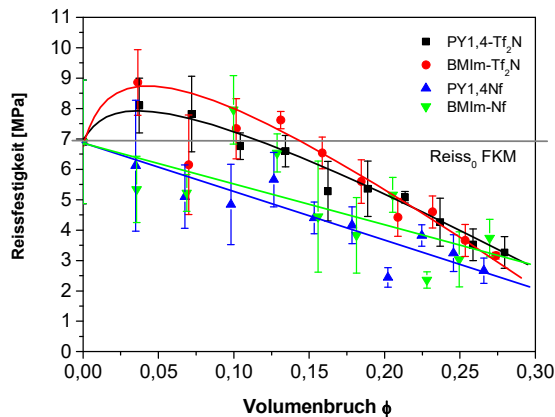


Abb. 84: Darstellung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die graue Linie kennzeichnet die Reißfestigkeit des FKM ohne IF.

Die IF mit den in FKM gut löslichen Tf₂N-Anionen bewirken eine Zunahme der Reißfestigkeit bis zu Konzentrationen von 10-15 Vol. %. Diese verstärkende Wirkung der Anionen kann wiederum dem „Gelierungseffekt“ der IF im FKM zugeschrieben werden. Bei Nf-Anionen ist der Effekt allerdings nicht zu beobachten. Ionische Flüssigkeiten mit dem Nf-Anion zeigen über den gesamten Konzentrationsbereich einen linearen Abfall der Reißfestigkeit. Dieses entspricht dem üblichen

Verhalten von Weichmachern in Polymermaterialien, wie er in der Literatur beschrieben wird [83].

Auch der Zusatz der IF mit dem Nf-Anion führt zu einer beschleunigten Vulkanisation mit Bisphenol bzw. zeigten die T_g-Messungen (s. Kap. 6.4) einen „Gelierungseffekt“ dieser Anionen in der Polymerschmelze. Allerdings besitzen die Tf₂N-Anionen eine höhere Polarität als die Nf-Anionen worüber der unterschiedliche Kurvenverlauf in Abb. 84 erklärt werden könnte. Die Wechselwirkungskräfte zwischen dem FKM und den Tf₂N-Anionen sind stärker, was zu einem stärkeren „Gelierungseffekt“ führt. Der stärkere „Gelierungseffekt“ mit den Tf₂N-Anionen könnte dazu führen, dass der Effekt mit diesen Anionen nach der Vernetzung noch zu beobachten ist, während er bei den Nf-Anionen lediglich in der Schmelze zu beobachten ist. Der „Gelierungseffekt“ resultiert, bis zu einer IF-Konzentration von 10-15 Vol. %, in konstanten bzw. höheren Reißfestigkeitswerten bei abnehmender Reißdehnung. Höhere IF-Konzentrationen führen zu einer Sättigung der Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen FKM und Tf₂N-Anion, so dass die Weichmacherwirkung der IF dominiert und die Reißfestigkeit mit steigender IF-Konzentration linear abnimmt.

Ebenfalls ist in der Literatur ein von der Polarität des Weichmachers abhängender Einfluss auf die Reißfestigkeit eines polaren Polymers zu finden [83]. In den Untersuchungen wurde Polyvinylchlorid (PVC) verwendet und die Zugabe von 10 Gew. % Weichmacher mit höherer Polarität führte zu einer marginalen Erniedrigung der Reißfestigkeit. Im Gegensatz dazu induzierte ein unpolarer Weichmacher eine um den Faktor 2 stärker abnehmende Reißfestigkeit. Zurückzuführen war dies auf die stärkeren Wechselwirkungen zwischen PVC und dem polaren Weichmacher [83]. Gleichzeitig führten diese Wechselwirkungen zu einer Versteifung des Materials, hervorgerufen durch eine physikalische Beeinflussung des Polymernetzwerks. Dies resultierte in einer Abnahme der Reißdehnung [83].

7.2.3.2 Peroxidisch vernetzter FKM

Das Zug-Dehnungs-Verhalten von peroxidisch vernetzten FKM-Materialien unterscheidet sich unwesentlich vom mechanischen Materialverhalten der bisphenolisch vernetzten FKM-Elastomere. Beide Elastomere besitzen im ungefüllten Zustand eine Reißfestigkeit von 6-7 MPa und eine Reißdehnung von 250-300 %. Die Zug-Dehnungskurven der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere mit Zugabe der ionischen Flüssigkeit BMIm-Tf₂N sind in Abb. 85 dargestellt.

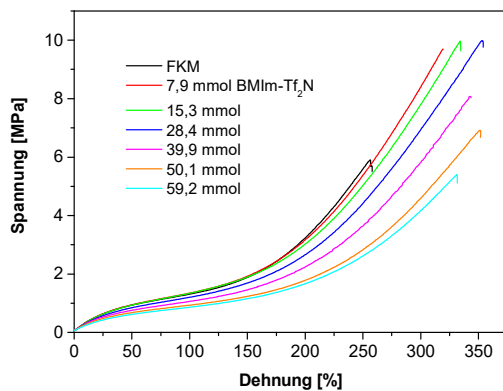


Abb. 85: Zug-Dehnungskurven der ungefüllten, peroxidisch vernetzten FKM-BMIm-Tf₂N-Elastomere.

Der Elastizitätsmodul nimmt bis zu einer IF-Konzentration von 15 mmol (7 Vol. %) nicht ab und bleibt konstant auf einem Wert von 0,94 MPa. Dies kann über den „Gelierungseffekt“ der IF im peroxidisch vernetzten FKM-Terpolymer erklärt werden, welcher dem Polymernetzwerk zusätzliche Stabilität verleiht. Allerdings ist die Gelierungsgrenze mit 7 Vol. % kleiner als im Copolymer mit 13 Vol. %. Diese Beobachtungen stimmen mit denen bei den Härtebestimmungen gemachten überein (7.2.1). Mit weiter steigender IF-Konzentration werden die Spannungswerte im Bereich kleiner Dehnungen geringer, was einem typischen Weichmacherverhalten entspricht. Mit steigendem Weichmachergehalt wird Polymermaterial, welches effektiv für eine Vernetzung zur Verfügung steht, durch die niedermolekularen IF ausgetauscht. Die Anzahl der Vernetzungsstellen im Messvolumen werden verringert und das viskose Verformungsverhalten wird durch die Zugabe der niedermolekularen Weichmacherverbindung erhöht. Dementsprechend zeigt das Material ein geringeres

elastisches Verformungsverhalten und dies resultiert in geringeren Spannungswerten bei gleicher Dehnung.

Auch sind die Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen bis zu einem IF-Gehalt von 15 mmol (7 Vol. %) konstant bzw. leicht höher als die Spannungswerte der Referenz ohne IF. Diese Beobachtung kann ebenfalls mithilfe des „Gelierungseffektes“ erklärt werden und dem weiter oben beschriebenen Einfluss auf das Polymernetzwerk.

Die Reißdehnung steigt mit zunehmender IF-Konzentration an, so dass die IF eine zu herkömmlichen Weichmachern vergleichbare Wirkung im peroxidisch vernetzten FKM besitzen. Gleichzeitig steigt die Reißfestigkeit im Bereich kleiner IF-Konzentrationen zunächst um einen Faktor 2, bevor die Werte ab einer IF-Konzentration von 40 mmol mit steigender Konzentration stetig abnehmen.

Die Darstellung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs zeigt, dass auch im peroxidisch vernetzten FKM die Reißfestigkeit als Funktion des Volumenbruchs einen Maximalwert durchläuft, der wesentlich von der Art des Kations geprägt zu sein scheint (Abb. 86).

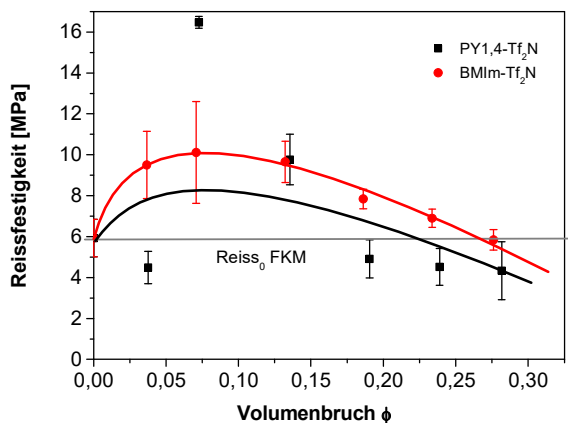


Abb. 86: Darstellung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die graue Linie kennzeichnet die Reißfestigkeit des FKM ohne IF.

unterschiede dem Kation zugeordnet werden können. Für den Wechselwirkungsmechanismus spricht, dass das Imidazolium-Kation eine höhere Polarität und einen geringeren Durchmesser als das Pyrrolidinium-Kation besitzt. Beide Eigenschaften erhöhen, im Vergleich zum Pyrrolidinium-Kation, die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte zwischen FKM und dem Imidazolium-Kation, mit dem ein stärkeres Ionennetzwerk aufgebaut wird, was einem starken „Gelierungseffekt“ entspricht, der in der Summe den mechanischen Effekt verursacht.

Darüber hinaus scheint ein Zusammenhang zwischen dem Einfluss der IF auf das Vernetzungsverhalten und dem resultierenden Zug-Dehnungs-Verhalten zu existieren. Beide

Die oberhalb der Referenz liegende Reißfestigkeit kann nicht durch einen Weichmachereffekt erklärt werden. Es handelt sich hier um einen verstärkenden „Gelierungseffekt“, der über einen breiten Konzentrationsbereich ausgedehnt ist. Der Effekt kann den Wechselwirkungen zwischen den Ionen der IF und den polaren C–F-Bindungen zugeordnet werden. Die untersuchten IF enthalten das gleiche Anion, so dass quantitative Eigenschafts-

Ringsysteme wirken aufgrund der aminischen Funktionalität als Radikalfänger. Allerdings ist das Imidazolium-Kation, aufgrund des aromatischen Ringsystems, ein effektiverer Radikalfänger, so dass das Verhältnis von Coagens zu Peroxid durch das Imidazolium-Kation stärker verändert wird. Die Vernetzung von FKM mit einem System aus Peroxid und TAIC erfolgt über das Coagens, während das Peroxid als Beschleuniger wirkt. Sind Radikalfänger im System vorhanden, wird das Verhältnis zum Coagens verschoben. Als Folge wird eine verlangsamte Vernetzung mit höherer Vernetzungsdichte gemessen. Dies könnte die ansteigenden Reißfestigkeiten nach IF-Zugabe in Abbildung 86 erklären.

7.2.3.3 Zug – Dehnungs – Verhalten der HNBR – IF – Elastomere

Die mechanischen Eigenschaften der HNBR-IF-Elastomere wurden über das Spannungs-Dehnungs-Verhalten untersucht, um über einen Vergleich Gemeinsamkeiten bzw. Abweichungen zu den FKM-Materialien aufzuzeigen. Auf Grundlage der Messergebnisse für die FKM-IF-Elastomere sollte analysiert werden, ob für die HNBR basierten Systeme ebenfalls eine Abhängigkeit zwischen Zug-Dehnungs-Verhalten und Ionenstruktur besteht.

In Abb. 87 sind die Zug-Dehnungskurven der ungefüllten Systeme mit steigendem Gehalt der IF PY1,4-Tf₂N dargestellt.

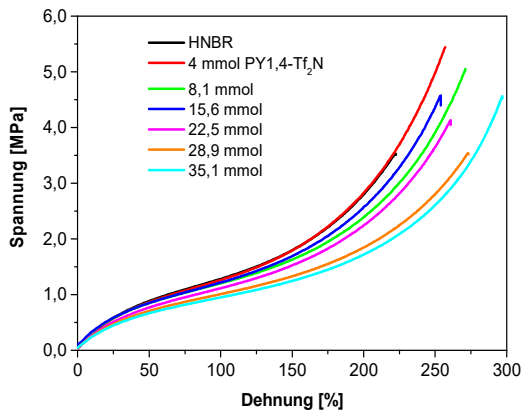


Abb. 87: Zug-Dehnungskurven der peroxidisch vernetzten HNBR-PY1,4-Tf₂N-Elastomere.

Die Werte des Elastizitätsmoduls liegen über den gesamten Konzentrationsbereich unterhalb der Modulwerte der Referenz ohne IF. Dadurch zeigt sich die Weichmacherwirksamkeit der IF im HNBR. Im Gegensatz zu den FKM-Materialien wurde in den bisherigen Ergebnissen für die HNBR-IF-Systeme kein messbarer „Gelierungseffekt“ angedeutet. Diese Beobachtung wird durch die Werte des Elastizitätsmoduls gestützt. Die Modulwerte nehmen mit der

IF-Konzentration ab und zeigen keine Stabilisierung des Polymernetzwerks wie bei den FKM-Materialien. Auch liegen die Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen über den gesamten Konzentrationsbereich unterhalb der Spannungswerte des Referenzmaterials. Hierdurch werden die gerade angeführten Erläuterungen bekräftigt und zeigen, dass die IF in den HNBR-Materialien zu keinem sichtbaren und messbaren „Gelierungseffekt“ führen. Mit Abb. 88 wird die Beobachtung noch einmal verdeutlicht, indem der bezogene Spannungswert bei einer Dehnung von 150 % dargestellt wird.

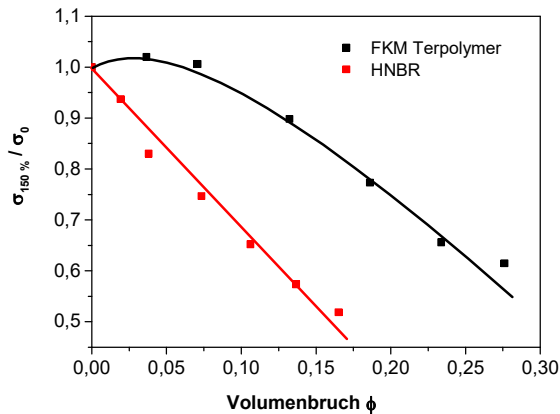


Abb. 88: Bezogene Spannungswerte bei einer Dehnung von 150 % für die peroxidisch vernetzten FKM-BMIm-Tf₂N und HNBR-BMIm-Tf₂N-Elastomere.

Es wird das peroxidisch vernetzte FKM-Terpolymer mit dem peroxidisch vernetzten HNBR verglichen. Beide Polymere enthalten die IF BMIm-Tf₂N. Die bezogenen Spannungswerte des FKM-IF-Systems bleiben bis zu einer IF-Konzentration von 7 Vol. % auf einem konstanten Niveau. In diesem Konzentrationsbereich zeigt sich der „Gelierungseffekt der IF im FKM-Terpolymer. Die bezogenen Spannungswerte der HNBR-IF-Systeme nehmen mit steigender IF-

Konzentration linear ab. Es zeigt sich kein messbarer „Gelierungseffekt“ der IF im HNBR. Die IF zeigen ein typisches Weichmacherverhalten im HNBR. Mit steigendem Weichmachergehalt wird Polymermaterial pro Volumeneinheit durch niedermolekulare Verbindung ausgetauscht, in dessen Folge niedrigere Spannungswerte im Bereich kleiner und mittlerer Dehnungen gemessen werden.

Betrachtet man die Festigkeitseigenschaften so stellt man fest, dass mit steigender IF-Konzentration die Reißfestigkeit und die Reißdehnung durch den Einsatz von IF signifikant verändert werden. Ähnlich wie bei FKM-Materialien liegen die Werte der Reißfestigkeiten im gesamten Konzentrationsbereich über dem Referenzwert (HNBR ohne IF). Dieses wird durch die folgende Darstellung verdeutlicht, die die Reißfestigkeiten in Abhängigkeit des IF-Volumenbruchs zeigt (Abb. 89).

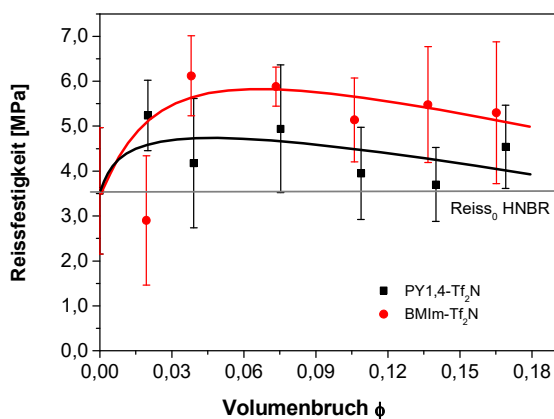


Abb. 89: Darstellung der Reißfestigkeit der HNBR-IF-Elastomere in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die graue Linie kennzeichnet die Reißfestigkeit des HNBR ohne IF.

Zurückgeführt wird die Beobachtung auf Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen den polaren ACN-Gruppen des HNBR mit den Ionen der IF. Der Befund ist umso bemerkenswerter als das, im Gegensatz zu den FKM-IF-Elastomeren, bei den HNBR-IF-Elastomeren kein Gelierungseffekt beobachtet wurde, der zu einer messbaren Erhöhung der Viskosität der Schmelze, der T_g oder der Vernetzungseffizienz führte. In allen bisherigen Untersuchungen zeigten die

IF keine derartigen Einflüsse auf HNBR. Systematisch wurden für Weichmacher typische Eigenschaftsveränderungen festgestellt, die linear mit der IF-Konzentration abnehmen. Daher kann hier angenommen werden, dass die zunächst steigende Reißfestigkeit aus intermolekularen Wechselwirkungen zwischen homogen verteilten IF-Ionen und HNBR resultiert, die erst bei maximaler Deformation aktiviert werden. So wird eine Art Verstärkung induziert, die wiederum zu höheren Reißfestigkeiten führt.

Ein Argument dafür ist, dass der Effekt stärker ausgeprägt ist für die IF mit dem aromatischen Imidazolium-Kation, denn hier können sowohl Wechselwirkungen mit dem π -System, als auch mit dem aziden H-Atom in C2-Position des aromatischen Ringsystems, mit den ACN-Gruppen des HNBR auftreten [18],[144]. Das Pyrrolidinium-Kation besitzt derartige Wechselwirkungsmöglichkeiten nicht, weshalb die Festigkeitswerte der Systeme aus HNBR und PY1,4-Tf₂N abgeschwächt sind. Nichtsdestotrotz sind die Festigkeitswerte der HNBR-Elastomere mit der IF PY1,4-Tf₂N, aufgrund der Wechselwirkungen zwischen den CN-Gruppen und den Dipolen des aliphatischen Ringsystems höher.

7.2.3.4 Einfluss des ACN Gehalts auf das Zug – Dehnungs – Verhalten der HNBR – IF – Systeme

Anhand des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von HNBR-IF-Systemen mit unterschiedlichem Gehalt an polaren Gruppen wurde versucht das Materialkonzept durch weitere Ergebnisse zu stützen. Bekanntlich nimmt bei Raumtemperatur aufgrund intramolekularer Wechselwirkungen der CN-Gruppen die mechanische Festigkeit von ungefülltem HNBR mit steigendem ACN-Gehalt zu. Ausgehend von den Ergebnissen für HNBR-IF-Systeme mit einem ACN-Gehalt von 34 %, wurde das Zug-Dehnungs-Verhalten von HNBR mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und der bisher effektivsten Ionenkombination BMIm–Tf₂N intensiver untersucht. Es sollte festgestellt werden, ob und in welcher Weise sich durch mögliche Wechselwirkungen zwischen den IF-Ionen und den CN-Gruppen sowie zusätzlichen Carboxylgruppen des HNBR, das Zug-Dehnungs-Verhalten der HNBR-IF-Elastomere beeinflusst wird.

In Abb. 90 a und b sind die Zug-Dehnungskurven der ungefüllten HNBR-Mischungen mit einem ACN-Gehalt von 43 % bzw. 20 % dargestellt.

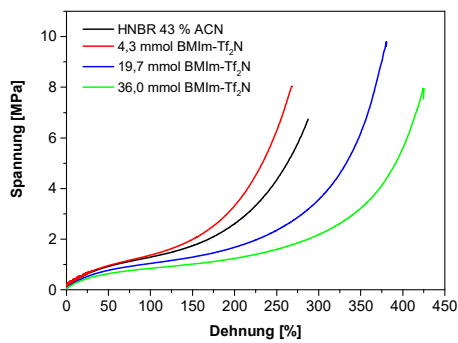


Abb. 90a: Zug-Dehnungskurven der ungefüllten, mit Peroxid vernetzten HNBR-Elastomere mit einem ACN-Gehalt von 43 %, nach Zugabe der IF BMIm-Tf₂N.

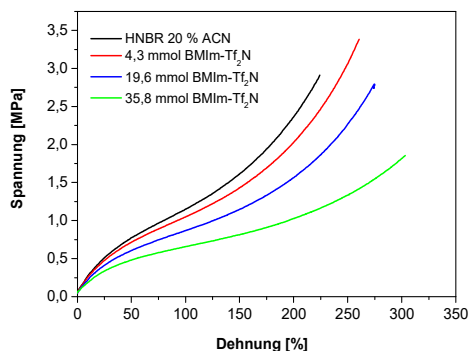


Abb. 90b: Darstellung der Zug-Dehnungskurven der HNBR-Elastomere mit einem ACN-Gehalt von 20 % dargestellt.

In beiden Elastomersystemen nehmen der Elastizitätsmodul und die Spannungswerte im Bereich kleiner bis mittlerer Dehnungen mit steigendem IF-Gehalt ab. Dies ist wie weiter oben beschrieben eine typische Konsequenz der Verdünnung des Netzwerkes, sowie der effektiven Abnahme der Vernetzungsdichte, da weniger Polymerketten pro Volumeneinheit vorhanden sind, die chemisch vernetzt werden können, so dass die Spannungswerte im genannten Dehnungsbereich sinken.

Bezogen auf die Reißfestigkeit wurde für den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 43 % ein ähnlicher Zusammenhang wie für den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % ermittelt. Die mechanischen Eigenschaften bleiben durch Wechselwirkungen zwischen den IF-Ionen und den CN-Gruppen oberhalb des Wertenniveaus der Referenz.

Im Fall des HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 % steigt die Reißfestigkeit bei einer geringen IF-Konzentration (4 mmol) geringfügig. Durch weitere IF-Zugabe nimmt dieser Wert jedoch mit einem mäßigen Gradienten ab. Bei ca. 20 mmol liegt die Zugfestigkeit auf dem Niveau des HNBR (2,7 MPa). Jede weitere IF-Zugabe mindert die Reißfestigkeit. In diesen Elastomeren überwiegt ab einer Konzentration von 20 mmol die Weichmacherwirkung der IF die weiter oben beschriebenen Eigenschaftsänderungen durch Ionen-Dipol Wechselwirkungen. Ab der kritischen Konzentration von 20 mmol sind die Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den CN-Gruppen und den IF-Ionen gesättigt. Darüber liegende Konzentrationen führen zu keiner weiteren Stabilisierung der Polymermatrix durch Ionen-Dipol Wechselwirkungen, so dass der Weichmachereffekt den Gelierungseffekt übertrifft.

Um die Ergebnisse bezüglich der Reißfestigkeit vergleichend zu betrachten, ist in Abb. 91

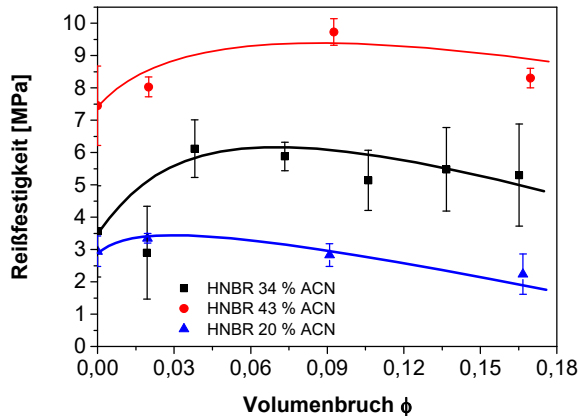


Abb. 91: Darstellung der Reißfestigkeiten der HNBR-IF-Systeme mit unterschiedlichem ACN-Gehalt in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

die Reißfestigkeit in Abhängigkeit des ACN-Gehalts und des IF-Volumenbruchs dargestellt.

Bezogen auf den jeweiligen Referenzwert nimmt die Verstärkung des HNBR durch die IF BMIIm-Tf₂N mit dem ACN-Gehalt zu. Das Maximum dieser Zunahme verlagert sich daher zu höheren IF-Konzentrationen. Dieses ist ein starkes Argument, dass eine zunehmende Anzahl von CN-Gruppen die Grundlage für eine höhere Häufigkeit von intramolekularen Ionen-

Dipol Wechselwirkungen bietet, die eine zusätzliche Verstärkung des Polymernetzwerks bei uniaxialer Deformation zur Folge hat. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich eine vom ACN-Gehalt abhängige Verstärkung des HNBR Netzwerks durch IF. Dieses Phänomen wird in dieser Arbeit zum ersten Mal beobachtet. Zum Verständnis des Einflusses der IF im HNBR bedarf es zukünftiger Untersuchungen.

Für XHNBR werden typischerweise hohe Festigkeitswerte gemessen. Die hohe Reißfestigkeit des XHNBR von ca. 32 MPa wird dem speziellen Wirkungsmechanismus der Carboxylgruppen zugeschrieben. Die außergewöhnlich hohen mechanischen Eigenschaften des XHNBR werden durch intramolekulare Wechselwirkungen der Carboxylgruppen hervorgerufen. Der XHNBR zeigt im Bereich hoher Dehnung ein zu Naturkautschuk vergleichbares Verhalten. Die Spannung steigt bei annähernd konstanter Dehnung stark an. Dieser Effekt wird, im Vergleich zum „normalen“ HNBR, durch die Carboxylgruppen verstärkt, da die Polarität der C–O-Bindungen, aufgrund der Elektronegativitätsunterschiede, höher ist als die Polarität der C–N-Bindungen. Die Wechselwirkungen der Carboxylgruppen induzieren durch eine Verkürzung des Kettenabstands eine geordnete Struktur und es treten Kristallisationsbereiche auf, die als physikalische Netzstellen fungieren und zu einer Verstärkung des XHNBR bei hohen Dehnungen führen könnten.

Mit der Zugabe von BMIIm-Tf₂N wird ebenfalls ein Einfluss auf das Zug-Dehnungs-Verhalten erreicht (Abb. 92).

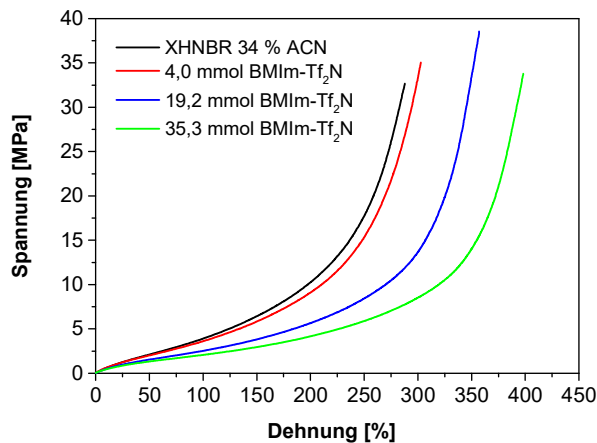


Abb. 92: Zug-Dehnungskurven der ungefüllten, mit Peroxid vernetzten XHNBR-Mischungen nach Zugabe der IF BMIm-Tf₂N.

Im Bereich kleiner bis mittlerer Dehnungen nehmen die Spannungswerte mit steigender IF-Konzentration ab. Auch hier ist dieses Verhalten als typischer Weichmachereffekt zu deuten. Es kommt zu einer Abnahme der Vernetzungsdichte durch die Verdünnung des Polymermaterials pro Volumeneinheit mit der niedermolekularen IF.

Wie Abb. 92 zu entnehmen ist, bleibt die Reißfestigkeit der XHNBR-IF-Systeme mit steigendem

IF-Gehalt ebenfalls oberhalb der Werte der Referenz. Auch im Fall des XHNBR werden die mechanischen Eigenschaften des Polymers, trotz einer Verdünnung durch IF-Zugabe, über die Wechselwirkungen zwischen den IF-Ionen und den polaren Gruppen des XHNBR verstärkt, bis auf ein hohes Niveau von ca. 35 MPa. Interessant ist, dass diese Verstärkung nicht zu einer Minderung der Reißdehnung sondern zu einer Erhöhung derselben führt.

7.2.4 Dielektrische Eigenschaften

Mit dem Einsatz von IF in Polymeren wird häufig die Erwartung verbunden, dass bei einer guten Verteilung dieser Verbindungen eine entsprechende Erhöhung der Leitfähigkeit stattfindet. In der Literatur werden für reine ionische Flüssigkeiten elektrische Leitfähigkeiten von bis zu 10^{-2} S/cm angegeben [72]. Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der IF im Allgemeinen und der unterschiedlichen Ionenstruktur im Besonderen auf die elektrische Leitfähigkeit der FKM- und HNBR-Matrix betrachtet werden. Neben einer Darstellung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, soll untersucht werden ob eine Beziehung zu der Weichmachereffektivität der IF besteht. Die Untersuchungen wurden an einem dielektrischen Relaxationsspektrometer in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zum Einstieg wird der Verlauf der Leitfähigkeit in FKM-Elastomeren in Abhängigkeit steigender Anteile an PY1,4-Tf₂N betrachtet (Abb. 93) bzw. in HNBR-Elastomeren mit BMIm-Tf₂N (Abb. 94). Aufgrund der vergleichbaren Ergebnisse, werden grundlegende Beschreibungen der Abbildungen für beide Systeme durchgeführt und auf besondere Effekte, die ausschließlich für ein System gelten, separat eingegangen. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender IF-Konzentration, von ca. 10^{-11} S/cm auf annähernd 10^{-6} S/cm zu.

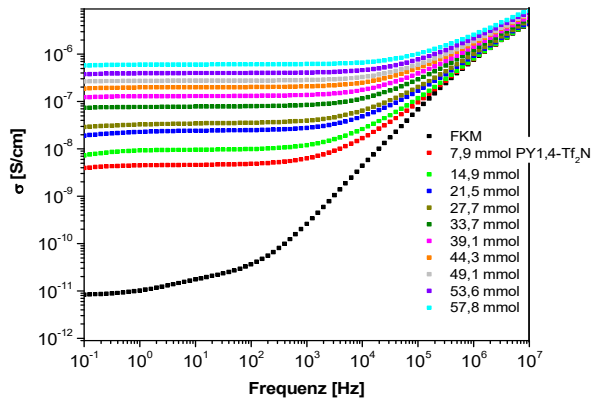


Abb. 93: Elektrische Leitfähigkeit der ungefüllten FKM-Elastomere mit der IF PY1,4-Tf₂N.

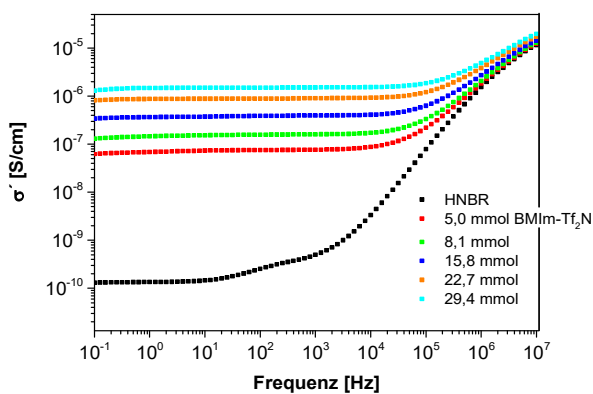


Abb. 94: Elektrische Leitfähigkeit der ungefüllten HNBR-Elastomere mit der IF BMIm-Tf₂N.

In beiden Systemen zeigen die Referenzpolymere ein relativ niedriges Leitfähigkeitsplateau bei niedrigen Frequenzen ($< 10^2$ Hz). Der Plateaubereich beim FKM und HNBR ohne IF wird durch Reste aus der Emulsionspolymerisation hervorgerufen. Oberhalb dieses Plateaubereichs bei niedrigen Frequenzen schließt sich ein Dispersionsbereich bei hohen Frequenzen an. Der Dispersionsbereich geht auf eine normale Diffusion von Ladungsträgern zurück.

Der Einfluss der IF auf die Leitfähigkeit der ungefüllten FKM bzw. HNBR-Elastomere folgt qualitativ dem gleichen Schema. Durch die Einarbeitung der ionischen Ladungsträger wird die Leitfähigkeit entscheidend angehoben.

Die höhere elektrische Leitfähigkeit der untersuchten Elastomersysteme mit

steigendem IF-Gehalt beruht im Wesentlichen auf der Erhöhung der Ladungsträgerdichte. Mit der Einarbeitung von ionischen Flüssigkeiten, wird die Anzahl der Ionen im System erhöht, somit steigt die Wahrscheinlichkeit des Ladungstransports bei einem angelegten elektrischen Feld. Bereits mit der Zugabe von 7,9 mmol IF im FKM und 5 mmol IF im HNBR, steigt einerseits die Leitfähigkeit um 2-3 Dekaden und andererseits verbreitert sich das Leitfähigkeitsplateau auf der Frequenzachse. Bis zu einer Konzentrationsgrenze von etwa 25 mmol (ca. 13 Vol. %) befinden sich vor allem die FKM-IF-Systeme innerhalb des Gelierungsbereichs. Für die HNBR-Systeme, für die in den bisher durchgeführten Messungen direkt kein Gelierungseffekt beobachtet werden konnte, steigt ebenfalls die Leitfähigkeit im Bereich geringer IF-Konzentrationen sprunghaft an. Dieses Verhalten deutet auf einen Perkulationsprozess hin, in dem eine dreidimensionale leitfähige Clusterstruktur entsteht. Vielleicht ist das durch die „Gelierung“ aufgebaute Netzwerk im HNBR schwächer als im FKM und konnte so durch die bisherigen Messungen nicht nachgewiesen werden.

In diesem Zusammenhang wird angenommen, dass ein Ionennetzwerk durch die IF aufgebaut wird, über das ein Ladungstransport erfolgt. Bereits mit einer Zugabe von ca. 5 mmol IF könnte die Perkulationsschwelle zum Aufbau des Ionennetzwerks überschritten

worden sein, was den sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit erklären könnte. Der Ladungstransport könnte wahrscheinlich über Brückenbindungen, die zwischen den Ionen ausgebildet werden, erfolgen. So liegen die Abstände der Brückenbindungen im BMIm-Tf₂N, über die die Ionen miteinander wechselwirken, zwischen 0,22 und 0,27 nm [32]. Unter Berücksichtigung des Diffusionskoeffizienten der IF von $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [45] folgt, dass ein Ladungstransport unter der Annahme eines vollständig perkolierten Ionennetzwerks entlang dieser Brückenbindungen erfolgen könnte.

Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Viskosität der Mischungen mit steigendem IF-Gehalt sinkt. Dadurch werden die Ionenbeweglichkeit und der Ladungsträgertransport in den Mischungen erleichtert. Begünstigt durch die Viskositätserniedrigung, werden auch kooperative Bewegungen der Polymerketten erleichtert, was wiederum den Ladungstransport über die IF-Ionen unterstützt.

Wie bereits in 4.9 angedeutet wurde, könnte der Ladungstransport in den ionenhaltigen Elastomersystemen auch über ein Ausrichten der IF-Ionen erfolgen. Die Ladung sollte in diesem Fall entlang der Ion-Dipol Wechselwirkungen transportiert werden, die durch ionische Flüssigkeiten aufgebaut werden. Dieses Phänomen wird in die Literatur diskutiert. In einem, dem Grotthuß-Mechanismus vergleichbaren Prozess, kommt es zu einem intermolekularen Protonentransfer, der zur Erhöhung der Leitfähigkeit beiträgt [68],[132]. Mit Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, könnte eine Orientierung von Ion – Dipol Wechselwirkungen erfolgen, die in einer kettenähnlichen Struktur resultiert. Entlang dieser Kette könnte die Ladung in den Polymer-IF-Systemen transportiert werden. Der Elektronentransfer und somit die Leitfähigkeit wird dabei entscheidend von der Rotationsgeschwindigkeit der IF-Ionen bestimmt, um eine geeignete Orientierung zur Aufnahme und Weitergabe eines Protons einzunehmen. Daher steigt die Leitfähigkeit mit geringerer Viskosität des Polymers an, da den IF-Ionen ein geringerer Widerstand entgegen gesetzt ist, um eine geeignete Orientierung durch Rotationsbewegungen einzunehmen. Zudem wird der Ladungstransport durch die Geschwindigkeit bestimmt, mit der ein Elektron von einem Ende der Wasserstoffbrückenbindung zum anderen Ende tunneln kann [132].

Die im Bereich geringer IF-Konzentrationen drastisch ansteigende Leitfähigkeit zeigt an, dass die angenommene Perkolationsschwelle bei geringen Konzentrationen auftritt, die unterhalb der bearbeiteten IF-Dosierungen liegen und daher in dieser Arbeit nicht identifiziert wurden. Der Verlauf der bezogenen elektrischen Leitfähigkeit ist für die gewählten IF im FKM in Abb. 95 dargestellt.

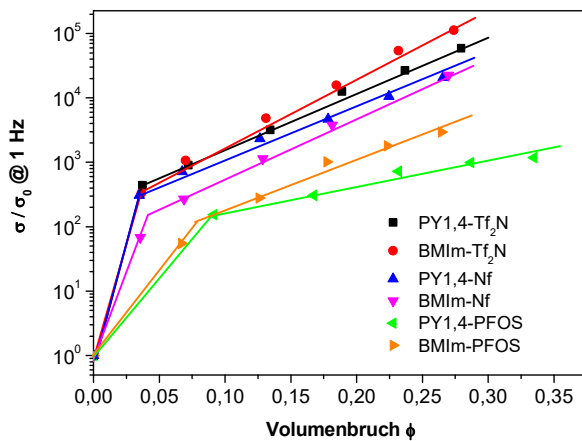


Abb. 95: Bezogene Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch, dargestellt für die ungefüllten FKM-IF-Elastomere.

von Elektrolytlösungen weiß man, dass der Beitrag eines Ions umso größer ist, je größer seine Beweglichkeit in der Lösung ist [132]. Wird an zwei Elektroden eine Potentialdifferenz angelegt, so werden die Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, in dessen Folge sie mit der Kraft zeE zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode gezogen werden. Dem entgegen wirkt eine Reibkraft, die ein Ion bei seiner Bewegung durch eine Flüssigkeit erfährt. Sie ist abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit und der Ionengröße. Die größeren IF-

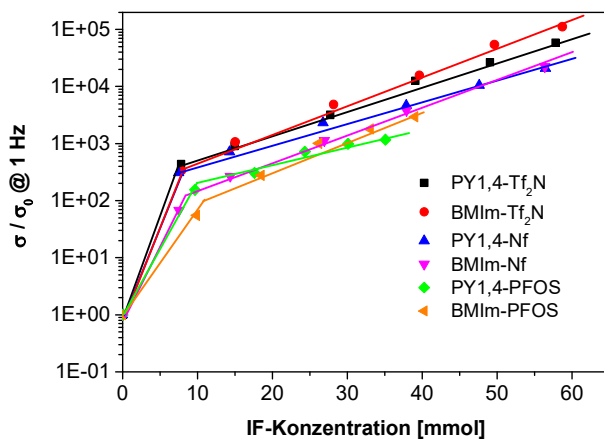


Abb. 96: Bezogene Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit der IF-Konzentration.

lonengröße abhängige Einfluss. Bei konstantem Anion bewirkt das kleinere Imidazolium-Kation eine stärkere Leitfähigkeitserhöhung als das größere Pyrrolidinium-Kation.

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Zugabe gleicher Volumina an IF die Leitfähigkeit am stärksten durch Verbindungen mit kleineren Ionen (Anion: Tf₂N; Kation: BMIm) erhöht, als durch größere Ionen (Anionen: PFOS, Nf; Kationen: PY1,4). Sonst ist der Effekt von der molaren Konzentration abhängig. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und molarer IF-Konzentration ist in Abb. 96 dargestellt. Aus Untersuchungen

von Elektrolytlösungen weiß man, dass der Beitrag eines Ions umso größer ist, je größer seine Beweglichkeit in der Lösung ist [132]. Wird an zwei Elektroden eine Potentialdifferenz angelegt, so werden die Ionen einem elektrischen Feld ausgesetzt, in dessen Folge sie mit der Kraft zeE zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode gezogen werden. Dem entgegen wirkt eine Reibkraft, die ein Ion bei seiner Bewegung durch eine Flüssigkeit erfährt. Sie ist abhängig von der Viskosität der Flüssigkeit und der Ionengröße. Die größeren IF-

lonen besitzen daher in den hier untersuchten Systemen eine größere Reibkraft, die der Kraft zur Ionenbewegung durch das elektrische Feld entgegenwirkt. Für einen direkten Vergleich sind in Tabelle 11 die Steigungen im linearen Bereich von Abb. 96 zusammengefasst. Eine geringere Steigung entspricht einer kleineren Leitfähigkeitserhöhung in Abhängigkeit der IF-Konzentration.

Deutlich sichtbar wird der von der

Tab. 11: Zusammenfassung der Steigungen im linearen Bereich von Abb. 96.

	Steigung
PY1,4-Tf₂N	1168 ± 278
BMIm-Tf₂N	2202 ± 563
PY1,4-Nf	418 ± 90
BMIm-Nf	528 ± 175
PY1,4-PFOS	40 ± 4
BMIm-PFOS	130 ± 15

Dieser von der Ionengröße abhängige Einfluss zeigt sich auch für die Anionen. Bei konstantem Kation bewirkt das kleinere Tf₂N-Anion eine stärkere Leitfähigkeitserhöhung als die größeren Nf- und PFOS-Anionen.

Zusätzlich besitzen große Ionen eine geringere Weichmacherwirkung, woraus eine geringere Erhöhung des freien Volumens resultiert. Ein höheres freies Volumen wird vom Polymer für

Platzwechsellvorgänge genutzt und könnte von den IF-Ionen für eine schnellere Rotation zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen genutzt werden. Entlang der Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt dann im HNBR-IF- und FKM-IF-Elastomer der Ladungstransport. Das Anion mit kurzem Alkylrest (Tf₂N) bzw. das aromatische Kation BMIm werden in ihrer Rotationsbewegung sterisch weniger behindert. Ionen-Dipol Wechselwirkungen können schneller gebildet werden und es werden höhere Leitfähigkeiten gemessen.

Für peroxidisch vernetzten FKM wurden, bezüglich der Leitfähigkeit, ähnliche Ergebnisse generiert wie für bisphenolisch vernetzten FKM (s. Abb. 120 in 10). Auch in diesen Systemen induziert das kleinere BMIm-Kation eine höhere Leitfähigkeit als das größere PY1,4-Kation. Die konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitswerte sind in beiden Polymeren identisch und somit unabhängig vom FKM-Typ (s. Abb. 120 in 10).

7.3 Quellung der IF – Elastomersysteme

Mittels Quellungsmessungen sollte untersucht werden inwiefern die neuen Weichmacher für FKM und HNBR die Lösungsmittelaufnahme beeinflussen und ob sie im Kontakt mit einem guten Lösungsmittel „ausgelaugt“ werden können. Als Lösungsmittel wurde Methylethylketon (MEK) verwendet, bei dem Vorversuche zeigten, dass darin BMIm-Tf₂N und PY1,4-Tf₂N gut löslich sind.

Grundsätzlich diffundiert bei Quellungsmessungen zunächst das Quellmittel in das Polymernetzwerk und bewirkt eine Aufweitung der Netzbögen. Die elastischen Rückstellkräfte des Polymers wirken diesem Prozess entgegen, so dass ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Während unvernetzte Polymere in geeigneten Lösungsmitteln komplett aufgelöst werden, ist die Lösungsmittelaufnahme in Elastomeren aufgrund der Vernetzung begrenzt, so dass es lediglich zu einer Quellung kommt. Sind in den Elastomersystemen niedermolekulare Verbindungen zur Weichmachung enthalten und

besitzen diese eine gute Kompatibilität zum Lösungsmittel, können diese Verbindungen aus den Elastomeren extrahiert werden. Des Weiteren kann das Netzwerk der Elastomere während der Quellungsmessung geschädigt werden, indem das Quellungsmittel mit den Netzknotenpunkten reagiert und diese aufgelöst werden. Dies kann z.B. im Fall von FKM bei Verwendung von basischen Quellungsmitteln auftreten. Die basischen Verbindungen reagieren mit den Netzknotenpunkten des FKM unter Hydrolyse, so dass das Netzwerk abgebaut und dauerhaft geschädigt wird.

7.3.1 Quellung der FKM – IF – Elastomersysteme

Mit den Quellungsuntersuchungen sollte untersucht werden, inwieweit die Medienbeständigkeit des FKM durch eine IF-Zugabe verändert wird und ob für diese Änderungen eine Strukturabhängigkeit festgestellt werden kann. In Abb. 97 ist der Volumenquellgrad q_v in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch dargestellt.

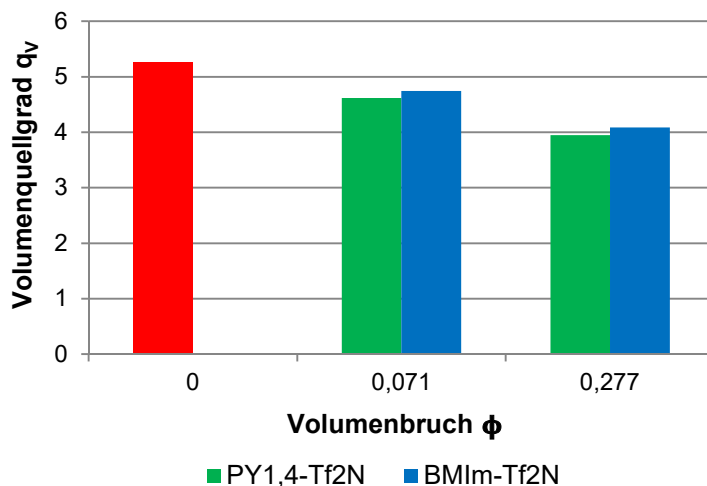


Abb. 97: Darstellung des Volumenquellgrads q_v in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Als Polymer wurde das FKM Copolymer und als Lösungsmittel MEK verwendet.

Der rote Balken in Abb. 97 symbolisiert den Volumenquellgrad des Referenzmaterials ohne IF. Der Volumenquellgrad nimmt mit steigender IF-Konzentration ab und wurde von 5,3 auf 3,9 nach Zugabe von 27,7 Vol. % PY1,4-Tf₂N erniedrigt. Eine Strukturabhängigkeit der IF-Ionen auf den Quellgrad wurde nicht beobachtet.

Die hohen Quellgrade des FKM und der FKM-IF-Elastomere werden durch Wechsel-

wirkungen zwischen den MEK-Molekülen und den polaren Bindungen des Fluorkautschuks hervorgerufen, wodurch eine Aufweitung der Netzbögen verursacht wird.

Die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten zum FKM induziert eine deutlich geringere Lösungsmittelaufnahme. Für technische Belange ist diese Aussage in der Regel ausreichend. Für die Ziele dieser Arbeit stellt sich jedoch die Frage ob diese geringere Lösungsmittelaufnahme durch die Gegenwart der IF bewirkt wurde, dass zum Polymeren eine bessere Wechselwirkung hat als das gewählte Quellungsmittel, welches durch diese schwächeren Wechselwirkungen eine geringere freie Mischungsenthalpie aufweist. Die geringere Quellung wird eindeutig der besseren Wechselwirkung der IF mit FKM

zugeschrieben. Der Dipol von MEK ist offensichtlich in dieser Hinsicht nicht in der Lage eine ähnlich starke Wechselwirkung mit den C–F-Dipolen aufzubauen, wie es die eingesetzten Ionen sind. Um den Effekt genauer zu beurteilen muss berücksichtigt werden, dass während der Quellung, bei guter Kompatibilität zwischen Polymer und Quellmittel, ein Teil des Weichmachers durch das Quellmittel ersetzt werden kann.

Um den Einfluss dieses Prozesses nachzuweisen, wurden eine Rücktrocknung der gequollenen Proben und eine anschließende Gewichtsbestimmung durchgeführt. Unter der Berücksichtigung, dass beim FKM ohne IF nach Quellung und Rücktrocknung ein Gewichtsverlust von 1 % gemessen wurde, zeigt die Gegenüberstellung, dass bei der Quellung ein Großteil der IF durch das Lösungsmittel aus dem FKM extrahiert wurde (Tab. 12).

Tab. 12: Vergleich des IF Gewichtsanteils in den IF-FKM-Elastomeren vor und nach der Rücktrocknung.

	Gewichtsanteil IF vor Trocknung [%]	Gewichtsverlust nach Trocknung [%]	Bei den FKM-IF- Elastomeren mit einem IF- Gewichtsanteil von 5,7 % wurde der größte Teil der IF aus dem FKM extrahiert, wobei eine geringe Menge
PY1,4-Tf₂N	5,7	5,4	
BMIIm-Tf₂N	5,7	5,2	
PY1,4-Tf₂N	23,1	20,8	
BMIIm-Tf₂N	23,1	19,5	

von 1-1,5 % nicht extrahiert wurde. Im Fall der Elastomersysteme mit einem IF-Gewichtsanteil von 23 %, wird ein Gewichtsanteil von 4-5 % nicht aus dem Polymer extrahiert, was einem Volumenbruch von ca. 0,07 entspricht. Zurückzuführen ist dies auf stabile Wechselwirkungen zwischen dem FKM und den IF-Ionen, die durch die Einwirkung des Lösungsmittels nicht aufgehoben werden. Die Wechselwirkungen zwischen Fluorkautschuk und Imidazolium-Kation sind stärker, als die Wechselwirkungen zwischen FKM und Pyrrolidinium-Kation, denn es wird insgesamt weniger BMIIm-Tf₂N aus dem FKM extrahiert als PY1,4-Tf₂N.

Der vom ursprünglichen IF-Gewichtsanteil abhängige, nach Quellung und Rücktrocknung im FKM verbleibende IF-Gehalt, ist auf die Diffusion der MEK Moleküle in das FKM-IF-Elastomersystem und der anschließenden Lösung der IF-Ionen im Quellmittel zurückzuführen. Die Diffusion der MEK-Moleküle in das Polymernetzwerk erfolgt grundsätzlich nach dem zweiten Fickschen Gesetz:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (51)$$

Triebkraft bei der Diffusion ist ein Konzentrationsgradient sowie eine gute Kompatibilität zwischen zwei Systemen. In dem hier betrachteten Fall ist das eine System das Quellmittel

und das andere System besteht aus FKM und IF. Aufgrund des Konzentrationsgradienten haben die MEK Moleküle das Bestreben in das FKM-IF-Elastomersystem zu diffundieren. Die Geschwindigkeit ist dabei proportional zur zweiten Ableitung nach dem Ort.

Wie Vorversuche gezeigt haben, sind die ionischen Flüssigkeiten im Quellmittel löslich. Eine Entropiezunahme sowie die unterschiedlichen chemischen Potentiale von IF und MEK, sind dabei entscheidende Größen für den Mischungsvorgang. Da das Quellmittel eine bessere Kompatibilität zu den ionischen Flüssigkeiten als zum Polymer besitzt, streben IF und MEK einen Gleichgewichtszustand an, der durch sich angleichende chemische Potentiale in der Lösung gekennzeichnet ist. Dies hat zur Folge, dass während des Lösens der IF-Ionen in MEK bei FKM-Elastomersystemen mit einem geringen IF-Gehalt von 7 Vol. %, Wechselwirkungen zwischen FKM und IF-Ionen gelöst werden und die IF fast vollständig aus dem FKM extrahiert wird.

Bei FKM-IF-Elastomeren mit hohem IF-Gehalt von 28 Vol. % wird zunächst der IF-Anteil aus dem Elastomersystem extrahiert, der nicht über ein Ionennetzwerk stabilisiert ist. Während des Mischungsvorgangs gleichen sich die chemischen Potentiale der Komponenten in der Mischung an, so dass am Ende keine weiteren IF-Ionen durch das Quellmittel aus dem Elastomersystem extrahiert werden. Der IF-Anteil, der über das Ionennetzwerk im Polymer stabilisiert ist verbleibt im Elastomer.

Der in den FKM-IF-Elastomeren mit einem IF-Volumenbruch von 0,28 verbleibende IF-Anteil von 7 Vol. % liegt innerhalb des Gelierungsbereichs der IF. Zwischen FKM und IF werden bis zu dieser Konzentration stabile Wechselwirkungen gebildet, die der bereits zuvor identifizierten Gelierungsgrenze der IF entspricht. Dadurch wurden die Polymerkettenbeweglichkeit und das freie Volumen der Mischungen in den bisher durchgeführten Untersuchungen nicht erhöht. Folglich zeigte sich ein Plateau im Bereich geringer Konzentrationen bezogen auf Eigenschaften wie Härte oder T_g . Durch die Quellungsmessung wurde bestätigt, dass die ionischen Flüssigkeiten ein Ionennetzwerk im FKM ausbilden.

7.3.2 Quellung der HNBR – IF – Elastomersysteme

Die Quellungsmessungen der HNBR-IF-Elastomere wurden ebenfalls in MEK durchgeführt. Neben der bereits beschriebenen Zielsetzung soll auch der Einfluss des ACN-Gehaltes im HNBR in die Betrachtung miteinbezogen werden. In Abb. 98 ist der Volumenquellgrad q_v in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch dargestellt.

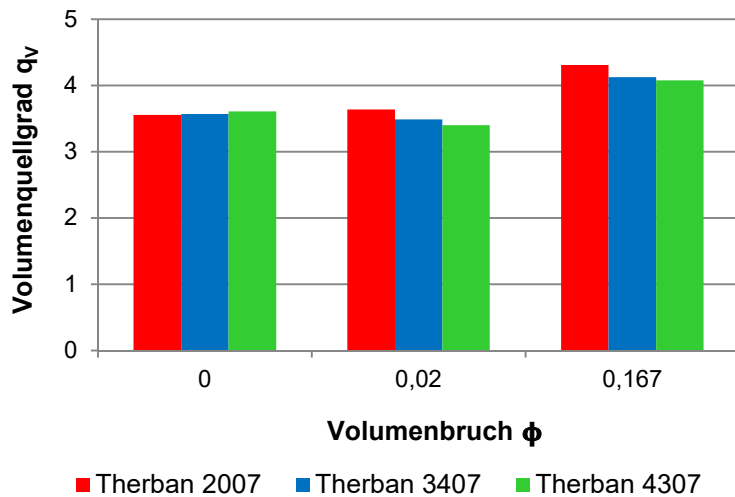


Abb. 98: Volumenquellung in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch und ACN-Gehalt (Lösungsmittel: MEK).

Der Volumenquellgrad nimmt mit steigender IF-Konzentration zu. Allerdings sind Unterschiede zwischen den HNBR-Typen, entsprechend ihrem ACN-Gehalt, feststellbar. Während die Quellgrade der HNBR-Typen ohne IF auf einem vergleichbaren Niveau liegen, nehmen bei den IF-haltigen Elastomeren die Quellgrade mit steigendem ACN-Gehalt

ab. Dazu wird die jeweilige IF-Konzentration separat betrachtet.

Bei einer IF-Konzentration von 2 Vol. % wurde ein ähnlicher Quellgrad gemessen, wie für die HNBR-Typen ohne IF. Der geringste Volumenquellgrad wurde für die Mischungen basierend auf dem HNBR mit einem ACN-Gehalt von 43 % generiert. Dies zeigt sich auch bei den Mischungen mit einer IF-Konzentration von 17 Vol. %, wobei der Quellgrad, im Vergleich zu den Proben ohne IF, deutlich ansteigt. Der Volumenquellgrad nimmt von ca. 3,6 auf ca. 4,1 zu.

Die hohen Quellgrade der HNBR-Elastomere ohne IF und der HNBR-IF-Systeme, werden durch Wechselwirkungen der MEK-Moleküle mit den polaren CN-Gruppen des HNBR hervorgerufen. Die MEK-Moleküle diffundieren in das Netzwerk des HNBR und verursachen eine Knäuelaufweitung, was wiederum zu einer Vergrößerung des Probenvolumens führt.

Die Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen HNBR und IF nehmen mit steigendem ACN-Gehalt zu. Diese Wechselwirkungen stabilisieren das Polymernetzwerk, was z.B. in den Zug-Dehnungsmessungen zu höheren Festigkeiten führte. Sie wirken einer Aufweitung durch das Quellmittel entgegen, weshalb bei den HNBR-IF-Elastomeren mit einem ACN-Gehalt von 43 % niedrigere Quellgrade gemessen wurden, als für die HNBR-IF-Elastomere mit einem ACN-Gehalt von 20 bzw. 34 %.

Der im Vergleich zu den HNBR-Elastomeren ohne IF insgesamt höhere Quellgrad der Mischungen mit einem IF-Gehalt von 17 Vol. % resultiert daher, dass die Mischungen durch die IF-Zugabe bereits angequollen sind. Durch IF-Zugabe wird die Polymerkettenanzahl pro Volumeneinheit reduziert. Dadurch sind pro Volumeneinheit weniger Netzknotenpunkte vorhanden, die einer Knäuelaufweitung durch Lösungsmiteleinfluss entgegenwirken. Das vorhandene Netzwerk kann bis zu einem höheren Volumenquellgrad aufgeweitet werden,

wodurch der höhere Quellgrad der Mischungen mit 17 Vol. % IF im Vergleich zu den Systemen ohne IF zustande kommt.

Im Vergleich zu den FKM-Elastomeren ist die Volumenquellung mit MEK in den HNBR-Elastomeren geringer. Neben den Wechselwirkungen zwischen den polaren Bindungen im Polymer mit den MEK-Molekülen, hat ebenfalls die Vernetzungsdichte Einfluss auf die Volumenquellung. Mit höherer Vernetzungsdichte nimmt die Volumenquellung ab, da die höhere Anzahl an Netzknotenpunkten das Diffundieren der Lösungsmittelmoleküle in das Netzwerk erschwert. Allerdings stellt dies eine Hypothese dar, denn es liegen keine systematischen Untersuchungen zur Vernetzungsdichte vor. Abgesehen von der Vernetzungsdichte scheint es plausibel, dass höhere Wechselwirkungen zwischen den polaren C–F-Bindungen des FKM mit den MEK-Molekülen einen höheren Volumenquellgrad induzieren. Auch sind die Ionen-Dipol Wechselwirkungen zwischen den C–F-Bindungen und den IF-Ionen stärker als im HNBR, da weniger IF aus dem Polymer extrahiert wird als aus den HNBR-IF-Systemen (s. Tab. 13). Es liegt nahe, dass bei Verwendung eines schlechteren Lösungsmittels als MEK, deutlich weniger IF aus den Polymeren extrahiert wird, so dass eine praktische Anwendung von Weichmachern in höheren Dosierungen in FKM erstmalig möglich ist.

Ähnlich wie bei den FKM-Elastomeren, wurde auch aus den HNBR-IF-Elastomeren ein Großteil der ionischen Flüssigkeit während der Quellungsmessung extrahiert und zeigt sich bei einem Vergleich des IF-Gehalts der Proben vor der Quellung mit dem Gewichtsverlust der Proben nach einer Trocknung (Tab. 13).

Tab. 13: Gewichtsunterschied der gequollenen Proben nach Trocknung.

	Gewichtsanteil IF vor Trocknung [%]	Gewichtsverlust nach Trocknung [%]
HNBR mit 20% ACN	2,9	4,6
HNBR mit 34% ACN	2,9	3,9
HNBR mit 43% ACN	2,9	2,9
HNBR mit 20% ACN	23,1	20,4
HNBR mit 34% ACN	23,1	20,4
HNBR mit 43% ACN	23,1	19,3

Der Gewichtsverlust nach Trocknung betrug bei den reinen HNBR-Elastomeren ohne IF 2 % für den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 20 %, 0,7 % für den HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 % und 0,8 % für den HNBR mit einem ACN-

Gehalt von 43 %. Es wird schnell ersichtlich, dass aus den HNBR-IF-Elastomeren mit geringem IF-Gehalt die ionische Flüssigkeit fast vollständig extrahiert wurde. Lediglich im Fall des HNBR mit einem ACN-Gehalt von 43 % verbleibt ein geringer IF-Anteil von 0,8 % im

Elastomer. Der Grund für die Extraktion der IF aus den Elastomersystemen, wurde bereits im Fall der FKM-IF-Elastomere dargelegt und trifft ebenfalls für die HNBR-IF-Elastomere zu.

Der Gewichtsverlust nach Rücktrocknung der HNBR-IF-Elastomere mit einem IF-Gewichtsanteil von 23,1 %, wird mit steigendem ACN-Gehalt geringer, was auf die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen den CN-Gruppen und den IF-Ionen zurückzuführen ist. Ein Gewichtsanteil von 4-5 % wird nicht aus den HNBR-Elastomeren extrahiert und könnte einen „Gelierungseffekt“ der IF im HNBR kennzeichnen.

Entgegen der Ergebnisse, die bei den Härtemessungen und den T_g -Bestimmungen generiert wurden, scheinen die IF auch im HNBR ein Ionennetzwerk aufzubauen, über das die IF-Ionen im HNBR stabilisiert werden. Je höher der ACN-Gehalt des HNBR desto stärker sind die Wechselwirkungen, woraus ein geringerer Gewichtsverlust des HNBR-Elastomers mit einem ACN-Gehalt von 43 % folgt. Allgemein führen die Wechselwirkungen dazu, dass ein Teil der im HNBR verteilten IF bei einer Quellung in MEK nicht extrahiert wird. Dies kann wie beim FKM über die sich angleichenden chemischen Potentiale erklärt werden, d.h. je geringer der Unterschied der chemischen Potentiale desto näher befindet sich die Mischung aus MEK und IF am Gleichgewichtszustand.

8 Charakterisierung des Füllstoffeinflusses auf die Polymer – IF – Systeme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen an rußgefüllten IF-Kautschukmischungen und IF-Elastomersystemen vorgestellt. Um den Aufwand zu begrenzen, konzentrierten sich die Versuche auf die beiden IF PY1,4- und BMIm-Tf₂N, die besonders ausgeprägte Effekte in den ungefüllten Systemen gezeigt haben. Außerdem wurde hier keine Variation des Füllstoffes durchgeführt, sondern die Füllstoffe eingesetzt die technologisch relevant sind.

Bei der Rezepturgestaltung wurde die Erfahrung genutzt, dass die Perkolationschwelle von Füllstoffen in FKM, aufgrund der reduzierten Polymer-Füllstoff-Kontaktmöglichkeiten, im Vergleich zu anderen Kautschuken bei deutlich geringeren Konzentrationen und üblicherweise ein wenig aktiver, grobkörnigen Ruß mit großem Primärpartikeldurchmesser von > 200 nm und geringer spezifischer Oberfläche eingesetzt wird.

Die im HNBR vorhandenen CN-Gruppen führen im Vergleich zum FKM zu einer Erhöhung der möglichen Polymer-Füllstoff Wechselwirkungen, was eine Benetzung der Füllstoffoberfläche mit Kautschuk begünstigt. Dies wirkt sich zusätzlich positiv auf die Dispersion des Füllstoffes aus und die Festigkeitseigenschaften werden deutlich verbessert. Aus diesem Grund werden in HNBR Rezepturen mittelaktive bis aktive Ruße eingesetzt.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden FKM-Systeme mit einer konstanten Dosierung von 30 phr Ruß N990 und HNBR-Systeme mit 50 phr Ruß N550 verwendet.

Ziel der Untersuchungen war es, in beiden Systemen den Einfluss der IF auf ein perkoliertes Rußnetzwerk zu untersuchen. Dieser Einfluss sollte anhand der rheologischen und viskoelastischen Eigenschaften und im Anschluss anhand der mechanischen Eigenschaften, im Besonderen des Zug-Dehnungs-Verhaltens und der Härte quantifiziert werden. Darüber hinaus wurden die elektrischen Eigenschaften der gefüllten IF-Elastomersysteme betrachtet.

Zusätzlich wurde der Einfluss von Carbon Nanotubes (CNTs) als alternativer Füllstoff in FKM-IF-Systemen untersucht, da diese sich durch ein hohes Aspektverhältnis und spezifischer Oberfläche auszeichnen, was ihnen außergewöhnliche Eigenschaften bezüglich mechanischer Stärke, elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie flammhemmende Eigenschaften verleiht. Dieses Profil soll hier ausgenutzt werden, um FKM-Systeme mit höheren mechanischen und elektrischen Eigenschaften zu generieren, wie sie durch Zugabe herkömmlicher Füllstoffe nicht erreicht werden. Zudem sollte untersucht werden, ob die Dispergierung der CNTs durch IF-Zugabe verbessert wird, wie in der Literatur angeführt, und sich dies in einer veränderten Rheologie, höheren mechanischen sowie elektrischen Eigenschaften widerspiegelt.

8.1 Rheologische Eigenschaften

Nanoskalige Füllstoffe bilden bei Konzentrationen oberhalb der Perkolationsgrenze dreidimensional Füllstoffnetzwerke. Die Perkolationschwelle und die Bildung des Füllstoffnetzwerks wird aufgezeigt durch einen exponentiellen Anstieg des Speichermoduls bzw. im Fall elektrisch leitfähiger Füllstoffe durch einen sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit. An nicht vernetzten Mischungen kann anhand von amplitudenabhängigen Messungen der viskoelastischen Eigenschaften einer gefüllten Polymerschmelze (z.B. mit Hilfe der RPA) diese Information abgeleitet werden. In der Annahme, dass bei sehr geringen Deformationsamplituden die Eigenschaften der gefüllten Schmelze sich aus den dynamisch-mechanischen Beiträgen des Füllstoffnetzwerks und der reinen Polymerschmelze zusammensetzen, lässt sich der Einfluss des Füllstoffnetzwerks aus dem bezogenen Speichermodul (Verhältnis G'_g / G'_0) bei sehr kleinen Deformationsamplituden ermitteln. In diesem Bereich bestimmt vor allem der Beitrag der Interaggregat Wechselwirkungen des Füllstoffes den gemessenen Wert. Die Analyse des Verlaufs des bezogenen Speichermoduls bis zu hohen Deformationsamplituden ermöglicht zusätzlich eine Aussage über den mechanischen Abbau des Füllstoffnetzwerks in der jeweiligen Polymermatrix, was dem sogenannten „Payne Effekt“ entspricht.

8.1.1 Rußgefüllte Kautschuk – IF – Mischungen

Die Ergebnisse solcher Messungen sind vergleichend für FKM-IF-Systeme in Abb. 99a und für HNBR-IF-Systeme in Abb. 99b dargestellt.

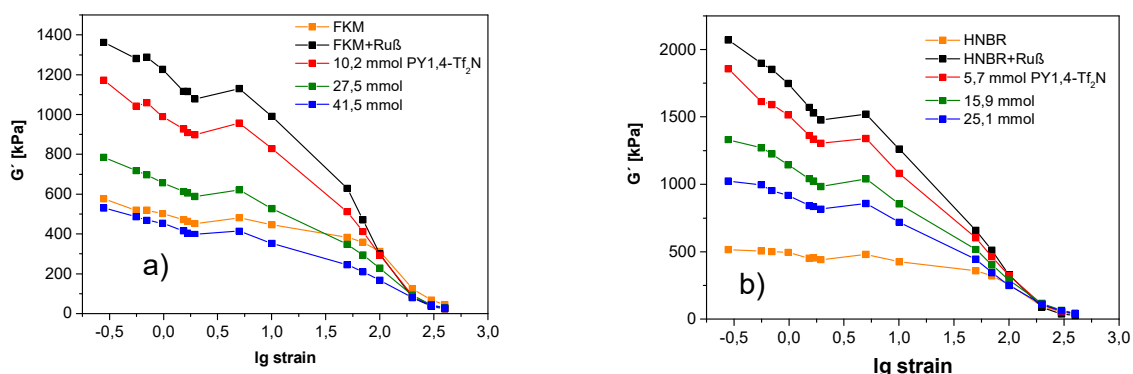


Abb. 99: Darstellung des Speichermoduls der gefüllten Kautschuk-IF-Mischungen in Abhängigkeit der Deformationsamplitude a) FKM / IF / Ruß N990 und b) HNBR / IF / Ruß N550.

Für beide Systeme ist zum Vergleich die Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls der ungefüllten Kautschuke dargestellt, um so den verstärkenden Einfluss des Füllstoffs zu verdeutlichen. Bei den ungefüllten Systemen fällt ein breites Plateau der G' -Werte auf,

welches erst bei hohen Deformationsamplituden auf ein Minimum abnimmt. Dieses ist auf die Langkettenverzweigungen im FKM und im HNBR zurückzuführen. Sowohl der FKM als auch der HNBR werden mittels radikalischer Polymerisation hergestellt, was bei höheren Umsätzen zu verzweigten Polymeren führt und in der Folge zu vergleichbaren Speichermodulkurven im Plateaubereich von G' .

Zudem lässt sich in Abbildung 99 der Füllstoffeinfluss auf die Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls der Kautschuk-Ruß-Mischungen ohne IF erkennen. Die Höhe des Speichermoduls und somit die Stärke des Füllstoffnetzwerks ist abhängig von der spezifischen Oberfläche, Oberflächenaktivität sowie der Struktur des Füllstoffs. Diese Parameter bestimmen wesentlich die Lage der Perkolationschwelle bzw. wie weit ein System mit einem definierten Füllstoffgehalt von der Perkolationschwelle entfernt ist. Da es sich beim Ruß N990 um einen Füllstoff mit einer geringen aktiven Oberfläche handelt, liegt die Perkolationschwelle höher als im Vergleich zum Ruß N550 mit kleinerem Primärpartikeldurchmesser und höherer spezifischer Oberfläche. Daher sind die Speichermodulwerte der gefüllten HNBR-Schmelze bei kleinen Amplituden mit Werten zwischen 2 und 1,5 MPa deutlich größer als die Werte der gefüllten FKM-Schmelze mit Werten von kleiner 1,4 MPa.

In beiden Systemen wird der Speichermodul G'_0 bei geringen Amplituden sowie der Modulabfall mit steigendem IF-Gehalt kleiner und nähert sich bei den höchsten IF-Konzentrationen dem Niveau des ungefüllten Kautschuks. Es ist vorstellbar, dass die IF sowohl Wechselwirkungen mit dem Polymer als auch mit dem Füllstoff eingehen, die die Polymeradsorption auf der Oberfläche des Füllstoffs beeinflussen. Zudem ist ein Verdünnungseffekt mit steigender IF-Konzentration zu berücksichtigen.

Da ein abnehmender Speichermodul im Bereich kleiner Amplituden in gefüllten Mischungen Ausdruck für die Füllstoff-Füllstoff Wechselwirkungen und die Stärke des Rußnetzwerks ist, kann man davon ausgehen, dass mit IF-Zugabe die Kontakte zwischen den Füllstoffpartikeln geschwächt werden. Die IF-Ionen wechselwirken mit der Füllstoffoberfläche, wodurch die Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls abnimmt. Zur Aufrechterhaltung eines Rußnetzwerks mit gleicher Stärke kann eine weitere Menge Füllstoff nachdosiert werden. Die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten verschiebt die Perkolationschwelle der eingesetzten Ruße zu höheren Konzentrationen.

Die Weichmacherwirksamkeit der IF in den Kautschuken wird durch eine Auftragung des normierten Speichermoduls gegen den IF-Volumenbruch deutlich. In Abb. 100 ist vergleichend der normierte Speichermodul der gefüllten FKM-IF- bzw. HNBR-IF-Mischungen dargestellt.

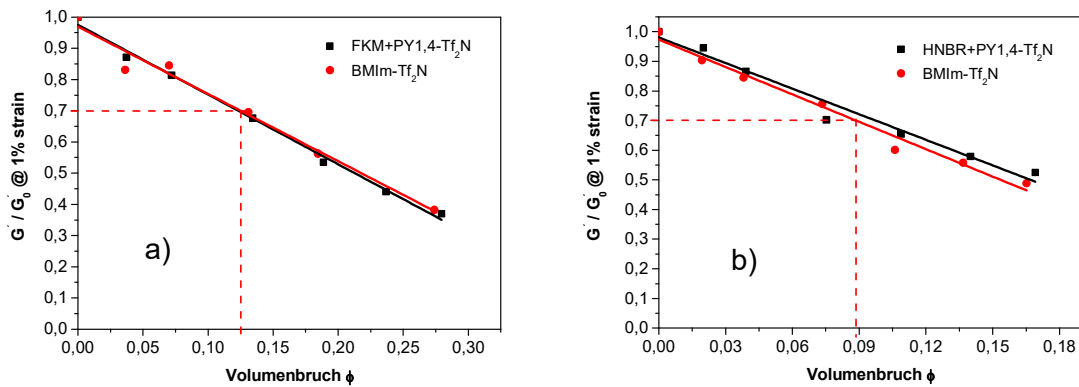


Abb. 100: Darstellung des normierten Speichermoduls der gefüllten Kautschuk-IF-Mischungen bei einer Deformationsamplitude von 1 % in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch a) FKM / IF / Ruß N990 und b) HNBR / IF / Ruß N550.

Die gestrichelten Linien in Abb. 100 kennzeichnen einen normierten Speichermodul von 0,7 und den dazugehörigen IF-Volumenbruch. Es ist ersichtlich, dass der normierte Speichermodul der gefüllten FKM-IF-Elastomere bei einer Amplitude von 1 % mit steigender IF-Konzentration linear abnimmt. Bemerkenswert ist, dass die Wirksamkeit der IF in gefüllten und ungefüllten Systemen praktisch gleich ist. Eine Reduzierung des normierten Speichermoduls um 30 % wurde in den ungefüllten Systemen mit einer Zugabe von 15 Vol. % der IF BMIm-Tf₂N erreicht. Für die gefüllten Systeme, bei Zugabe der gleichen IF, wurde ein ähnlicher Wert von 12 Vol. % gemessen, gekennzeichnet durch die gestrichelten Linien in Abb. 100.

In Abb. 100 ist ein ähnlicher Zusammenhang für den normierten Speichermodul der gefüllten HNBR-IF-Elastomere bei einer Amplitude von 1 % dargestellt. Für eine Reduzierung des normierten Speichermoduls um 30 % auf einen Wert von 0,7, sind im Fall der ungefüllten HNBR Materialien 9 Vol. % der IF BMIm-Tf₂N notwendig, im Fall der gefüllten HNBR Systeme 10 Vol. %.

Hieraus kann abgeleitet werden, dass systemübergreifend die viskoelastischen Eigenschaften von den eingesetzten IF geprägt sind und im gefüllten System durch denselben Wirkungsmechanismus gesteuert werden, wie auch in der ungefüllten Kautschukschmelze. Die mit steigendem IF-Gehalt vergleichbaren Werte des bezogenen Moduls in den gefüllten und ungefüllten Systemen sind auf den Verdünnungseffekt der IF im Polymer zurückzuführen. Entsprechend führt eine IF-Zugabe sowohl in den gefüllten als auch in den ungefüllten Systemen zu einer vergleichbaren Vergrößerung der Verhakungsabstände (bzw. Abnahme der Verhakungsdichte) der Ketten. Die translatorische Verschiebung der Knäuelschwerpunkte wird in beiden Systemen gleichermaßen erleichtert,

wodurch in der Summe der Widerstand des Systems bei einer Deformation kleiner wird. Anhand der Speichermodul-Messungen ist daher die weichmachende Wirkung der IF auf die gefüllten Systeme ersichtlich.

8.1.2 Mischungen mit Carbon nanotubes

Die viskoelastischen Eigenschaften der Mischungen aus FKM-CNT und FKM-IF-CNT wurden ebenfalls anhand der Amplitudenabhängigkeit des G' mit RPA-Messungen bestimmt (Abb. 101).

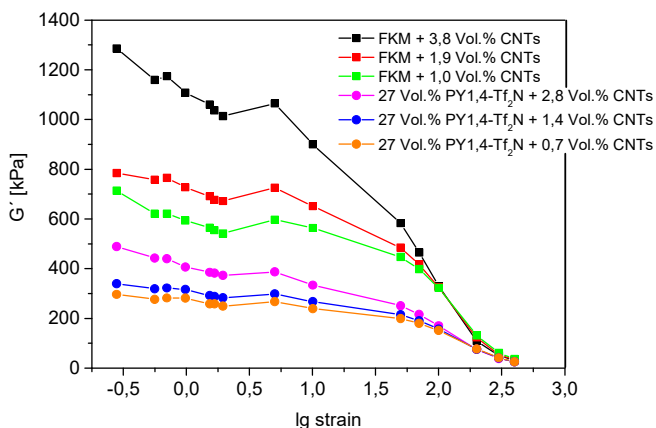


Abb. 101: Darstellung des Speichermoduls der mit CNTs gefüllten FKM- und FKM-IF-Mischungen in Abhängigkeit der Deformationsamplitude.

Schon bei geringen CNT-Konzentrationen wurde bei FKM-Mischungen ohne IF eine ausgeprägte Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls festgestellt, die auf die Existenz einer niedrigen Perkolationschwelle hindeutet. Diese liegt im Bereich von 1,5-2 Vol. %. Oberhalb der Perkolationschwelle wird ein CNT-Netzwerk aufgebaut, dass durch einen exponentiellen Anstieg von G'_0 und einen amplitudenabhängigen

Abfall des Speichermoduls charakterisiert ist. Die im Vergleich zu Ruß deutlich niedrigere Perkolationschwelle erklärt sich aus dem hohen Aspektverhältnis und der hohen spezifischen Oberfläche der CNTs. Mit steigender Deformation im RPA Versuch werden die Wechselwirkungen zwischen den Nanoröhren gelöst, das Füllstoffnetzwerk bricht zusammen und der Speichermodul sinkt in Abhängigkeit der Amplitude auf das Niveau des ungefüllten Systems. Der Payne Effekt ist bei CNT-Konzentrationen von 1,0 bzw. 1,9 Vol. % weniger stark ausgeprägt, der Speichermodul zeigt einen vergleichsweise geringen amplitudenabhängigen Abfall im Bereich kleiner Deformationen. Die CNT-Konzentration liegt unterhalb der Perkolationschwelle.

Eine IF-Zugabe zu den FKM-CNT-Systemen führt wie auch in den rußgefüllten Systemen zu deutlich geringeren Speichermodulwerten, einem breiten G' -Plateau, dass im Bereich kleiner Deformationen von der Amplitude unabhängig ist.

Dieses Ergebnis deutet auf eine von den IF bewirkte Verschiebung der Perkolationschwelle zu höheren CNT-Konzentrationen hin, was auch als Verdünnungseffekt bezeichnet werden kann. Eine Verteilung der CNTs erfolgt in den weichgemachten Systemen so, dass ein stabiles Füllstoffnetzwerk erst bei hohen Dosierungen gebildet wird. Hier zeigt sich ein

ähnlicher Effekt wie bei den rußgefüllten FKM-IF-Mischungen. Die IF-Ionen könnten sowohl mit dem Polymer als auch mit der CNT-Oberfläche wechselwirken und die Füllstoff-Füllstoff Wechselwirkungen beeinträchtigen.

Werden die viskoelastischen Eigenschaften der FKM-CNT- und FKM-IF-CNT-Systeme anhand des normierten Speichermoduls miteinander verglichen, so zeigt sich ein übergreifender Wirkungsmechanismus (Abb. 102).

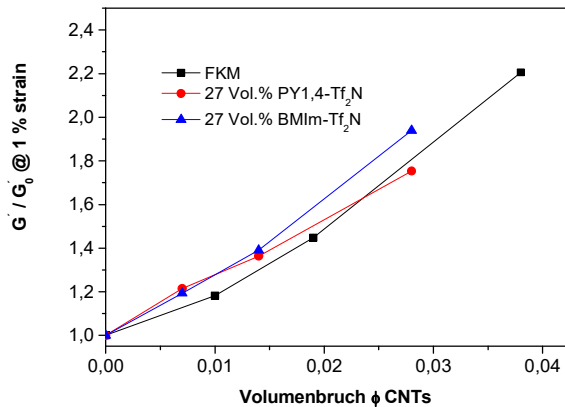


Abb. 102: Darstellung des normierten Speichermoduls der FKM-CNT- und der FKM-IF-CNT-Systeme in Abhängigkeit vom CNT-Volumenbruch dargestellt.

Der bezogene Speichermodul steigt nach CNT-Einarbeitung in dem reinen FKM-System nach derselben Gesetzmäßigkeit an, wie bei den „weichgemachten“ FKM-IF-Systemen. Somit werden die viskoelastischen Eigenschaften der Mischungen aus FKM und CNTs durch eine IF-Zugabe nur geringfügig beeinflusst. Die Verstärkung wird vor allem durch die Art des Füllstoffs bestimmt.

8.2 Beeinflussung der bisphenolischen Vernetzung durch CNTs

Bei der Untersuchung des Vernetzungsverhaltens der FKM-IF-CNT-Mischungen mit Hilfe der Aufzeichnung von Vernetzungsisothermen, wurde festgestellt, dass die Zugabe von CNTs zum FKM die bisphenolische Vernetzung auf ein ähnliches Niveau beschleunigt, wie dieses durch Zugabe von IF der Fall ist. In FKM, der mit IF weichgemacht wurde, zeigt sich mit steigendem CNT-Anteil eine bestimmte Verzögerung der optimalen Vernetzungszeit. Dieses ist zur Verdeutlichung in Abb. 103 dargestellt.

Die Zugabe von CNTs und IF führt zur einer Reaktionsbeschleunigung, wird aber mit höherem CNT-Gehalt wieder verlangsamt. Bei reinen FKM-Mischungen wird mit Zugabe von 1 Vol. % CNTs die Vulkanisationszeit von 3,5 min auf ca. 1 min verringert, bei gleichzeitiger Reduzierung der Inkubationszeit. Mit weiterer Zugabe von CNTs bleibt t_{90} auf einem konstanten Niveau. Der beschleunigende Einfluss der CNTs kann hier nicht ausreichend aufgeklärt werden, allerdings bieten folgende Hypothesen einen ersten Erklärungsansatz.

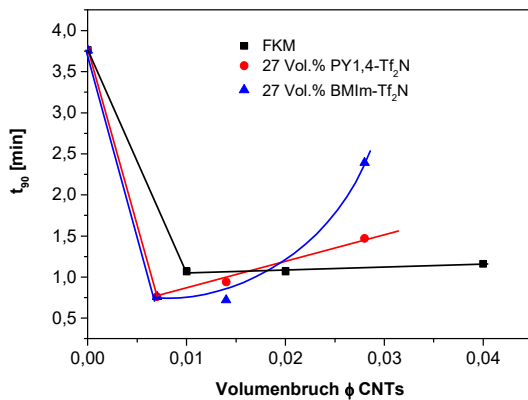


Abb. 103: Darstellung der t_{90} -Vernetzungszeit in Abhängigkeit vom CNT-Volumenbruch.

Der schnellere Vernetzungsmechanismus mit Zugabe von CNTs könnte aus Verunreinigungen durch den Herstellungsprozess oder der hohen Oberflächenaktivität der Nanoröhren resultieren [168],[170]. In der Literatur wird angeführt, dass trotz intensiver Aufarbeitung nicht alle Verunreinigungen aus den CNTs entfernt werden können [168]. Auf der einen Seite können dies metallische Verunreinigungen z.B. Kobalt-, Molybdän oder Eisenoxide, auf

der anderen Seite aber auch Nano-Graphit-Verunreinigungen sein. Welche dieser Verunreinigungen eine Katalyse des bisphenolischen Vernetzungsprozesses hervorrufen könnten, wurde bislang noch nicht näher untersucht. Allerdings ist bekannt, dass die bisphenolische Vernetzung von FKM durch die Verwendung von Metalloxiden aktiviert wird. Somit ist es plausibel, dass die Metalloxidreste aus der CNT-Herstellung die Vernetzung katalysieren könnten.

Ein zweiter Grund könnte in einer Vernetzungsaktivierung auf der CNT-Oberfläche zu finden sein, vergleichbar mit der katalytischen Wirkung einer Platinoberfläche. Die Aktivierung würde in diesem Fall simultan an der CNT-Oberfläche und durch die Metalloxide erfolgen, was wiederum in einer deutlich schnelleren Vernetzung resultieren könnte.

Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Fall der CNT-IF-Systeme mit höherem CNT-Gehalt könnte über die Adsorption von IF-Ionen an der CNT-Oberfläche erklärt werden. Bei einer CNT-Konzentration von 7 Vol. % überwiegt die beschleunigende Wirkung der IF auf die bisphenolische Vernetzung. Wird der CNT-Gehalt erhöht, nimmt die Anzahl der IF-Ionen zu, die auf der CNT-Oberfläche adsorbiert werden. Dem Gesamtsystem werden vulkanisationsbeschleunigende Spezies entzogen und die Vernetzungszeit steigt wieder an. Zudem kann das Imidazolium-Kation stärkere Wechselwirkungen mit der CNT-Oberfläche, aufgrund seiner Ionenstärke, der Ladungsdelokalisierung am π -System und des aziden H-Atoms in C(2)-Position aufbauen als das Pyrrolidinium-Kation. Dieses könnte zu einer stärkeren Adsorption der Imidazolium-Kationen an der CNT-Oberfläche führen als bei Pyrrolidinium-Kationen und eine mögliche Erklärung dafür sein, warum die Vernetzungszeit der Mischungen aus FKM, CNT und BMIm-Tf₂N mit zunehmenden CNT-Gehalt stärker ansteigt als bei den Mischungen aus FKM, CNT und PY1,4-Tf₂N.

8.3 Spannungs – Dehnungs – Verhalten der gefüllten Elastomersysteme

Die Zugabe von aktiven Füllstoffen führt im Allgemeinen zu einer Erhöhung der Reißfestigkeit. Diese nimmt mit dem Anteil an Füllstoff, dessen spezifischer Oberfläche und Oberflächenaktivität zu. Der hier für FKM verwendete Thermalruß N990 ist als inaktiver oder nichtverstärkender Ruß bekannt, was auf die geringe Oberflächenaktivität zurückgeführt wird, die wiederum auf einen hohen Anteil graphitartiger Strukturen zurückgeht. Nichtsdestotrotz kann der Ruß N990 eine hydrodynamische Verstärkung zeigen, wie dies bereits bei der Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der gefüllten FKM-Systeme beschrieben wurde.

In den HNBR-Systemen wurde der Ruß N550 eingesetzt, der als mittelaktiver Ruß bekannt ist. Aufgrund der Verstärkungseigenschaften im HNBR zeigen die rußgefüllten HNBR-Systeme deutlich höhere Reißfestigkeiten als die ungefüllten HNBR-Elastomere.

8.3.1 Bisphenolisch vernetzter FKM

Bezogen auf die Zug-Dehnungs-Eigenschaften der bisphenolisch vernetzten FKM-IF-Systeme resultiert der hydrodynamische Verstärkungseffekt des Rußes N990 in einer Erhöhung der Reißfestigkeit von 7 MPa für den ungefüllten, auf 13 MPa für den gefüllten FKM. In Abb. 104 sind die Zug-Dehnungskurven der gefüllten FKM-IF-Elastomere dargestellt.

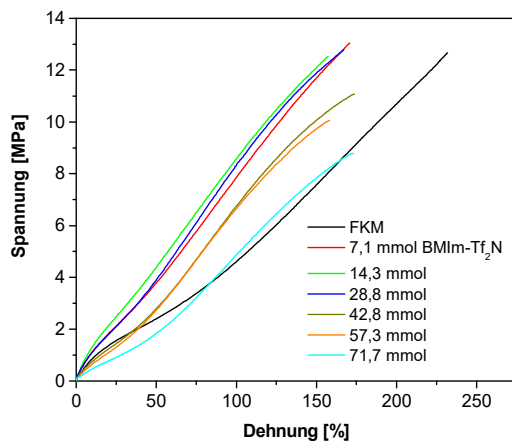


Abb. 104: Zug-Dehnungskurven der gefüllten FKM-Mischungen am Beispiel der IF BMIIm-Tf₂N.

Durch den verstärkenden Füllstoffeinfluss liegt der Spannungswert des gefüllten FKM-Elastomers ohne IF bei einer Dehnung von 100 % mit 4,5 MPa deutlich oberhalb des Spannungswertes des ungefüllten FKM-Elastomers ohne IF mit 1,5 MPa.

Ähnlich wie im Fall der ungefüllten Systeme, werden für die gefüllten FKM-IF-Elastomere im Bereich mittlerer Dehnungen höhere Spannungswerte gemessen, als für den gefüllten FKM ohne IF. Aufgrund der Wirkung der IF auf

das Vernetzungsverhalten, könnte die Elastizität mit einer IF-Zugabe zunächst zugenommen haben, bevor sie ab einer IF-Konzentration von 30 mmol wieder abnimmt.

Das trotz hoher IF-Konzentrationen bei einer Dehnung von 100 % für alle IF-haltigen Systeme höhere Spannungswerte gemessen wurden, als im Vergleich zur gefüllten Referenz

ohne IF, stellt eine ungewöhnliche Auswirkung einer niedermolekularen Verbindung dar. Abweichend von der üblich festzustellenden proportionalen Abnahme der Spannungswerte, mit der Konzentrationserhöhung von niedermolekularen Verbindungen, zeigt sich hier ein gegenteiliges Verhalten. Diese Beobachtung kann mithilfe des Modells der immobilisierten Polymerschicht erklärt werden, die eine Verstärkung des Polymers mit einer besseren Phasenbindung zum Füllstoff korreliert (s. Kap. 3.4.1). Demnach hat auch die Vernetzungsdichte einen Einfluss auf die verstärkende Wirkung des Füllstoffs im Polymer, denn mit höherer Anzahl von Vernetzungsstellen, würde der Modul der Zwischenschicht weiter erhöht. Im Vergleich zur gefüllten Referenz ohne IF, wird die weichmachende Wirkung der IF, aufgrund der höheren Vernetzungsdichte der IF-haltigen Systeme und der somit höheren Verstärkung des Materials, kompensiert. Als Folge liegen die Modulwerte bei 100 % Dehnung der FKM-IF-Elastomere mit hoher IF-Konzentration über den Modulwerten der Referenz ohne IF.

Die Reißdehnung der gefüllten Materialien, in Abb. 104 angezeigt, wird mit steigender IF-Zugabe von ca. 225 % auf 150 % verringert. Betrachtet man die Gesamtdifferenz der reduzierten Reißdehnung, ausgehend von der Referenz hin zum System mit höchstem IF-Gehalt, ist wiederum kein Unterschied zwischen den gefüllten und den ungefüllten Systemen festzustellen. In beiden Fällen beträgt die Differenz ca. 75 % Dehnung. Die abnehmende Reißdehnung mit steigendem IF-Gehalt ist durch den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf das Vernetzungsverhalten des bisphenolischen FKM und mithilfe der Wechselwirkungen zwischen den Tf_2N -Anionen und dem FKM erklärbar.

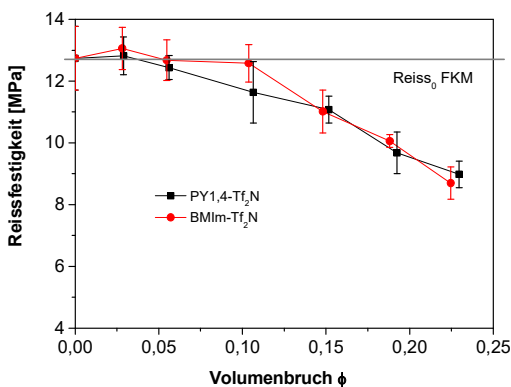


Abb. 105: Darstellung der Reißfestigkeit der FKM-IF-Elastomere in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch.

im Vergleich zur Referenz höhere bzw. ähnliche Reißfestigkeiten bis zu einem Volumenbruch von 0,10 gemessen, wo sich die FKM-IF-Elastomere innerhalb der IF-Gelierungsgrenze befinden. Der Effekt kann mit guter Wahrscheinlichkeit auf das bereits oben beschriebene Ionennetzwerk (s. Kap. 6.4), welches zu einer konstanten Stabilität des

Die Reißfestigkeit der untersuchten Systeme zeigt im Vergleich zur Referenz konstante Werte, bis zu einem IF-Volumenbruch von ca. 0,10 und sinkt anschließend linear mit steigender IF-Konzentration. Dies wird durch eine Auftragung der Reißfestigkeit in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch verdeutlicht (Abb. 105).

Dieses bemerkenswerte Ergebnis korreliert mit dem Ergebnis der ungefüllten Mischungen. In beiden Systemen werden

Polymernetzwerks trotz Weichmacherzugabe durch Wechselwirkungen der IF-Ionen mit den Polymerketten beiträgt, zurückgeführt werden.

8.3.2 Peroxidisch vernetzter FKM

Auch in den gefüllten Systemen des peroxidisch vernetzten FKM wurde dem Ruß N990 wie erwartet eine ähnliche hydrodynamische Verstärkung nachgewiesen. Die Reißfestigkeit des FKM steigt von 6 MPa durch die 30 phr Ruß auf 17,5 MPa. Der Einfluss der IF auf das Zug-Dehnungs-Verhalten der gefüllten, peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere ist in Abb. 106 dargestellt.

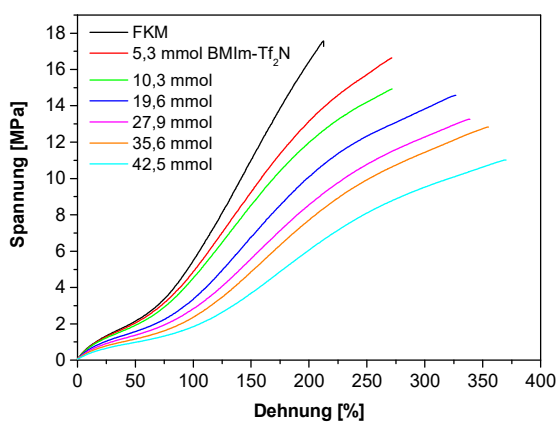


Abb. 106: Zug-Dehnungskurven der gefüllten, peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere am Beispiel der IF BMIm-Tf₂N.

ungefüllten Systemen mit 7 Vol. % bereits deutlich kleiner war als in den bisphenolisch vernetzten FKM-IF-Systemen. Hier ist auch nach einer Füllstoffzugabe der Gelierungsbereich noch messbar.

Die Reißdehnung der untersuchten Systeme steigt in Abhängigkeit der IF-Konzentration sukzessive an, wobei die Reißfestigkeit mit steigendem IF-Gehalt linear abnimmt. Beide Phänomene stimmen überein mit dem in [83] dargestellten Verhalten von niedermolekularen Verbindungen in Polymermaterialien. Diesem Standardverhalten entspricht eine größer werdende Reißdehnung mit zunehmendem Gehalt an niedermolekularen Verbindungen, bei gleichzeitig sinkender Reißfestigkeit.

Verglichen mit den ungefüllten Materialien, wo eine konstante Reißfestigkeit im Bereich kleiner IF-Konzentrationen beobachtet wurde, ist dieser Effekt für die gefüllten Materialien nicht feststellbar (Abb. 107).

Sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Spannungswerte im Bereich 100-150 % Dehnung nehmen mit steigendem IF-Gehalt ab. Hieran zeigt sich die Weichmacherwirksamkeit der IF. Der in den ungefüllten Materialien beobachtete „Gelierungsbereich“ ist in den rußgefüllten Systemen nicht mehr zu beobachten. Die IF könnten mit der Rußoberfläche wechselwirken, was im Fall der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Systeme einen „Gelierungsbereich“ verhindert, da dieser Bereich in den

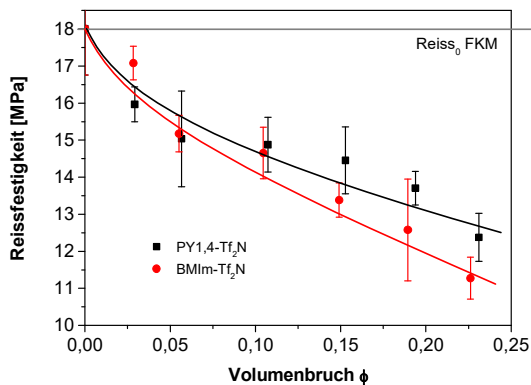


Abb. 107: Darstellung der Reißfestigkeit der peroxidisch vernetzten FKM-IF-Elastomere in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die graue Linie kennzeichnet die Reißfestigkeit des FKM ohne IF.

Da der Füllstoff den einzigen Unterschied zwischen den gefüllten und ungefüllten Materialien darstellt, hat die Füllstoffzugabe die Wechselwirkungen zwischen den Ionen der IF mit dem FKM entscheidend beeinflusst. Sowohl die IF mit dem Imidazolium- als auch mit dem Pyrrolidinium-Kation zeigen in Abb. 107 einen ähnlichen Einfluss. Es ist vorstellbar, dass die IF-Ionen Wechselwirkungen mit der Füllstoffoberfläche eingehen und dadurch die Wechselwirkungen der Polymerkette mit den IF-Ionen abgeschwächt oder sogar vollständig aufgelöst werden. Diese Hypothese stützt sich auf das Fehlen eines „Gelierungsbereichs“. Außerdem wird die Vernetzungsdichte des peroxidisch vernetzten FKM, im Gegensatz zum bisphenolisch vernetzten FKM, durch eine IF-Zugabe nicht erhöht. Daher wird das Netzwerk im peroxidisch vernetzten FKM nicht durch eine höhere Vernetzungsdichte gegen eine Weichmacherzugabe stabilisiert und die Reißfestigkeit fällt mit steigender IF-Konzentration.

8.3.3 Zug – Dehnungs – Verhalten der gefüllten HNBR – IF – Systeme

Die Zugabe eines konstanten Rußgehalts von 50 phr N550 führt, aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche und Aktivität dieses Rußes, im HNBR zu signifikant höheren Spannungswerten. Grundsätzlich liegen die Spannungswerte der gefüllten HNBR-Elastomere im gesamten Dehnungsbereich deutlich oberhalb der Spannungswerte der ungefüllten HNBR- und der mit Ruß N990 gefüllten FKM-Systeme. Hieran lässt sich der Verstärkungseffekt des N550 erkennen, der im Vergleich zum N990 eine aktivere Oberfläche besitzt. Entsprechend höher sind die Verstärkungseffekte des N550.

Die Reißfestigkeit wird im Vergleich zum ungefüllten HNBR-Elastomer um den Faktor 7 angehoben (vgl. Abb. 87). In Abb. 108 sind die Zug-Dehnungskurven der gefüllten HNBR-Elastomere nach Zugabe der IF PY1,4-Tf₂N dargestellt.

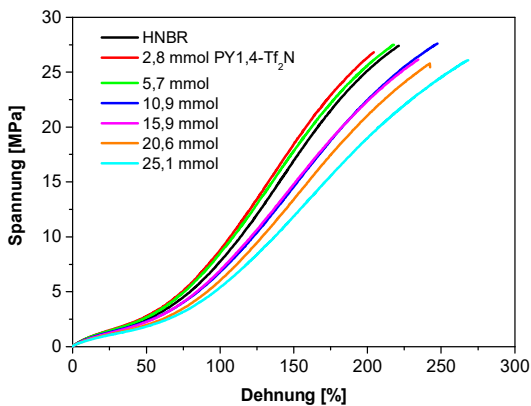


Abb. 108: Zug-Dehnungskurven der mit N550 gefüllten HNBR-IF-Elastomere am Beispiel der IF PY1,4-Tf₂N.

Elastizitätsmoduls und der Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen führt. Konzentrationen von ≥ 6 Vol. % führen zu niedrigeren Werten im beschriebenen Dehnungsbereich. Hier überwiegt die Weichmacherwirkung der IF. Durch den Verdünnungseffekt sind pro Volumeneinheit weniger Polymerketten vorhanden die vernetzt werden können. Das resultierende Netzwerk ist mechanisch weniger stabil.

Die Reißdehnung der untersuchten Systeme steigt in Abhängigkeit der IF-Konzentration ab einer Konzentration von 5,7 mmol (6 Vol. %) stetig an. Durch den „Gelierungsbereich“, der bereits beim Elastizitätsmodul und den Spannungswerten im Bereich mittlerer Dehnungen angeführt wurde, könnte sich eine konstante Reißdehnung bis zu einer IF-Konzentration von 5,7 mmol (6 Vol. %) ergeben. Konzentrationen von ≥ 6 Vol. % führen zu höheren Reißdehnungen. Der Verdünnungseffekt der IF sorgt dafür, dass die untersuchten Systeme zu höheren Dehnungen deformiert werden können.

Aus Abb. 109 ist ersichtlich, dass die Reißfestigkeiten der HNBR-IF-Elastomere im Bereich kleiner IF-Konzentrationen oberhalb des Referenzwertes liegen. Demzufolge wird die Verstärkung durch IF erneut beobachtet.

In Bezug auf die Reißfestigkeit korreliert der Konzentrationsbereich von 6 Vol. %, in dem die Reißfestigkeit zunimmt, mit dem weiter oben beschriebenen „Gelierungsbereich“ der IF. Wie bereits zuvor dargelegt wird das Netzwerk der HNBR-IF-Elastomere in diesem IF-Konzentrationsbereich durch die Wechselwirkungen des Ionennetzwerks mit den Polymerketten stabilisiert. Die Reißfestigkeit bleibt dadurch zunächst konstant oder steigt sogar leicht an. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Beweis für die ungewöhnliche Wirkung der IF. Dem Autor dieser Arbeit ist kein Weichmachersystem bekannt, das neben der Minderung der T_g und der Viskosität einen ähnlichen verstärkenden Einfluss auf bruchmechanische Eigenschaften wie die Reißfestigkeit ausübt. Diese bisher nicht bekannte

Der Elastizitätsmodul bleibt bis zu einer IF-Konzentration von 5,7 mmol (6 Vol. %) auf einem, im Vergleich zur Referenz, konstanten Wertenniveau. Auch bei einer Dehnung von 100 % wurden bis zu dieser IF-Konzentration konstante Spannungswerte gemessen. Beide Effekte könnten auf eine Gelierung der IF im HNBR zurückzuführen sein. Ähnlich wie im FKM wird das Netzwerk des HNBR durch Wechselwirkungen mit dem Ionennetzwerk der IF stabilisiert, was zu konstanten Werten bezüglich des

Kombination von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ist eindeutig der besonderen Struktur der IF zuzuschreiben.

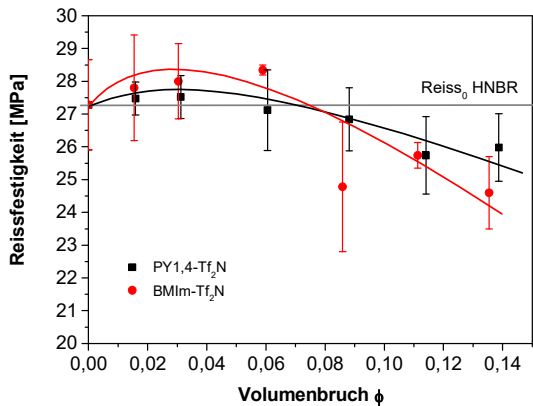


Abb. 109: Darstellung der Reißfestigkeit der HNBR-IF-Elastomere in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Die graue Linie kennzeichnet die Reißfestigkeit des HNBR ohne IF.

nimmt die Reißfestigkeit bei maximalem IF-Gehalt lediglich um ca. 2 MPa ab.

Bei Konzentrationen oberhalb von 6 Vol. % überwiegt die weichmachende Wirkung der IF. Die Spannungswerte im mittleren Dehnungsbereich und die Reißfestigkeiten werden geringer, da sukzessive Polymermaterial gegen niedermolekulare Verbindung ausgetauscht wird. Dadurch sind weniger Vernetzungsstellen vorhanden, sowie weniger Polymer-Füllstoff Wechselwirkungen möglich. Das Material wird weicher und verliert an mechanischer Stabilität. Nichtsdestotrotz

8.3.4 Zug – Dehnungs – Verhalten von FKM – IF – CNT – Elastomeren

Elastomermaterialien auf Basis von Fluorkautschuk zeigen bezüglich Reißfestigkeit und Reißdehnung, im Vergleich zu NR oder HNBR, schlechte mechanische Eigenschaften. Das allgemeine mechanische Eigenschaftsprofil von Kautschuken kann durch die Einarbeitung von CNTs entscheidend verbessert werden. Im „Deutschen Institut für Kautschuktechnologie“ (DIK) wurde dies unter anderem für Systeme aus Silikonkautschuk und CNTs bereits festgestellt [117].

Es wurde daher versucht, durch das Einarbeiten von CNTs die mechanischen Eigenschaften des FKM zu verbessern. Aufgrund der hohen Scherkräfte, die während der Verarbeitung von Kautschukmaterialien entstehen, können die Röhren der CNTs mit längerer Einarbeitungszeit abgebaut werden, was in geringeren mechanischen Eigenschaften resultiert [169]. Wie bereits gezeigt werden konnte, fungieren die hier eingesetzten IF als Weichmacher. Folglich werden CNTs nach IF-Zugabe mit geringerer Scherbeanspruchung in den FKM eingearbeitet.

In diesem Zusammenhang soll hier untersucht werden, ob sich die Weichmacherwirkung der IF positiv auf die mechanischen Eigenschaften der FKM-CNT-Systeme auswirkt. Grundsätzlich wurde zunächst der Einfluss verschiedener CNT-Konzentrationen auf das mechanische Eigenschaftsprofil des vernetzten FKM untersucht. Anschließend wurde dieses System um die Zugabe ionischer Flüssigkeiten erweitert. In Abb. 110 sind die Zug-Dehnungskurven der FKM-CNT-Systeme, dargestellt.

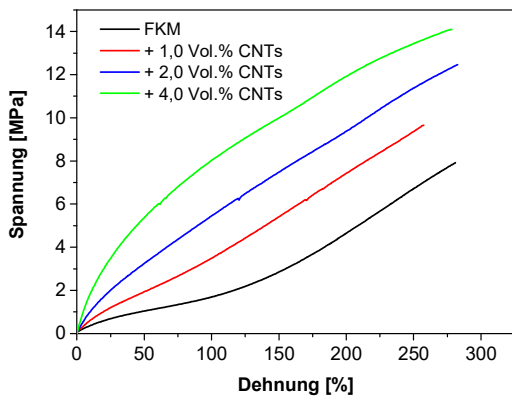


Abb. 110: Zug-Dehnungskurven der vernetzten, mit CNTs gefüllten FKM-Elastomere.

Bezogen auf die Mischungen aus FKM und CNTs, ist vor allem ein signifikanter Anstieg des Young-Moduls im Bereich kleinster Dehnungen und der Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen, von 50 % bis 200 %, zu verzeichnen (Abb. 110). Bei einer Dehnung von 50 % wurde ein um den Faktor 5 höherer Spannungswert mit Zugabe von 4 Vol. % CNTs gemessen. Dieses Verhalten charakterisiert den Verstärkungseffekt der CNTs in der Kautschukmatrix und korreliert mit den Ergebnissen, die in [117] gefunden wurden. Der besondere Anstieg der Spannungswerte im Bereich mittlerer Dehnungen mit CNTs stellt einen für CNTs typischen Verstärkungseffekt dar, der mit herkömmlichen Füllstoffen nicht erreicht werden kann. Trotz des hohen verstärkenden Charakters der CNTs im FKM, bleibt die Reißdehnung annähernd konstant. Bei Zugabe von bis zu 4 Vol. % CNTs werden im Vergleich zum ungefüllten FKM gleiche Reißdehnungswerte erzielt. Gleichzeitig nimmt die Reißfestigkeit, verglichen mit dem ungefüllten Elastomer, um den Faktor 2 zu und im Vergleich zu einer wesentlich höheren Dosierung an Ruß N990 um 15 %. Somit wurden die mechanischen Eigenschaften des reinen FKM mit Zugabe von CNTs entscheidend verbessert. Die Verbesserung wird zurückgeführt auf die sehr hohe Polymer-Füllstoff-Kontaktfläche und das Aspektverhältnis der CNTs.

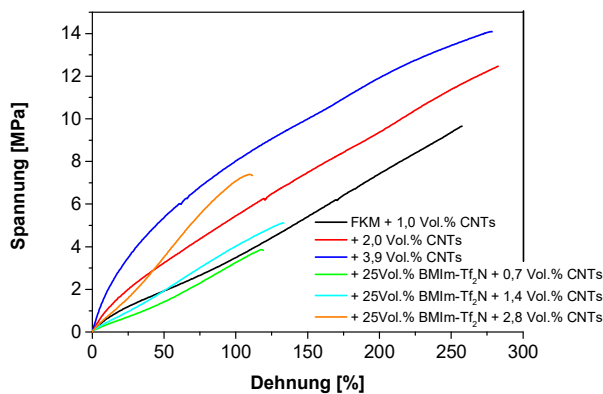


Abb. 111: Darstellung der Zug-Dehnungskurven der mit CNTs gefüllten FKM-Elastomere im Vergleich zu den Elastomeren aus FKM, CNTs und IF.

Die höhere mechanische Festigkeit wird jedoch mit Zugabe der ionischen Flüssigkeiten wieder eingebüßt, wie aus einem Vergleich der mit CNTs gefüllten FKM-Elastomere ohne IF und den FKM-Systemen, bestehend aus FKM, CNTs und der IF BMIm-Tf₂N, hervorgeht (Abb. 111).

Sowohl für die Reißfestigkeit, als auch die Reißdehnung, werden deutlich geringere Werte gemessen. Durch Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeiten mit der CNT-Oberfläche kommt es zu einer Abnahme der

Verstärkungseffekte, die sich in niedrigeren Spannungswerten bei Dehnungen um 50 % abzeichnen. Es ist vorstellbar, dass die Kationen der IF die elektronegative Oberfläche der CNTs besetzen und so die Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen CNTs und Fluorkautschuk reduzieren. Zu der Elektronegativität der CNT-Oberfläche kommt es durch die Pyramidalisierung der bei Graphit planar angeordneten C–C-Bindungen als direkte Konsequenz des Röhrencharakters der CNTs. Die Abschirmung der Oberfläche durch eine doppelte Ladungsschicht, könnte die Ursache für diese unzureichende Phasenanbindung sein.

Folglich konnte die, durch das Einarbeiten der CNTs in die IF-FKM-Elastomere, gewünschte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften nicht erreicht werden.

Bei einer Dehnung von 50 % zeigen die mit CNT gefüllten FKM Elastomere deutlich höhere bezogene Modulwerte, als im Vergleich zum ungefüllten FKM. Wie Abb. 112 zu entnehmen ist, konnte in diesem Zusammenhang eine mechanische Perkolationschwelle im Bereich von 1 Vol. % CNTs festgestellt werden.

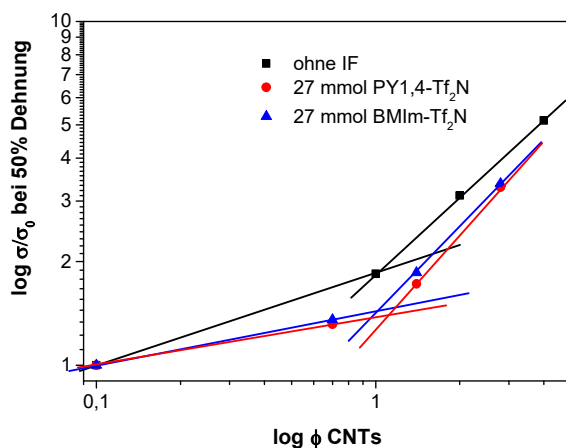


Abb. 112: Darstellung der bezogenen Modulwerte bei einer Dehnung von 50 % in Abhängigkeit der CNT-Konzentration.

Die ansteigenden bezogenen Modulwerte mit zunehmendem CNT-Gehalt werden auf die verstärkende Wirkung der CNTs im FKM zurückgeführt und können als Verstärkungsfaktor betrachtet werden. Bei einem CNT Volumenanteil von 2 % beträgt der bezogene Modulwert ca. 3,5 im FKM ohne IF. Nach Zugabe von 30 Vol. % Ruß N990 wurde ein bezogener Modulwert von 2,4 festgestellt. CNTs besitzen im Vergleich zum Ruß eine deutlich

höhere spezifische Oberfläche und ein hohes Masse zu Volumen- und Aspektverhältnis. Es werden im Vergleich zum Ruß stärkere Polymer-Füllstoff Wechselwirkungen aufgebaut. Dadurch zeigen CNTs ein deutlich höheres Verstärkungspotential. Des Weiteren wird die Perkolationschwelle mit IF-Zugabe nicht verändert. Zwar legen die zuvor gezeigten Ergebnisse den Verdacht nahe, dass durch eine Adsorption von IF-Ionen auf der CNT-Oberfläche, die Wechselwirkungen zwischen Fluorkautschuk und CNTs reduziert werden und dies zu einer abnehmenden Reißfestigkeit und Reißdehnung führt. Allerdings werden die Füllstoff-Füllstoff-Kontakte durch eine IF-Zugabe nicht verändert, wie die identische Perkolationschwelle im Bereich von 1 Vol. % CNTs zeigt.

Die durch die IF abgeschwächte Wechselwirkung zwischen FKM und den CNTs, die zu deutlich niedrigeren Modulwerten führt, entspricht im Ergebnis einer Weichmacherwirkung, obwohl in diesem Fall die IF vor allem die Grenzschicht zum Füllstoff und nicht die gesamte Matrix „weichmachen“. Das Material beinhaltet pro Volumeneinheit weniger Polymerketten, die mit der CNT Oberfläche wechselwirken und eine Kraft- bzw. Impulsübertragung auf das Füllstoffpartikel realisieren. Sowohl die IF PY1,4-Tf₂N als auch die IF BMIm-Tf₂N zeigen vergleichbare Effekte, was im Wesentlichen bedeutet, dass eine aliphatische oder aromatische Ringstruktur der Kationen keine signifikanten Unterschiede in den Wechselwirkungen zur CNT-Oberfläche aufbauen.

8.4 Eindruckhärte der gefüllten IF – Elastomere

Mit Bestimmung der Eindruckhärte (Shore A) wird der Widerstand von Elastomermaterialien gegen das Eindringen eines Indentors gemessen. Die Härte hängt von den viskoelastischen Eigenschaften des Elastomers ab und ermöglicht Aussagen über den Vernetzungszustand und den Füllstoffeinfluss.

8.4.1 Härte der rußgefüllten FKM – IF – Systeme

Wie bei den ungefüllten Elastomeren wurde mit dieser Messmethode der Einfluss der IF in den gefüllten FKM– und HNBR-Elastomeren untersucht, um aus der vergleichenden Betrachtung verschiedene IF Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuzeigen (Abb. 113).

Wie im Fall des ungefüllten FKM wurde im Bereich geringer IF-Konzentrationen ein Anstieg

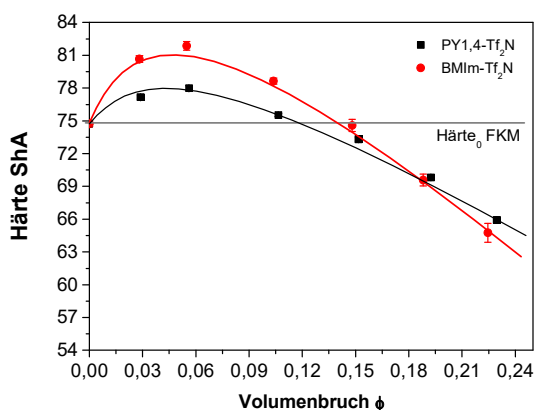


Abb. 113: Darstellung der Härte Shore A für die gefüllten FKM-IF-Elastomere.

der Härte im Konzentrationsbereich der „Gelierung“ der IF im FKM festgestellt.

Dadurch wird das Polymernetzwerk über Wechselwirkungen zwischen dem Ionennetzwerk und den Polymerketten zunächst stabilisiert und die Härte bleibt über dem Referenzwert. Anschließend überwiegt die Weichmacherwirkung der IF und die Härte sinkt mit steigender IF-Konzentration.

Das Härteplateau im Bereich geringer Konzentrationen ist in den gefüllten

Systemen stärker ausgeprägt als in den ungefüllten. Hier könnte wiederum eine Korrelation wie beim Zug-Dehnungs-Verhalten, zwischen immobilisierter Polymerschicht, Vernetzungsdichte und verstärkender Wirkung des Füllstoffs gefunden werden. Unter der

Annahme, dass durch die höhere Vernetzungsdichte die räumliche Fixierung der Polymerketten in der Zwischenschicht zunimmt, dadurch die verstärkende Wirkung des Füllstoffs erhöht wird, bei gleichzeitig steigendem Modul der Zwischenschicht, würden als Folge die Widerstandskräfte im Material gegen das Eindringen des Indentors ebenfalls zunehmen. Neben den Polymer-Ionen Wechselwirkungen, sowie der höheren Vernetzungsdichte, bestimmt demnach zusätzlich die erhöhte Füllstoffverstärkung die Widerstandskraft des Materials gegen Deformation. Als Folge der zusätzlichen Widerstandskraft ist das Härteplateau im Fall der gefüllten Systeme stärker ausgeprägt.

Die Härte der gefüllten FKM-Elastomere wurde mit IF-Zugabe deutlich erniedrigt, von 75 ShA für das Referenzmaterial ohne IF, auf bis zu 65 ShA nach Zugabe von 22 Vol. % IF. Die Geradensteigungen bestätigen die bisherigen Beobachtungen, dass die Substanz BMIm-Tf₂N eine höhere Weichmacherwirksamkeit besitzt als die Verbindung PY1,4-Tf₂N. Diese Beobachtung wird im Verlauf der Ergebnisdarstellung zu den Härtemessungen der gefüllten HNBR-IF-Elastomere noch einmal detaillierter und zusammenfassend betrachtet, da die Härteerniedrigung nach IF-Zugabe in beiden Elastomersystemen auf gleichen Mechanismen beruht.

Die Ergebnisse der Härtebestimmungen der gefüllten, peroxidisch vernetzten Elastomere zeigen einen zum bisphenolischen System vergleichbaren Verlauf (s. Abb. 122 in 10). Es wurde hier die Härte der gefüllten und der ungefüllten Vulkanisate dargestellt und in Abhängigkeit der IF-Konzentration miteinander verglichen. Wie im Fall der gefüllten, bisphenolisch vernetzten FKM-Elastomere konnte im Bereich geringer Konzentrationen ein Härteplateau festgestellt werden, dass auf die beschriebenen Wechselwirkungen zwischen FKM und IF zurückzuführen ist. Weitgehend korreliert der Bereich mit konstanter Härte mit der bereits zuvor identifizierten Gelierungsgrenze der IF. Die Härte der gefüllten Systeme konnte insgesamt auf bis zu 55 ShA erniedrigt werden.

8.4.2 Härte der rußgefüllten HNBR – IF – Systeme

Bei gefüllten HNBR-IF-Elastomeren zeichnet sich ab, dass der „Gelierungseffekt“, der von den IF ausgelöst wird, sich weitgehend unabhängig von der Polymermatrix auf physikalisch mechanische Eigenschaften auswirkt (Abb. 114)

Die Härte der gefüllten Elastomere zeigt im Bereich geringer Konzentrationen ein Härteplateau. Eine höhere Steigung der Ausgleichgeraden entspricht einer höheren Weichmacherwirksamkeit.

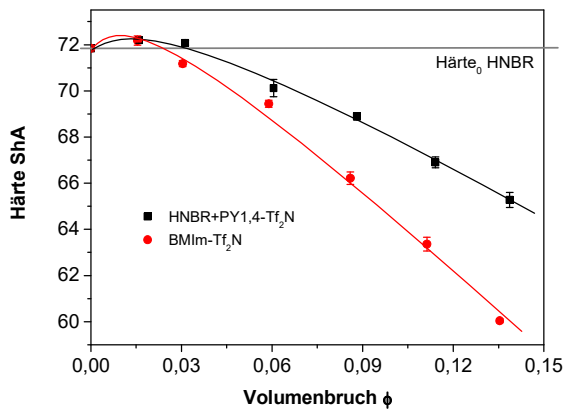


Abb. 114: Darstellung der Shore A Härte der gefüllten HNBR-IF-Elastomere.

Bei diesem System wird ein Plateaubereich der Härte bis zu einer IF-Konzentration von 4 Vol. % festgestellt. Dies entspricht der Gelierungsgrenze der IF in den gefüllten HNBR-Systemen, die ebenfalls beim Zug-Dehnungsverhalten beobachtet wurde. Erst oberhalb der kritischen IF-Konzentration von 4 Vol. % nimmt die Härte linear ab, gemäß eines durch Weichmacher induzierten Werteabfalls.

In den betrachteten HNBR-IF-Systemen besitzt die Substanz BMIm-Tf₂N eine höhere Weichmacherwirksamkeit als die Verbindung PY1,4-Tf₂N, was anhand der Geradensteigungen verdeutlicht wird. Systemübergreifend geht, sowohl für die HNBR– als auch die FKM-Systeme, von Imidazolium-Kationen der größere eigenschaftsverändernde Einfluss aus. Neben einer höheren Polarität besitzt das Imidazolium-Kation einen kleineren Ionendurchmesser. Der kleinere Durchmesser führt dazu, dass in einem konstanten Volumen mehr Imidazolium-Ionen im Polymer angeordnet werden können als Pyrrolidinium-Ionen. Es sind mehr Weichmachermoleküle vorhanden, die den viskosen Verformungsanteil erhöhen.

Die höhere Polarität des Imidazolium-Kations führt weiterhin zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen IF und polarem Kautschuk. Dadurch besitzt die IF BMIm-Tf₂N eine höhere Löslichkeit als die IF PY1,4-Tf₂N. Mit höherer Löslichkeit der IF-Ionen im Polymer, nehmen gleichzeitig die Wechselwirkungen der Polymerketten untereinander ab, die ein Maß für die Steifigkeit des Polymernetzwerks sind. Der elastische Verformungsanteil wird durch die Verbindung BMIm-Tf₂N stärker reduziert als durch die Verbindung PY1,4-Tf₂N. Folglich ist die Weichmacherwirksamkeit der IF mit dem Imidazolium-Kation größer.

Mit Zugabe von 14 Vol. % BMIm-Tf₂N wurde in Abb. 114 die Härte von 72 ShA auf 60 ShA erniedrigt, während nach Zugabe von 14 Vol. % PY1,4-Tf₂N die Härte auf 65 ShA erniedrigt wurde.

Ein Vergleich zwischen den FKM– und HNBR-Systemen zeigt, dass die Wirksamkeit der IF unabhängig von der gewählten Polymermatrix ist. Dies wird durch ähnliche Steigungen der Ausgleichgeraden in Abb. 113 und 114 bestätigt (Tab. 14).

Tab. 14: Vergleich der Wirkung der IF auf die Härte der gefüllten Systeme oberhalb des Gelierungsbereichs ($\Delta \text{ShA} / \Delta \phi$).

	BMIm-Tf₂N	PY1,4-Tf₂N
FKM (gefüllt)	-101 ± 8,4	-70 ± 7,2
HNBR (gefüllt)	-106 ± 7,9	-63 ± 2,7

Trotz einiger Abweichungen der für die gefüllten Systeme ermittelten Werte, kann, wie der Wertevergleich aus Tab. 14 ergibt, von einer ähnlichen Wirksamkeit der IF in den

gefüllten Vulkanisaten ausgegangen werden. Demzufolge ist die Wirkung der IF unabhängig von dem verwendeten Polymer sowie von der Art und Menge des Füllstoffes, wie auch von der Vernetzung.

8.5 Dielektrische Eigenschaften der gefüllten IF – Elastomere

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der IF im Allgemeinen und der unterschiedlichen Ionenstruktur im Besonderen auf die elektrische Leitfähigkeit der gefüllten FKM-Matrix betrachtet werden. Grundsätzlich hängt die elektrische Leitfähigkeit gefüllter Systeme von der Differenz der jeweiligen Füllstoffkonzentration (ϕ) zur kritischen Konzentration an der Perkolationschwelle (ϕ_c) ab. Diese wiederum hängt ab von dem Primärpartikeldurchmesser, der Struktur der Füllstoffaggregate, der Oberflächenenergieverteilung, der Art der Polymermatrix und der mechanischen Einarbeitung in diese ab [Schuster]. Bei Betrachtung von Systemen mit unterschiedlichem Rußtyp aber gleichem Füllstoffvolumenbruch gilt, je kleiner der Primärpartikeldurchmesser desto höher die Interaggregatwechselwirkung und umso niedriger die Perkolationschwelle (ϕ_c). Bei konstantem Volumenbruch ist somit ($\phi - \phi_c$) größer und ebenso die resultierende Leitfähigkeit. Daher konnte angenommen werden, dass die Leitfähigkeit der FKM-IF-Elastomere mit Zugabe des Rußes N990 nicht wesentlich erhöht wird, aufgrund des großen Primärpartikeldurchmessers von 200-500 nm.

Die Untersuchungen am dielektrischen Relaxationsspektrometer wurden in Abhängigkeit der Frequenz bei Raumtemperatur durchgeführt.

8.5.1 Bisphenolisch vernetzte, rußgefüllte FKM – IF – Elastomere

In Abb. 115 ist die Leitfähigkeit der gefüllten FKM-Elastomere mit steigender Konzentration der IF PY1,4-Tf₂N in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt.

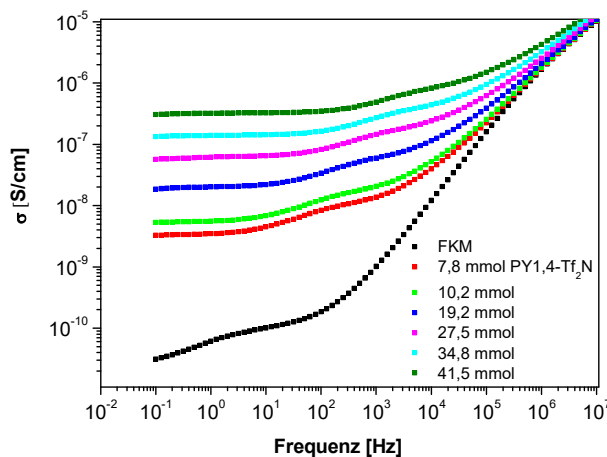


Abb. 115: Elektrische Leitfähigkeit der gefüllten FKM-Elastomere mit der IF PY1,4-Tf₂N. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit der Frequenz durchgeführt.

Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender IF-Konzentration, von ca. 10^{-11} S/cm auf annähernd $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm zu. Im Bereich kleiner Frequenzen zeigt die Leitfähigkeit den typischen Plateaubereich. Die geringe Leitfähigkeit des gefüllten FKM-Elastomers zeigt, dass eine Zugabe von 30 phr Ruß N990 zu keiner signifikanten Erhöhung der Leitfähigkeit im Vergleich zum ungefüllten Elastomer führt. Das System liegt weit unterhalb der Perkolationschwelle, so dass dieses Ergebnis nicht überrascht.

Zu höheren Frequenzen geht das Plateau in einen Dispersionsbereich über, der durch einen linearen Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Frequenz gekennzeichnet ist. Beträgt der Exponent des Leitfähigkeitsanstiegs 1 ist dieses Verhalten auf eine normale Diffusion von Ladungsträgern in einem homogenen Medium zurückzuführen. Dies ist für die rußgefüllte Referenz der Fall. Mit steigender IF-Konzentration wird der Exponent des Leitfähigkeitsanstiegs kleiner 1. Dieses wird auf eine anormale Diffusion der Ladungsträger zurückgeführt. Wie im Fall der ungefüllten Systeme wird ein sprunghafter Leitfähigkeitsanstieg bei einer IF-Konzentration von 7,8 mmol beobachtet. Die Ionenanzahl im Material wird mit IF-Zugabe größer, die Ladungsdichte wird erhöht, womit auch die Wahrscheinlichkeit eines Ladungstransports steigt. Auch deutet der sprunghafte Anstieg der Leitfähigkeit, wie im Fall der ungefüllten Systeme, auf einen Perkolationsprozess hin, in dem eine dreidimensionale leitfähige Clusterstruktur entsteht. Allerdings ist die Leitfähigkeit im Plateaubereich der gefüllten FKM-IF-Elastomere um ca. 1 Dekade niedriger als für die ungefüllten FKM-IF-Elastomere. Dies deutet darauf hin, dass Ionen auf der Rußoberfläche adsorbieren. Im Vergleich zu den ungefüllten FKM-IF-Elastomeren ist somit die Ionenanzahl, die effektiv für einen Ladungstransport zur Verfügung steht, in den gefüllten FKM-IF-Elastomeren geringer. Folglich wurden für die rußgefüllten FKM-IF-Systeme Leitfähigkeitswerte gemessen, die um 1 Dekade niedriger waren.

In Abbildung 116 ist die normierte Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit der IF-Konzentration dargestellt. Der Anstieg der Leitfähigkeit mit IF-Zugabe deutet auf eine Perkolationschwelle hin, die wie bei den ungefüllten FKM-IF-Elastomeren jedoch bei

niedrigen Volumenbrüchen der IF auftritt, die hier nicht untersucht wurden. Allerdings handelt es sich hier um eine Perkolationschwelle, der von den IF verursachten Leitfähigkeit.

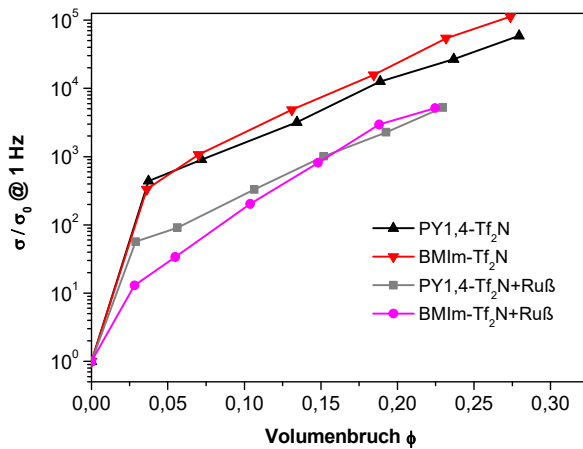


Abb. 116: Darstellung der normierten Leitfähigkeit, der ungefüllten FKM – IF – Elastomere im Vergleich zu den gefüllten Systemen, bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit vom IF – Volumenbruch.

Eine größere elektrische Leitfähigkeit in Abb. 116 der untersuchten Elastomersysteme mit steigendem IF-Gehalt beruht im Wesentlichen auf einer Erhöhung der Ladungsträgeranzahl.

Der Grund der niedrigeren Leitfähigkeit der gefüllten FKM-IF-Elastomere könnte in einer Adsorption von IF-Ionen auf der Füllstoffoberfläche zu finden sein. Die Ionen, die auf der Oberfläche adsorbiert werden, stehen für einen Ladungstransport durch Ionenleitung nicht mehr zur Verfügung, wodurch die Leitfähigkeit sinkt.

Mit einem Gehalt von 30 phr Ruß N990 befinden sich die beleuchteten Systeme deutlich unterhalb der Perkolationschwelle, so dass eine IF-Konzentration wie im Fall der ungefüllten Systeme von ca. 4-5 Vol. % ausreicht, um ein Ionennetzwerk aufzubauen, welches für einen Ladungstransport genutzt werden kann und dadurch eine Perkolationschwelle in Abb. 116 zeigt.

8.5.2 Elektrische Leitfähigkeit der FKM – IF – CNT – Systeme

Als innovative Alternative zu Rußen werden zunehmend CNTs eingesetzt, da mit diesen Nanomaterialien deutlich höhere Leitfähigkeiten, bei relativ geringem Füllstoffgehalt, erzielt werden. Mit CNT Zugabe sollte die Leitfähigkeit der FKM-IF-Systeme zusätzlich gesteigert werden. Dazu wurde zunächst die Leitfähigkeit der mit CNTs gefüllten FKM-Elastomere untersucht, um eine Basis für die anschließende Beurteilung der FKM-IF-Elastomere zu haben.

In Abb. 117 ist der Realteil der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Frequenz dargestellt.

Mit Zugabe von 1 Vol. % CNTs wurde die Leitfähigkeit des FKM, im Vergleich zum ungefüllten Kautschuk, nicht verändert. Die Leitfähigkeit dieser Systeme befindet sich im Bereich niedriger Frequenzen, bis ca. 10² Hz, in einem Plateaubereich. Zu höheren Frequenzen steigt die Leitfähigkeit, wodurch der Übergang zum Dispersionsbereich dargestellt wird. Mit Erhöhung des CNT-Gehalts auf 2 Vol. % verschwindet dieser Übergang.

Die elektrische Leitfähigkeit steigt um mehr als 8 Dekaden an, der Plateaubereich, mit einer

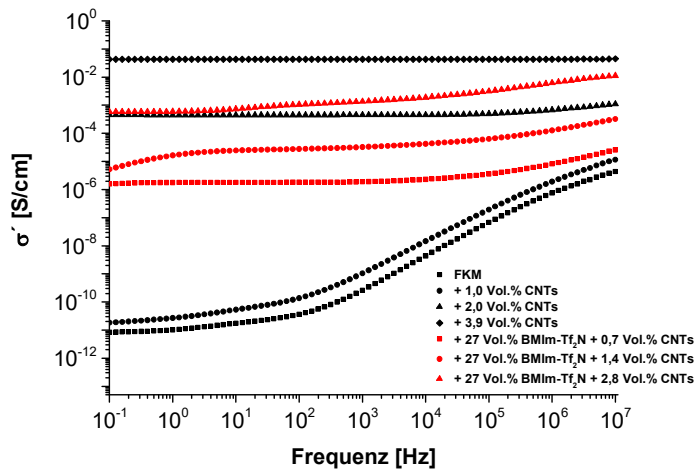


Abb. 117: Elektrische Leitfähigkeit der Mischungen aus FKM und CNTs, sowie der Systeme aus FKM, CNTs und IF.

konstanten Leitfähigkeit, dehnt sich über den gesamten Frequenzbereich aus. Die Perkolationschwelle liegt demzufolge zwischen 1 und 2 Vol. % CNT.

Die elektrische Perkolationschwelle stellt die Konzentrationsgrenze dar, ab der von einem dreidimensionalen Netzwerk ausgegangen werden kann, welches aus den Röhren der CNTs aufgebaut ist. An dem Punkt der Perkolationschwelle ist der Abstand zwischen den Röhren klein genug, so dass ein Ladungstransport über das Röhrennetzwerk mithilfe eines Tunnel-Prozesses erfolgen kann.

Mit Erhöhung der CNT-Konzentration werden die Kontakte zwischen den CNT-Röhren erhöht, was einen erhöhten Ladungstransport zur Folge hat. Dementsprechend steigt die Sättigungsleitfähigkeit in Abhängigkeit vom CNT-Gehalt. Mit Einarbeitung von 3,9 Vol. % CNT steigt die Leitfähigkeit auf $\sim 10^{-1}$ S/cm. Während der ungefüllte Kautschuk Isolareigenschaften besitzt, d.h. eine Leitfähigkeit von $< 10^{-10}$ S/cm, wurde die Leitfähigkeit mit diesen Mengen CNTs um 10 Dekaden gesteigert. Ein solcher Leitfähigkeitsanstieg wird mit Ruß auch oberhalb der Perkolationschwelle nicht erreicht.

Die Zugabe größerer Mengen IF zu den FKM-CNT-Mischungen mit einem CNT-Gehalt der deutlich unterhalb der Perkolationschwelle liegt führt zu einem Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit und einer Aufweitung des Leitfähigkeitsplateaus. Bei Systemen oberhalb der Perkolationschwelle tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Dafür erhöht sich die Leitfähigkeit im Bereich höherer Frequenzen.

Betrachtet man die Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit vom CNT-Volumenbruch für die mit IF weichgemachten Systeme, so ist keine Perkolationschwelle, sondern ein Anstieg der Leitfähigkeit mit ähnlichem Exponenten wie bei FKM-CNT-Systemen oberhalb der Perkolationschwelle zu beobachten (Abb. 118).

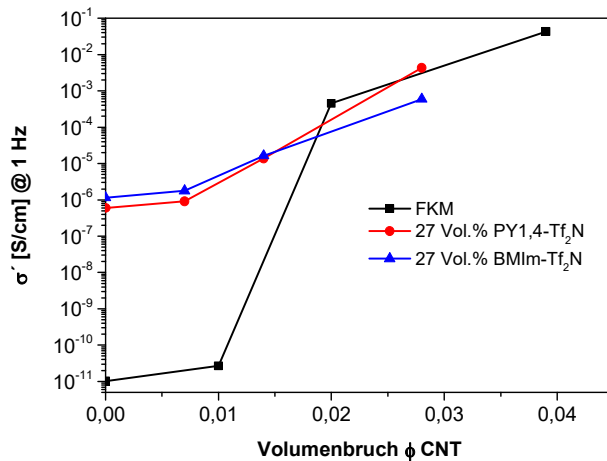


Abb. 118: Elektrische Leitfähigkeit der FKM-CNT- und FKM-CNT-IF-Systeme bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit vom CNT-Volumenbruch.

In allen untersuchten Systemen steigt die Leitfähigkeit mit zunehmendem CNT-Gehalt. Für den FKM ohne IF wurde eine elektrische Perkolationschwelle bei einem CNT-Gehalt zwischen 1 und 2 Vol. % festgestellt. Die Leitfähigkeit der IF-haltigen Elastomere ist bis zu einem CNT-Gehalt von 2 Vol. % deutlich höher als die Leitfähigkeit der Elastomere ohne IF. Es ist daher möglich, dass eine IF-Zugabe, aufgrund

des Ionennetzwerks, bereits zu einem perkolierten System führt, dass sich dem der CNTs im Bereich niedriger Leitfähigkeit überlagert. Dadurch könnte die elektrische Perkolationschwelle der CNTs überdeckt sein und in Abb. 118 nicht sichtbar werden. Mit zunehmendem CNT-Gehalt steigt die Leitfähigkeit der FKM-IF-Elastomere bis zu einem Wert von ca. 10^{-3} S/cm weiter an.

Die Leitfähigkeit der FKM-IF-Elastomere mit einem CNT-Gehalt von 1,4 bzw. 2,8 Vol. % ist in Gegenwart der CNTs im Bereich geringer Frequenzen etwas niedriger als in den FKM-CNT-Elastomeren ohne IF aber mit ähnlichem CNT-Gehalt. Dies könnte durch die Adsorption von IF-Ionen auf der Röhrenoberfläche hervorgerufen werden. Dadurch werden dem System Ionen zum Ladungstransport entzogen, die Ladungsdichte ist geringer und es wird eine geringere elektrische Leitfähigkeit gemessen.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorgelegten Dissertation war es, die bisher weitgehend unbekannte weichmachende Wirkung von ionischen Flüssigkeiten (IF) in verschiedenen FKM Typen sowie HNBR und XHNBR systematisch zu untersuchen und daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten, die für anspruchsvolle technische Anwendungen genutzt werden können.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten einen umfassenden Überblick über den Einfluss von ionischen Flüssigkeiten in verschiedenen Polymersystemen. Es zeigt sich, dass IF sowohl ein großes Potential besitzen die Kettenflexibilität bzw. die Glasübergangstemperatur zu senken, sowie die Viskosität der Polymerschmelzen auf ein technisch nutzbares Niveau abzusenken. Somit ist eine Fragestellung der Arbeit beantwortet: IF können mit einer hohen Effizienz als Weichmacher in FKM wie auch HNBR eingesetzt werden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass der Ionencharakter der IF in bestimmten Konzentrationen zur einer physikalischen Verstärkung, sowohl der Polymerschmelzen als auch der Netzwerke führt. Durch den „Gelierungseffekt“, der auf intermolekulare Ionen-Dipol-Wechselwirkungen zurückgeführt wird, kommt es zu einer Erhöhung der T_g und der Viskosität. Einmalig ist die Feststellung, dass diese Wechselwirkungen sich auf eine Verstärkung von mechanischen Eigenschaften wie DVR, Härte und Reißfestigkeit auswirken, die für herkömmliche Weichmacher nicht beobachtet wird.

Es konnten Glasübergangstemperaturen von bis zu -38 °C (FKM) und -34 °C (HNBR mit 34 % ACN) erreicht werden. Dies stellt im Fall von FKM einen Tieftemperaturbereich dar, der mit kommerziell erhältlichen Fluorkautschuken nur schwer zu erreichen ist. Zudem konnte mithilfe der rheologischen Eigenschaften und der T_g die Weichmacherwirksamkeit der IF nachgewiesen werden. Im Verlauf der Messungen zeigten sich folgende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen:

Konstantes Anion: Imidazolium > Pyrrolidinium

Konstantes Kation: HFB \geq Tf₂N > Nf > PFOS

Eine Erhöhung des freien Volumens korreliert mit einer T_g -Verschiebung und dementsprechend mit der Weichmacherwirksamkeit. Je kleiner und leichter die Ionen der IF, desto größer ist die effektive Anzahl der Ionen, die in den Kautschuk eingearbeitet werden können. Daher zeigt sich in den Messungen eine Abhängigkeit zwischen Ionengröße und Weichmacherwirksamkeit.

Kationen: BMIm = 196 Å^3 ; PY1,4 = 221 Å^3

Anionen: HFB = 193 Å^3 ; Tf₂N = 232 Å^3 ; Nf = 230 Å^3 ; PFOS = 378 Å^3

Allerdings wurden auch für Weichmacher eher ungewöhnliche Phänomene, wie konstante T_g bis zu einer Mindestkonzentration oder konstante bzw. leicht erhöhte T_g im gesamten Konzentrationsbereich festgestellt. Neben einem strukturellen Einfluss, der Ionengröße und Molekulargewicht berücksichtigt, konnte eine weitere mögliche Erklärung in einem „Gelierungseffekt“, aufgrund von weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen der IF im Polymer, gefunden werden. Dabei wird angenommen, dass die IF im Bereich kleiner Konzentrationen eine Art Ionennetzwerk ausbilden können.

Bestätigende Ergebnisse der beobachteten Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden mit Viskositätsmessungen und dynamisch-mechanischen Untersuchungen erzielt. Es ergab sich ein von der Ionengröße abhängiger Einfluss auf die Viskosität und den Speichermodul G' . Die Weichmacherwirksamkeit folgt der gleichen Beziehung, wie im Fall der T_g -Verschiebung. Ein Vergleich zwischen FKM- und HNBR-Systemen zeigt, dass die Weichmacherwirksamkeit unabhängig ist vom verwendeten Polymer. Allerdings zeigte sich im Verlauf der T_g -Bestimmungen eine begrenzte Löslichkeit der IF im HNBR mit einem ACN-Gehalt von 34 %, gekennzeichnet durch eine konstante T_g trotz Erhöhung der IF-Konzentration. Da dieser Effekt nur bei den HNBR-Systemen mit einem ACN-Gehalt von 34 % festzustellen war, könnte es sich auch um einen Messfehler handeln, der in nachfolgenden Untersuchungen überprüft werden sollte.

Eine Abhängigkeit zwischen HNBR-Polarität und T_g -Verschiebung, wurde durch die Verwendung von Kautschuktypen mit unterschiedlichem ACN-Gehalt und eines carboxylierten HNBR nachgewiesen. Je höher die Polarität des Kautschuks, desto größer die Weichmacherwirksamkeit der IF in Bezug auf eine T_g -Erniedrigung.

Die Vernetzung der FKM-IF-Systeme mit Bisphenol AF zeigte einen beschleunigenden Einfluss der IF auf die Vernetzungsgeschwindigkeit. Durch IF-Zugabe wird die Dehydrofluorierung, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Vernetzung von FKM mit Bisphenol darstellt, stark beschleunigt. Eine durch den IF-Einfluss hervorgerufene höhere Vernetzungsdichte könnte dazu geführt haben, dass trotz IF-Zugabe ein geringerer DVR für die FKM-IF-Elastomere gemessen wurde.

Zukünftige Untersuchungen sollten den Einfluss von IF auf die bisphenolische Vernetzung von FKM eingehender charakterisieren. Dabei sollte ein optimales Verhältnis zwischen Vernetzer, Beschleuniger und IF gefunden werden, denn die Beschleunigung führte in den Untersuchungen auch zu einer Verkürzung der Lagerstabilität der hergestellten Mischungen.

Für den FKM, der mit einer Kombination aus Peroxid und TAIC vernetzt wurde, zeigte sich keine Beschleunigung der Vulkanisation. Vielmehr wurde die Reaktion verlangsamt, da die ionischen Flüssigkeiten als Radikalfänger fungieren können. Trotzdem bleibt der

verstärkende Effekt der IF erhalten und die Reißfestigkeit und Härte bleiben im Bereich geringer Konzentration konstant.

Die Vulkanisation der HNBR-Systeme wurde durch eine IF-Zugabe nicht beeinflusst. Die Vulkanisationszeit blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Es wurde das gleiche peroxidische Vernetzungssystem verwendet wie im FKM. Im HNBR wurde ein höheres Peroxid-Beschleuniger Verhältnis von 3,5:1 verwendet, während das Verhältnis im FKM bei 1:1 lag. Dadurch waren in den HNBR-Mischungen mehr Peroxidmoleküle vorhanden und das System weniger anfällig gegen die Einarbeitung von Verbindungen, die als Radikalfänger fungieren.

In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der HNBR-Systeme wurde festgestellt, dass die Härte mit steigender IF-Konzentration abnahm und der DVR mit steigender Konzentration zunahm. Beide Phänomene sprechen für einen Einfluss, vergleichbar zu herkömmlichen Weichmachern, was durch die Reißdehnung bestätigt wurde. Mit steigender Konzentration wurde eine größere Reißdehnung gemessen.

Zur Fortführung der Untersuchungen im HNBR könnten ionische Flüssigkeiten verwendet werden, die keinen perfluorierten Alkylrest am Anion besitzen. Dadurch könnte die Verträglichkeit erhöht und die Weichmacherwirksamkeit weiter gesteigert werden.

Außerdem könnten zukünftige Untersuchungen die Verwendung weiterer Polymersysteme beinhalten. Ein mögliches Polymer könnte dabei Silikonkautschuk darstellen und ob sich das Eigenschaftsprofil durch die Einarbeitung von IF verbessern lässt.

Der „Gelierungseffekt“ der IF führt in den Polymeren zu einem für Weichmacher einmaligem und bislang noch nicht beobachteten Phänomen: Die Verstärkung des Polymernetzwerks trotz Zugabe niedermolekularer Verbindungen. Als Folge verbleibt die Reißfestigkeit der Kautschuk-IF-Elastomere im Bereich geringer Konzentrationen auf einem hohen Wertenniveau und nimmt nicht ab. Diese Werte korrelieren im Bereich geringer IF-Konzentrationen mit dem „Gelierungsbereich“ der IF im jeweiligen Polymer. Erst ab einer kritischen, polymerabhängigen Konzentration dominiert der Weichmachereffekt der IF.

Durch die Einarbeitung der IF konnte die elektrische Leitfähigkeit der FKM und HNBR-Systeme um 5 Dekaden gesteigert werden. Dieser Anstieg zeigt sich vor allem im Bereich geringer Konzentrationen, durch einen sprunghaften Anstieg (Perkolationsschwelle), der durch den Aufbau eines Ionennetzwerks („Gelierungsbereich“) entstanden sein kann. Zusätzlich führen die Viskositätserniedrigung und die sukzessive Erhöhung der ionischen Ladungsträger mit zunehmender Konzentration zu einer gesteigerten Leitfähigkeit.

In Analysen zur Medienbeständigkeit zeigte sich, dass bei Verwendung eines guten Quellmittels (MEK) für die untersuchten Kautschuke, ein Großteil der IF aus dem Kautschuk extrahiert wurde. Die Wechselwirkungen zwischen IF und Lösungsmittel sind

größer, als die Wechselwirkungen zwischen IF und Polymer. Zudem wurde im Fall der HNBR-IF-Systeme gezeigt, dass die Quellung mit steigender Polarität des HNBR abnahm. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen wurde ebenfalls weniger IF aus den Systemen extrahiert, die auf einen HNBR mit hoher Polarität basieren.

In weiterführenden Untersuchungen sollte die Medienbeständigkeit in praxisrelevanten Lösungsmitteln, wie Ölen oder Treibstoff-Mischungen durchgeführt werden. Dadurch ergeben sich Hinweise, ob die Systeme aus IF und FKM z.B. im Automobilbereich eingesetzt werden könnten.

Eine Füllstoffzugabe hatte keinen Einfluss auf die weichmachenden Effekte der IF. Sowohl die Viskositätserniedrigung als auch die Reduzierung des Speichermoduls waren für die gefüllten und ungefüllten Systeme ähnlich. Demnach induziert eine Füllstoffzugabe keinen negativen Einfluss auf die viskoelastischen Eigenschaften. Außerdem zeigte sich in den mechanischen Eigenschaften der rußgefüllten Systeme der verstärkende Einfluss der IF: Die Reißfestigkeit bleibt im Bereich geringer IF-Konzentrationen auf einem konstant hohen Wertenniveau. Dies stellt, wie bei den ungefüllten Systemen, ein bemerkenswertes Ergebnis dar, welches mit herkömmlichen Weichmachern bisher nicht beobachtet wurde. Die elektrische Leitfähigkeit der rußgefüllten FKM-IF-Elastomere ist im Vergleich zu den ungefüllten Systemen um eine Dekade niedriger. Es besteht Grund zu der Annahme, dass IF-Ionen auf der Füllstoffoberfläche adsorbiert werden und dem Gesamtsystem dadurch weniger Ionen zum Ladungstransport zur Verfügung stehen.

Die Leitfähigkeit des FKM konnte mit Zugabe von 4 Vol. % CNTs um bis zu 10 Dekaden gesteigert werden. In diesem Zusammenhang ergab sich eine elektrische Perkolationschwelle zwischen 1 und 2 Vol. % CNTs, die den Aufbau eines dreidimensionalen Netzwerks zum Ladungstransport kennzeichnet. Des Weiteren konnten die mechanischen Eigenschaften des ungefüllten FKM nach CNT-Zugabe um den Faktor 2 und im Vergleich zum herkömmlich eingesetzten Ruß N990 um 15 % gesteigert werden. Durch einen um den Faktor 5 höheren Spannungswert, bei einer Dehnung von 50 %, mit Zugabe von 4 Vol. % CNTs, wurde der Verstärkungseffekt im FKM charakterisiert.

10 Anhang

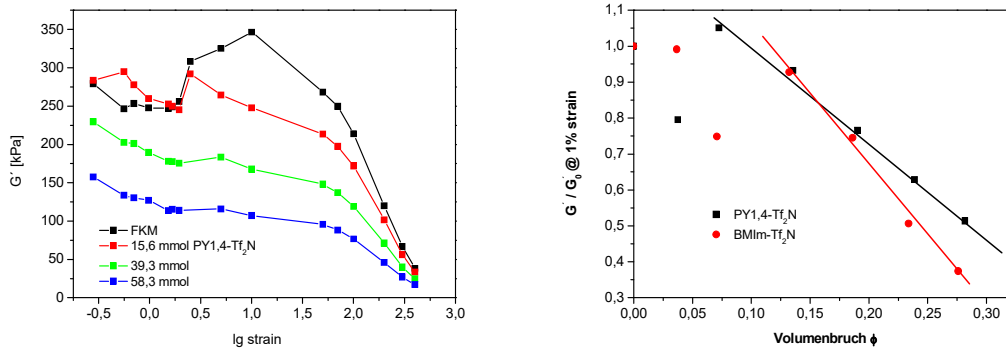


Abb. 119: Deformationsabhängige Messung des Speichermoduls G' der FKM-IF-Mischungen (linkes Diagramm). Darstellung des normierten Speichermoduls bei einer Amplitude von 1 % in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch (rechtes Diagramm). Dargestellt sind die Ergebnisse des fluorinierten Terpolymers. Eine geringere Steigung korreliert mit einer niedrigeren Weichmacherwirksamkeit.

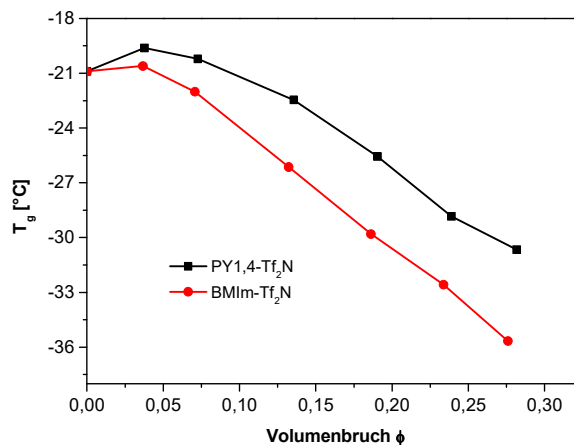


Abb. 120: Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur (T_g) und IF-Volumenbruch für fluorinierte Terpolymer. Es zeigt sich eine Abhängigkeit zwischen T_g -Erniedrigung und Größe der IF-Ionen wie beim Copolymer. Zudem wird ein Plateaubereich im Bereich kleiner IF-Konzentrationen über die Bildung eines Gelnetzwerks erklärt.

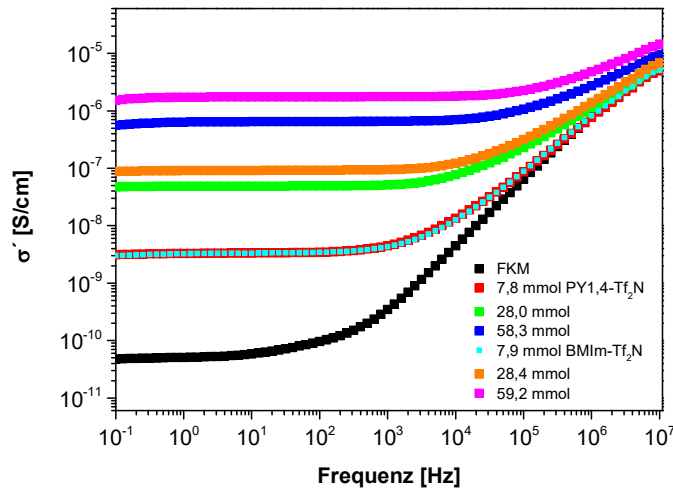


Abb. 121: Elektrische Leitfähigkeit der peroxidisch vernetzten FKM-Elastomere mit den IF PY1,4- und BMIm-Tf₂N. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit der Frequenz durchgeführt. Es sind die Ergebnisse zur Leitfähigkeit des fluorierten Terpolymers, vernetzt mit Peroxid und TAIC, dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender IF-Konzentration, von ca. 10^{-11} S/cm auf annähernd 10^{-6} S/cm.

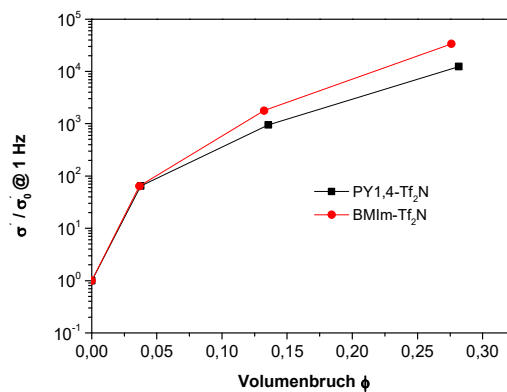


Abb. 122: Darstellung der normierten Leitfähigkeit bei einer Frequenz von 1 Hz in Abhängigkeit vom IF-Volumenbruch. Abgebildet sind die Ergebnisse des fluorierten Terpolymers nach Vernetzung mit Peroxid und TAIC unter Zugabe der IF BMIm- und PY1,4-Tf₂N. Wie im Fall des Copolymers wird ein von der Ionengröße abhängiger Leitfähigkeitsanstieg beobachtet. Mit kleinerer Ionengröße steigt die Leitfähigkeit stärker an, als im Vergleich zu den größeren Ionen.

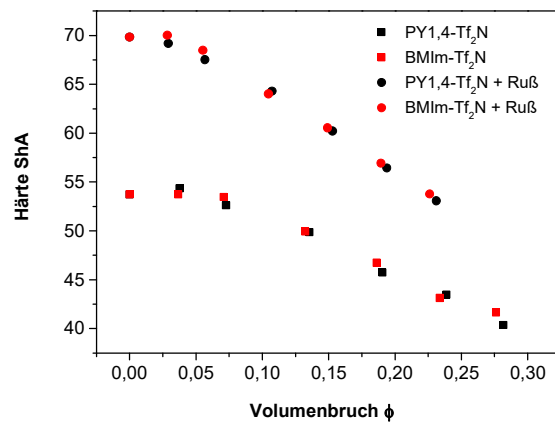


Abb. 123: Darstellung der Härte Shore A für die ungefüllten und die gefüllten FKM-IF-Systeme, vernetzt mit dem System aus Peroxid und TAIC. In beiden Fällen wurde im Bereich geringer IF-Konzentrationen ein Härteplateau festgestellt. Diese Beobachtung korreliert mit den Wechselwirkungen zwischen IF und FKM. Die Härtewerte des gefüllten FKM liegen, aufgrund der verstärkenden Wirkung des Füllstoffs, höher als die Werte des ungefüllten FKM.

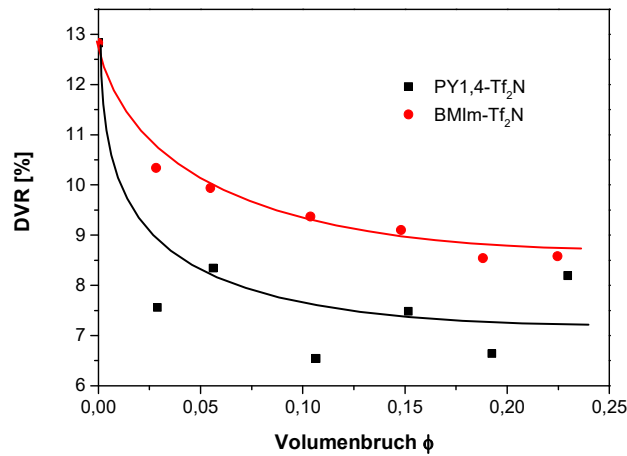


Abb. 124: Druckverformungsrest der bisphenolisch vernetzten, gefüllten FKM-IF-Systeme. Aufgrund einer höheren Vernetzungsdichte nach Vulkanisation mit Bisphenol, wird der DVR der FKM-Mischungen mit IF-Zugabe erniedrigt.

11 Literaturverzeichnis

- [1] DIN 7724; *Polymere Werkstoffe; Gruppierung polymerer Werkstoffe aufgrund ihres mechanischen Verhaltens*, 1994
- [2] R. C. Klingender, *Handbook of Specialty Elastomers*, CRC Press, Boca Raton, 2008
- [3] F. Röthemeyer, F. Sommer *Kautschuktechnologie*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2001
- [4] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, T. Someya, *Science*, 2008, 321, 1468-1472
- [5] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2008
- [6] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 123-150
- [7] P. Walden, *Bul. Acad. Impér. Sci. St. Petersburg*, 1914, 8, 405-422
- [8] Römpp - Online Lexikon, <http://www.roempp.com/prod/>, Thieme Verlag, 2012
- [9] A. Stark, K. R. Seddon, *Ionic Liquids*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2007, 836-920
- [10] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3264-3267
- [11] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 2728-2729
- [12] J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 323-327
- [13] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem*, 1982, 21, 1263-1264
- [14] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965-967
- [15] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168-1178
- [16] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4164-4170
- [17] J. L. Goldman, A. B. McEwen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1999, 2, 501-503
- [18] A. Getsis, A.-V. Mudring, *Cryst. Res. Technol.*, 2008, 43, 1187-1196
- [19] H. Sun, B. Qiao, D. Zhang, C. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, 3990-3996
- [20] C. Ye, J. M. Shreeve, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, 1456-1461
- [21] F. Endres, *Z. Phys. Chem.*, 2004, 218, 255-283
- [22] M. Zistler, C. Schreiner, P. Wachter, P. Wasserscheid, D. Gerhard, H. J. Gores, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2008, 3, 236-245
- [23] S. Ahmad, *Ionics*, 2009, 15, 309-321
- [24] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, 55, 1768-1773
- [25] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.*, 2000, 112, 3926-3945

- [26] A. J. Carmichael, M. D. Deetlefs, M. J. Earle, U. Fröhlich, K. R. Seddon, ACS Symposium 856, 2003, 14-31
- [27] B. Clare, A. Sirwardana, D. R. MacFarlane, Top. Curr. Chem., 2009, 290, 1-40
- [28] K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, Aust. J. Chem., 2009, 62, 309-321
- [29] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2008
- [30] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York, 2007
- [31] A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner A. I. Cooper, K. A. Johnson, Cryst. Eng. Comm., 2006, 8, 742-745
- [32] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, Dalton Trans., 2004, 2267-2271
- [33] R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. Butcher, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 9411-9416
- [34] N. Winterton, J. Mater. Chem., 2006, 16, 4281-4293
- [35] S. Pandey, S. N. Baker, S. Pandey, G. A. Baker, Fluoresc., 2012, 22, 1313-1343
- [36] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 5192-5200
- [37] S. L. Craig, Angew. Chem., 2009, 121, 2683-2685
- [38] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 2133-2139
- [39] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, J. Mater. Chem., 1998, 8, 2627-2636
- [40] http://www.techniklexikon.net/d/smektische_phase/smektische_phase.htm
- [41] http://www.techniklexikon.net/d/nematische_phase/nematische_phase.htm
- [42] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik 5. Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 2006
- [43] K. R. Harris, L. A. Woolf, J. Chem. Eng. Data, 2005, 50, 1777-1782
- [44] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 9663-9668
- [45] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 16593-16600
- [46] B. Berns, H. Deligöz, B. Tieke, F. Kremer, Macromol. Mater. Eng., 2008, 293, 409-418
- [47] S. Desai, R. L. Sheperd, P. C. Innis, P. Murphy, C. Hall, R. Fabretto, G. G. Wallace, Electrochimica Acta, 2011, 56, 4408-4413
- [48] W. Ogihara, J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Yoshizawa, H. Ohno, Electrochimica Acta, 2004, 49, 1797-1801

- [49] U. H. Choi, M. Lee, S. Wang, W. Liu, K. I. Winey, H. W. Gibson, R. H. Colby, *Macromolecules*, 2012, 45, 3974-3985
- [50] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 6170-6178
- [51] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, A. M. Sastry, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 7904-7929
- [52] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, 2009
- [53] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982
- [54] W. C. Su, C. H. Chou^b, D. S. H. Wong, M. H. Li, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 252, 74-78
- [55] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 6103-6110
- [56] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, Md. Abu Bin Hasan Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 2833-2839
- [57] S. U. Lee, J. Jung, Y.-K. Han, *Chemical Physics Letters*, 2005, 406, 332-340
- [58] V. Percec, C. Grigoras, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2005, 43, 5609-5619
- [59] C. Guerro-Sanchez, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Chem. Commun.*, 2006, 3797-3799
- [60] J. Lu, J.; F. Yan, F.; J. Texter, *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, 431-448
- [61] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 2000, 45, 1265-1270
- [62] C. Tiypiboonchayia, D. R. MacFarlane, J. Sun, M. Forsyth, *Macromol. Chem. Phys.*, 2002, 203, 1906-1911
- [63] B. Singh, S. S. Sekhon, *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 16539-16543
- [64] A. Lewandowski, A. Swiderska, *Solid State Ionics*, 2004, 169, 21-24
- [65] R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.*, 2004, 57, 129-133
- [66] R. Vijayaraghavan, D. R. MacFarlane, *Chem. Comm.*, 2004, 16, 1149-1151
- [67] R. Vijayaraghavan, M. Surianarayanan, D. R. MacFarlane, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 5363-5366
- [68] T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules*, 2008, 41, 3739-3749
- [69] A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, J. Fritzsche, M. Klüppel, G. Heinrich, *Carbon*, 2009, 47, 3313-3321
- [70] A. Mandal, A. K. Nandi, *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 747-760
- [71] J. M. P. França, S. I. C. Vieira, M. J. V. Lourenço, S. M. S. Murshed, C. A. Nieto de Castro, *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 467-476
- [72] D. D. Patel, J.-M. Lee, *The Chemical Record*, 2012, 12, 329-355

- [73] <http://www.basf.com/group/corporate/de/innovations/publications/innovation-award/2004/basil>
- [74] P. Lozano, *Green Chem.*, 2010, 12, 555-569
- [75] H. Zhao, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2005, 37, 16-25
- [76] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, 2002, 2972-2973
- [77] Y. S. Fung, S. M. Chau, *J. Appl. Electrochem.*, 1993, 23, 346-351
- [78] D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth, *Nature*, 1999, 402, 792-794
- [79] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochemistry Communications*, 2003, 5, 1016-1020
- [80] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8, A125-A127
- [81] R. G. Reddy, *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 165
- [82] J. K. Sears, J. R. Darby, *The Technology of Plasticizers*, Wiley-Interscience Publication, New York, 1982
- [83] G. Wypych, *Handbook of Plasticizers*, ChemTec Publishing, Toronto, 2004
- [84] R. H. Schuster, G. Thielen, M. L. Hallensleben, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1991, 44, 232-235
- [85] I. Mellan, *The behavior of Plasticizers*, Pergamon Press, Oxford – London – New York – Paris, 1961
- [86] R. Houwink, *Proc. XI Int. Cong. Pure Appl. Chem.*, 1947, London, 575-583
- [87] C. Wrana, *Introduction to Polymer Physics*, Lanxess AG, Leverkusen, 2009
- [88] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581-591
- [89] G. Kanig, *Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, 1963, 190, 1-16
- [90] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*, Vieweg – Verlag, Braunschweig, 1997
- [91] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581-591
- [92] V. Petersheim, *Quantitative Betrachtung der Verträglichkeit von Kautschuken und Untersuchungen zur Rußdistribution und -dispersion*, Dissertation, Universität Hannover, 1995
- [93] R. H. Schuster, *Angew. Makrom. Chem.*, 1992, 202/203, 159-185
- [94] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 440
- [95] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 660-661
- [96] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 1942, 10, 51-61
- [97] J. Deiters, *Untersuchungen zur Phasenmorphologie von Butadien-Copolymer-Verschnitten unter Berücksichtigung des Einflusses niedermolekularer Verbindungen*, Dissertation, Universität Hannover, 1993

- [98] E. H. Immergut, H. F. Mark, *Principles of Plastification*, Plasticization and Plasticizer Processes, Advances in Chemistry, 1965, American Chemical Society: Washington
- [99] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, Dover Publications, New York, 1964
- [100] R. H. Schuster, Vorlesungsskript Kautschuke, 2007, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie, Hannover
- [101] W. Hofmann, H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001
- [102] www.wdk.de
- [103] www.rubberstudy.com
- [104] A. L. Moore, *Fluorelastomers Handbook*, William Andrew Publishing, Norwich, 2006
- [105] J. G. Drobny, *Technology of Fluoropolymers*, CRC Press, Boca Raton, 2009
- [106] W. W. Schmiegell, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 1978, 31, 137-148
- [107] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, London, 1961
- [108] A. Y. Makin, *Rheology Fundamentals*, ChemTec Publishing, Ontario, 1994
- [109] H. F. Brinson, C. L. Brinson, *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity – An introduction*, Springer Science, New York, 2008
- [110] M. Santoso, *Qualitative und Quantitative Untersuchungen zur thermisch – oxidativen Alterung von Kautschuken mittels Chemilumineszenz*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2011
- [111] A. L. Logothetis, *Prog. Polym. Sci.*, 1989, 14, 251-296
- [112] B. Améduri, B. Boutevin, G. Kostov, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, 26, 105-187
- [113] A. Taguet, B. Ameduri, B. Boutevin, *Adv. Polym. Sci.*, 2005, 184, 127-211
- [114] D. Apotheker, J. B. Finlay, P. J. Krusic, A. L. Logothetis, *Rubber Chem. Technol.*, 1982, 55, 1004-1018
- [115] G. Kraus, *Reinforcement of Elastomers*, Interscience Publishers, New York, 1965
- [116] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, *Carbon Black (Science and Technology)*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1993
- [117] H. Zimmermann, R. H. Schuster, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2011, 9, 40-47
- [118] L. Klafke de Azeredo, R. H. Schuster, M. M. Jacobi, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2010, 8
- [119] J. Fröhlich, *Füllstoffsysteme in der Elastomertechnologie*, Vorlesungsskript zum Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie, Leibniz Universität Hannover, 2011
- [120] M. Voll, P. Kleinschmit, *Carbon Black*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010
- [121] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznek, k. Mahmud, Y. Kutsovsky, *Carbon Black*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2003

- [122] A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2001, 5
- [123] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 1906, 19, 289
- [124] E. Guth, O. Gold, *Phys. Rev.*, 1938, 53, 322
- [125] H. Geisler, *Verfahren zur Prüfung von Kautschuken und Elastomeren*, Vorlesungsskript zum Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie, Leibniz Universität Hannover, 2011
- [126] B. Blümich, *Essential NMR*, Springer - Verlag, Berlin, 2005
- [127] A. Diekmann, I. Homeier, U. Giese, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 2011, 64, 36-41
- [128] K. Tobisch, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 1981, 34
- [129] L. D. Landau, E. M. Lifschitz, *Textbook of theoretical physics*, Vol. V, Akademie Verlag, Berlin, 1979
- [130] J. Fritzsche, *Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-Mechanische Analyse von Elastomer-Nanokompositen*, Dissertation, Leibniz Universität Hannover, 2009
- [131] A. Schönhals, F. Kremer, *Theory of Dielectric Relaxation*, Broadband Dielectric Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin, 2003, 1-33
- [132] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996
- [133] C. J. D. von Grothuß, *Ann. Chim*, LVIII, 54, 1806
- [134] U. Giese, *Elastomeranalytik – Ausgewählte Methoden*, Vorlesungsskript zum Weiterbildungsstudium Kautschuktechnologie, Leibniz Universität Hannover, 2011
- [135] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X Zhang, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2006, 35, 1475-1517
- [136] A. Sankri, A. Arhaliass, I. Dez, A. C. Gaumont, Y. Grohens, D. Lourdin, I. Pillin, A. Rolland-Sabaté, E. Leroy, *Carbohydrate Polymers*, 2010, 82, 256-263
- [137] C. Xie, H. Li, L. Li, S. Yu, F. Liu, *J. Haz. Mat.*, 2008, 151, 847-850
- [138] L. X. Hou, S. Wang, *Polym. Bull.*, 2011, 67, 1273-1283
- [139] S. Y. Choi, H. Rodríguez, A. Mirjafari, D. F. Gilpin, S. McGrath, K. R. Malcolm, M. M. Tunney, R. D. Rogers, T. McNally, *Green Chem.*, 2011, 13, 1527-1535
- [140] L. Guo, Y. Liu, C. Zhang, J. Chen, *J. Mem. Sci.*, 2011, 372, 314-321
- [141] M. P. Scott, C. S. Brazel, M.G. Benton, J. W. Mays, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2002, 1370-1371
- [142] M. P. Scott, M. Rahman, C. S. Brazel, *Eur. Polym. J.*, 2003, 39, 1947-1953
- [143] M. Rahman, C. S. Brazel, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, 91, 3371-3382
- [144] T. Ueki, T.; M. Watanabe, *Langmuir* 2007, 23, 988-990
- [145] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardcare, R. D. Rogers, *Chem. Comm.*, 2003, 476-477

- [146] A. Stark, Top. Curr. Chem., 2009, 290, 41-83
- [147] J. Łachwa, I. Bento, M. T. Duarte, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, Chem. Commun., 2006, 2245-2447
- [148] P. M. Dean, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 9144-9153
- [149] T. Shimomura, T. Takamuku, T. Yamaguchi, J. Phys. Chem. B, 2011, 115, 8518-8527
- [150] M. Gjikaj, W. Brockner, J. Namyslo, A. Adam, Cryst. Eng. Comm., 2008, 10, 103-110
- [151] G. W. Bates, P. A. Gale, M. E. Light, Cryst. Eng. Comm., 2006, 8, 300-302
- [152] J. Lachwa, J. Szydłowski, V. Najdanovic-Visak, L. P. N. Rebelo, K. R. Seddon, M. Nunes da Ponte, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 6542-6543
- [153] H. Geisler, *Einfluss der Struktur niedermolekularer Komponenten auf physikalische Eigenschaften von EPDM/Lösungsmittel – Systemen*, Dissertation, Universität Hannover, 1988
- [154] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 13427-13434
- [155] D. W. M. Hofmann, Acta Cryst., 2002, B57, 489-493
- [156] Jenkins, H. D. B.; Passmore, J.; L. Glasser, Inorg. Chem., 1999, 38, 3609-3620
- [157] H. D. B. Jenkins, J. F. Liebmann, Inorg. Chem., 2005, 44, 6359-6372
- [158] C. Ye, J. M. Shreeve, J. Phys. Chem. A, 2007, 111, 1456-1461
- [159] A. L. Logothetis, Prog. Polym. Sci., 1989, 14, 251-296
- [160] A. Taguet, B. Ameduri, B. Boutevin, Adv. Polym. Sci., 2005, 184, 127-211
- [161] J.R. Shelton, Rubber Chem. Technol., 1972, 45, 359-380
- [162] P. R. Dlużneski, Rubber Chem. Technol., 2001, 74, 451-492
- [163] L. D. Loan, Rubber Chem. Technol., 1967, 40, 149-176
- [164] D. S. Ogunniyi, Prog. Rubber Plast. Technol., 1999, 15, 95-112
- [165] T. Yamazaki, T. Seguchi, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 1999, 37, 349-356
- [166] B. Gustafsson, J.-O. Boström, R. C. Dammert, Angew. Makromol. Chem., 1998, 261/262, 93-99
- [167] T. Yamazaki, T. Seguchi, J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2000, 38, 3092-3099
- [168] E. J. E. Stuart, M. Pumera, Phys. Chem. Chem. Phys., 2011, 13, 10818-10822
- [169] H. Takase, M. Furukawa, H. Kishi, A. Murakami, Seikei-Kakou, 2005, 17, 50-54
- [170] X. Ji, R. O. Kadara, J. Krussma, Q. Chen, C. E. Banks, Electroanalysis, 2010, 22, 7-19
- [171] M. Cho, H. Seo, J. Nam, H. Choi, J. Koo, Y. Lee, Sensors and Actuators B, 2007, 128, 70-74

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 2010 bis Dezember 2012 am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V. (DIK) angefertigt. Ich möchte mich hiermit bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des DIK bedanken, die es mir ermöglicht haben eine schöne und unvergessliche Zeit am DIK verbringen zu können.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Robert Schuster und Herrn Prof. Giese für die Übernahme der Betreuung, die zahlreichen hilfreichen Diskussionen und die Ermöglichung an diesem interessanten Thema zu arbeiten bedanken. Im Besonderen möchte ich mich noch bei Herrn Prof. Robert Schuster für die hilfreiche Unterstützung während der praktischen Arbeiten am DIK, die anschließenden fruchtbaren Diskussionen und die Möglichkeit zum eigenständigen Arbeiten bedanken.

Ich danke Herrn Prof. Jürgen Caro und Herrn Prof. Detlef Bahnemann für die Bereitschaft zur Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Ich möchte mich bei Herrn Dr. Harald Geisler für die anregenden Diskussionen bedanken und dafür, dass man bei Problemen immer einen nützlichen Ratschlag bekommen konnte. Außerdem danke ich den Kollegen aus der physikalischen Prüfung, Frau Gundula Pardey, Herrn Joachim Heier, Frau Andrea Geisler und Herrn Jürgen Hamann, für die zahlreichen Einweisungen an den Analysegeräten und ihre Hilfsbereitschaft.

Meinen Büro – Kollegen Cihan Kaplan und Markus Möwes danke ich für die zahlreichen Diskussionen und vor allem die lustigen Zeiten abseits der eigentlichen Laborarbeiten.

Ich danke allen wissenschaftlichen Mitarbeitern für die schönen Erlebnisse, auch abseits der offiziellen Arbeitszeiten, auf den Grillabenden, Faschingspartys und Weihnachtsmarktbesuchen.

Natürlich möchte ich mich auch bei meiner Kollegin Nina Eggers bedanken, mit der ich über einige Jahre hinweg das Weiterbildungsstudium gemeinsam organisiert habe. Vielen Dank für die tolle Zeit und die Möglichkeit das WBS so auf eine schöne Art und Weise mit dir zusammen zu organisieren.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir durch ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft das Chemie Studium und die anschließende Promotion am DIK ermöglicht haben.

Zum Schluss möchte ich mich ganz besonders bei meiner lieben Frau Silke Lückmann und tollen Tochter Nele Lückmann bedanken. Vielen Dank für euer Verständnis, besonders während der schwierigen Zeit meines einjährigen Aufenthaltes in der Schweiz und dem damit verbundenen Zusammenschreiben der Arbeit. Danke dass ihr mir einen solch großen Rückhalt gegeben und mich bei allem unterstützt habt, was in dieser Zeit wichtig war!

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name: Matthias Lückmann
Geburtsdatum: 16.09.1976
Geburtsort: Löningen

Schulbildung

1989 – 1996 Hochschulreife am Copernicus Gymnasium in Löningen

Berufsausbildung

08 / 1997 – 07 / 2000 Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Remmers Bauchemie GmbH in Löningen

Hochschulausbildung

10 / 2000 – 07 / 2007 Studium der Chemie an der Leibniz Universität Hannover, mit dem Abschluss als Diplom – Chemiker

Berufstätigkeit

01 / 2008 – 12 / 2012 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie

seit 01 / 2013 Angestellt bei der DuPont International Sàrl, in der Abteilung Performance Polymers