

Auf Polysaccharid und Kohlenstoff basierende Nanokomposite in der Kautschuktechnologie

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktorin der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Irina Weilert, M. Sc.

[2020]

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Peter Behrens

Tag der Promotion: 09. Juni 2020

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung von Polysaccharid/Elastomer Nanokompositen, die im engen Vergleich zu etablierten Füllstoffsystemen, insbesondere Ruß, hergestellt werden. Das besondere Augenmerk liegt dabei auf großtechnisch hergestellter nanofibrillierter Cellulose (NFC). Anwendbare Verfahren zur Herstellung von Polysaccharid/Elastomer Kompositen werden anhand der getrockneten NFC und deren wässrigen Suspensionen verschiedenen Ursprungs verglichen und beurteilt. Selbst schonend getrocknete NFC können mithilfe des Schmelzmischens in der Elastomermatrix nicht ausreichend gut dispergiert werden, sodass die Einarbeitung über das Latex Compounding erfolgt. Als Elastomermatrices werden bromierter Isopren-Isobutylenkautschuk (BIIR) bzw. dessen Sekundärlatex, Acrylnitril-Butadienkautschuk (NBR) bzw. die entsprechende Polymeremulsion und Naturkautschuk bzw. der Naturlatex ausgewählt. Das statische Latex Compounding erweist sich hierbei als eine geeignete und reproduzierbare Methode zur Herstellung von gut dispergierten NFC/Elastomer Kompositen. Zur Erhöhung der Kompatibilität der NFC-Oberfläche zum Kautschuk werden die Komposite getrocknet und anschließend *in situ* mit geeigneten Silanen modifiziert. Die Verstärkung wird anhand verschiedener physikalischer Methoden, u.a. den Zug-Dehnungsversuchen, dynamisch-mechanischer Analyse und Quellungsmessungen, im Vergleich zu Referenzmaterialien beurteilt. Als Letztere dienen einerseits ungefüllte Elastomere und andererseits mechanisch gemischte und bereits etablierte Ruß (N550) Komposite. Die NFC Vulkanisate weisen vergleichbare Verstärkungseffekte des Elastomers auf, zeichnen sich aber insbesondere durch eine hohe Materialsteifigkeit und gute Quellbeständigkeit in organischen Lösungsmitteln aus. Gleichzeitig erfolgt die Reduzierung der Dichte NFC gefüllter Elastomere im Vergleich zu den Ruß-gefüllten, wodurch eine Gewichtsreduzierung resultiert. Hybridsysteme aus NFC und Ruß weisen im Vergleich zu den mit Reinsubstanzen gefüllten Kompositen einen erhöhten Verstärkungseffekt und teilweise linear kombinierbare Eigenschaften auf.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird das synthetisch aus Zuckerrohr technisch produzierte 1,3- α -Glucan hinsichtlich seiner Struktur und Oberfläche analysiert und über das statische Latex Compounding in den NBR-Kautschuk auf die gleiche Art und Weise

wie die NFC eingearbeitet. Der gezeigte Verstärkungseffekt erweist sich als vergleichbar zu NFC-gefüllten NBR Elastomeren.

Stichworte: Elastomere, Nanocellulose, Füllstoffe

ABSTRACT

This work deals with the production and characterization of polysaccharide/elastomeric nanocomposites, which is compared to established filler systems, in particular carbon black. As main polysaccharide fillers industrially produced nanofibrillated cellulose (NFC) is used. Therefore, applicable methods for making said composites are compared using dried NFC and their aqueous suspensions. Brominated isoprene-isobutylene rubber (BIIR) and its secondary latex, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) and the corresponding polymer emulsion and natural rubber and its natural latex are selected as elastomeric matrices. Even mildly dried NFC cannot be sufficiently dispersed in the elastomer matrix by melt blending. Consequently, incorporation takes place via latex compounding. In conclusion, static latex compounding proves to be a suitable and reproducible method for the preparation of well-dispersed NFC/elastomer composites. To increase the compatibility NFC surface and rubber, the dried composites are modified *in situ* with suitable silanes to induce an *in situ* surface modification of the NFC. Material properties are investigated by various physical methods, i.e. tensile-strain, dynamic-mechanical and swelling measurements, and compared to reference materials. Reference materials are on the one hand corresponding unfilled elastomers and on the other hand mechanically mixed, already established carbon black (N550) composites. The NFC filled vulcanizates show comparable reinforcement effects of the elastomer, but exhibit by a high material stiffness and good swelling resistance in organic solvents. Moreover, the density of NFC-filled elastomers is reduced compared to the carbon black-filled, resulting in a weight reduction. Hybrid systems of NFC and carbon black increased filler properties and partially linearly combinable properties compared to the pure substance filled composites.

Based on these results, the sugar cane-based, synthetically produced 1,3- α -glucan is analyzed regarding its structure and surface area. Afterwards it is incorporated into NBR rubber via the static latex compounding in the same manner as NFC. Summarized, the reinforcing effect shows to be comparable to NFC-filled NBR elastomers.

Keywords: elastomers, nanocellulose, fillers

VORWORT UND DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2016 bis September 2019 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK) in Hannover und externe Doktorandin an der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Leibniz Universität Hannover angefertigt. Der größte Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater Prof. U. Giese. Die hilfreichen Diskussionen, Denkanstöße und vor allem sein Vertrauen lehrten mich eigenständig zu arbeiten, Ideen frei zu entwickeln und Projektverantwortung zu übernehmen. Ich bedanke mich auch bei Herrn Prof. P. Behrens, der mich seit meiner Bachelorarbeit begleitet hat und nun auch bei meiner Dissertation das Korreferat übernehmen wird. Herrn Prof. D. W. Bahnemann danke ich für seine Übernahme des Amtes als Prüfungsvorsitzender.

Für die Finanzierung dieser Arbeit danke ich außerdem der Firma DuPont, die, hauptsächlich repräsentiert durch L. Tong, mir eine große Hilfe bei der Interpretation und Aufbereitung meine Ergebnisse war. Ein großer Dank gilt außerdem Arlanxo und Borregaard, die mich ohne zu hinterfragen dauerhaft mit neuen Mustern für das Cellulose-Projekt versorgt haben. Ich bedanke mich außerdem bei dem Arbeitskreis von Prof. Behrens (LUH, Institut für anorganische Chemie) und dem Arbeitskreis von Prof. Bigall (LUH, Institut für physikalische Chemie), insbesondere bei Hendrik Schulze und Dennis Müller, für die Durchführung von verschiedenen Messungen und entsprechenden Denkanstößen.

Weiterhin bedanke ich mich sehr bei meinen DIK-Kollegen für die fachliche Unterstützung und hilfreiche Diskussionen. An dieser Stelle möchte ich ganz besonders V. Rose hervorheben, der nicht nur die TEM-Messungen für mich durchgeführt hat, sondern mir auch sonst häufig beratend zur Seite stand. Ohne die mentale Unterstützung meiner Zimmerkollegen und meiner Mensa-Crew wäre die Arbeit nur halb so lustig gewesen, daher danke ich euch herzlich. Unterstützung erhielt ich außerdem mein Leben lang, von meinen Eltern und meiner Schwester, wofür ich natürlich sehr dankbar bin. Als fast schon einem Teil meiner Familie bedanke ich mich natürlich bei meiner besseren Hälfte, Robi, für einfach alles.

Abschließend ist die mir wichtigste Person der letzten Jahre zu nennen, die mir nicht nur persönlich, sondern auch fachlich immer zur Seite stand und mir als bester Freund, Mentor und große Liebe sehr geholfen hat.

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

Abkürzung	Bedeutung
ASTM	American standard testing method
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BIIR	Bromierter Isopren-Isobutylene-Kautschuk
DIN	Deutsche Industrie Norm
DLS	engl. dynamic light scattering
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
Glucan	1,3- α -Glucan
IR	Infrarot
NBR	Nitril-Butadien-Kautschuk
NCC-s	Nanokristalline Cellulose, sprühgetrocknet, hergestellt in Kanada
NFC II	Nanofibrillierte Cellulose, wässrige Suspension, hergestellt in Norwegen
NFC-f I	Nanofibrillierte Cellulose, gefriergetrocknet, hergestellt in Kanada
NFC-I I	Nanofibrillierte Cellulose, wässrige Suspension, hergestellt in Kanada
NFC-s I	Nanofibrillierte Cellulose, sprühgetrocknet, hergestellt in Kanada
NR	Naturkautschuk
NR HA	Naturlatex mit einem hohen Ammoniak-Anteil („high ammonia“)
NR LA	Naturlatex mit einem geringen Ammoniak-Anteil („low ammonia“)
NR OA	Naturlatex ohne Ammoniak-Zugabe
phf	engl. parts per hundred filler
phr	engl. parts per hundred rubber
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RPA	engl. Rubber-Process-Analyzer
STR	engl. stirred tank reactor
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
TESPD	Bis(3Triethoxysilylpropyl)disulfide
TESPT	Bis(3Triethoxysilylpropyl)tetrasulfide
TGA	Thermogravimetrische Analyse

 INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	I
ABSTRACT	III
VORWORT UND DANKSAGUNG	V
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG	1
2 ZIELSETZUNG	3
3 THEORETISCHER HINTERGRUND	5
3.1 LATEX, KAUSCHUKE UND GUMMI	5
3.1.1 Polymere, Kautschuke und Elastomere	5
3.1.2 Naturkautschuk	9
3.1.2.1 Latex	9
3.1.2.2 Eigenschaften von Naturkautschuk	11
3.1.3 Synthetischer Kautschuk	12
3.1.3.1 Acrylnitril-Butadienkautschuk (NBR).....	13
3.1.3.2 Bromierter Butylkautschuk (BIIR).....	15
3.1.4 Latex und Sekundärlatex	16
3.2 FÜLLSTOFFE UND VERSTÄRKUNG	18
3.2.1 Kohlenstoffbasierende Füllstoffe.....	22
3.2.2 Siliziumdioxid-basierende Füllstoffe.....	24
3.2.3 Polysaccharide	26
3.2.3.1 Nanocellulose.....	28
3.2.3.2 1,3- α -Glucan	31
3.3 ELASTOMER NANOKOMPOSITE	32
3.3.1 Schmelzmischen	34
3.3.2 Latex Compounding	35
4 EXPERIMENTELLE METHODEN	39
4.1 CHARAKTERISIERUNG DER AUSGANGSSUBSTANZEN	39
4.1.1 Trocknungsmethoden	39
4.1.1.1 Gefriertrocknung	40
4.1.1.1 Lösungsmitteltausch.....	40
4.1.1.2 Überkritische Trocknung.....	40
4.1.1.3 Resuspendierungsversuche.....	41
4.1.2 Funktionalisierung der Oberfläche	41
4.1.2.1 Silanisierung von NCC-s.....	41
4.1.2.2 Silanisierung des Glucans	42
4.1.2.3 In situ Silanisierung.....	43

4.2	HERSTELLUNG DES BUTYLKAUTSCHUK-LATEX (BIIR-LATEX)	43
4.3	HERSTELLUNG DER KOMPOSITE.....	44
4.3.1	Latex Compounding	44
4.3.1.1	BIIR/NFC Komposite	44
4.3.1.1	NR/NFC II Komposite	45
4.3.1.2	NBR/Glucan und NBR/NFC II Komposite	45
4.3.2	Schmelzmischen	46
4.4	VERNETZUNG.....	48
5	ANALYTISCHE METHODEN.....	49
5.1	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER ROHSTOFFE.....	49
5.1.1	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	49
5.1.2	Statische Gasadsorption	49
5.1.3	Infrarot (IR) -Spektroskopie	50
5.1.4	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	50
5.1.5	Lichtmikroskopie	51
5.1.6	Raster-Elektronenmikroskopie (REM)	51
5.1.7	Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM).....	51
5.1.8	Lichtstreuapparat	52
5.1.9	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	52
5.2	METHODEN ZUR CHARAKTERISIERUNG DER KAUTSCHUK- UND ELASTOMERCOMPOUNDS	52
5.2.1	Rheologische Messungen (Schwingungsgeometrie).....	52
5.2.2	Rheometer.....	53
5.2.3	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	53
5.2.4	Bestimmung der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen durch Quellungsmessungen	54
5.2.5	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mithilfe von Quellungsmessungen	55
5.2.6	Härte	56
5.2.7	Rückprallelastizität	56
5.2.8	Dichte.....	57
5.2.9	Zug-Dehnungsprüfung.....	57
6	AUSWERTUNG UND DISKUSSION	59
6.1	CHARAKTERISIERUNG DER POLYSACCHARIDE.....	59
6.1.1	Eigenschaften und Struktur der Nanocellulose (NFC, NCC)	59
6.1.1.1	Kristallinität	59
6.1.1.2	Thermisches Verhalten.....	59
6.1.1.3	Agglomerations- und Aggregationsverhalten.....	61
6.1.1.4	Oberflächencharakterisierung	65
6.1.1.5	IR-Spektroskopische Charakterisierung	69
6.1.2	Eigenschaften und Struktur des 1,3- α -Glucans (Glucan).....	71
6.1.2.1	Morphologie und Partikelgröße.....	71

6.1.2.1	Resuspension und Löslichkeit	75
6.1.2.1	Thermisches Verhalten	77
6.1.2.1	Partikeloberfläche.....	80
6.1.2.2	Kristallinität.....	83
6.2	CHARAKTERISIERUNG DER LATICES	85
6.2.1	Stabilität und Koagulationsverhalten	85
6.2.2	Reproduzierbarkeit der Herstellung ungefüllter Vulkanisate	92
6.3	DARSTELLUNG VON NFC/BIIR KOMPOSITEN	96
6.3.1	Vorversuche zur Oberflächenmodifizierung mit Silanen	96
6.3.2	Herstellungsmethoden	98
6.3.2.1	Schmelzmischen.....	98
6.3.2.2	Latex Compounding	103
6.3.3	Unterschied der NFC-I I zu NFC II	107
6.3.4	Zusammenfassende Betrachtung	109
6.4	VERSTÄRKUNG MIT NANOFIBRILLIERTER CELLULOSE (NFC II).....	110
6.4.1	NFC/BIIR Komposite und Hybridsysteme mit Ruß	111
6.4.1.1	Lösungsmittelquellbeständigkeit	112
6.4.1.2	Viskoelastizität und mechanische Belastbarkeit	115
6.4.1.3	TEM-Untersuchungen.....	119
6.4.2	NFC/NR Komposite und Hybridsysteme	121
6.4.2.1	Mechanische Belastbarkeit.....	121
6.4.2.2	Lösungsmittelquellbeständigkeit.....	123
6.4.2.3	Viskoelastizität.....	124
6.4.2.4	TEM-Untersuchungen.....	127
6.4.3	NFC/NBR Komposite und Hybridsysteme.....	129
6.4.3.1	Viskoelastizität.....	129
6.4.3.2	Lösungsmittelquellbeständigkeit.....	132
6.4.3.1	Mechanische Belastbarkeit.....	133
6.4.3.2	TEM-Untersuchungen.....	135
6.4.4	Zusammenfassende Betrachtung	136
6.5	VERSTÄRKUNG MIT 1,3-A-GLUCAN	138
6.5.1	Lösungsmittelquellbeständigkeit	138
6.5.2	Mechanische Belastbarkeit	140
6.5.1	Viskoelastizität	141
6.5.2	Zusammenfassende Betrachtung	143
7	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	145
8	LITERATURVERZEICHNIS.....	149
9	ANHANG.....	159
9.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	159
9.2	VERWENDETE LÖSUNGSMITTEL.....	160

9.3	VERWENDETE LATICES UND KAUSCHUKE.....	160
9.4	VERWENDETE CELLULOSE-TYPEN.....	160
9.5	VERWENDETE REZEPTUREN.....	161
10	WISSENSCHAFTLICHER WERDEGANG	169

1 Einleitung

Die Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Thema Nachhaltigkeit hat in den letzten Jahren enorm zugenommen, weshalb renommierte Wissenschaftsverlage (z.B. Elsevier und American Chemical Society) sogar neue Zeitschriften auf den Markt brachten, die sich ausschließlich mit dieser Thematik auseinandersetzen. Ein Beispiel hierfür ist die *Sustainable Environment Research*, zuerst veröffentlicht 2016 von Elsevier, ein weiteres die von der ACS herausgebrachte *Applied Bio Materials*, bestehend seit 2018. Diese Veränderungen sind auf die Reaktion der Wissenschaft und Forschung auf die neuesten politischen und ökologischen Gegebenheiten zu verstehen.

Im Zuge des Generationenwechsels erfolgt laut dem Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie (WdK) eine Ideologisierung, die eine immer lauter werdende Diskussion um Feinstaubgrenzwerte, den CO₂-Ausstoß und Klimawandel provoziert. Unabhängig von der politischen Reaktion sollte deshalb auch die Kautschukindustrie dem Verlangen der modernen Gesellschaft nach mehr Nachhaltigkeit nachgeben, um international weiterhin führend zu bleiben.^[1]

Einen Anfang machte z.B. ein ehemals deutscher Kautschukhersteller mit der Markteinführung eines synthetischen Kautschuks, der zumindest zu 80 % aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen erzeugt wurde.^[2] Weiterhin gibt es Studien zu Löwenzahn als alternative Quelle für Naturkautschuk im Vergleich zu Hevea und Guayule.^[3] Auch wird momentan prognostiziert, dass sich der Naturkautschuk-Verbrauch schon im nächsten Jahr enorm erhöhen wird.^[4]

Nachhaltiger Kautschuk ist ein sehr wichtiger, jedoch nicht der alleinige Faktor zur Herstellung von „grünem Gummi“. Der Werkstoff enthält je nach Komplexität und Anwendung zahlreiche weitere Inhaltsstoffe, wie z.B. Alterungsschutzmittel, Weichmacher und vor allem Füllstoffe. Letztere werden meistens in hohen Mengen eingesetzt, um bei manchen Kompositen die Matrix zu verdünnen und die Materialkosten zu senken. Bei anderen sollen sog. aktive Füllstoffe wichtige Eigenschaften des Komposits beeinflussen.

Als aktive Füllstoffe werden in den meisten Elastomer-Mischungen, u.a. in PKW- und LKW-Reifen, gefällte Kieselsäuren und Ruße eingesetzt. Ruße basieren auf Kohlenstoff

und werden zumeist aus Erdöl oder Erdgas gewonnen. Bei diesen Herstellungsprozessen werden die potentiell als krebserregend eingestuften polycyclischen Aromaten (PAK) freigesetzt. Außerdem weisen Silica und Ruße eine fast doppelt so hohe Materialdichte auf, wie die meisten Polymermatrices, was insbesondere bei größeren Einsatzmengen das Gewicht der Elastomer-Produkte deutlich anhebt.

Zur Erhöhung der Nachhaltigkeit von Rußen gibt es Untersuchungen zur Herstellung von Rußen aus alternativen Quellen.^[5,6] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Ruß durch andere kohlenstoffhaltige Strukturen, wie z.B. Carbon Nanotubes (CNTs), Graphene oder Carbon Nanohorns (CNHs), zu ersetzen. Durch das größere Aspektverhältnis und die insgesamt höhere spezifische Oberfläche dieser Nanopartikel kann die Füllstoffeffizienz erhöht werden. So hätte nicht nur der Füllstoff selbst eine geringe Materialdichte, sondern würde bei bereits kleinen Einsatzmengen zu den gleichen Effekten führen wie bestimmte Ruße. Die alternativen auf Kohlenstoff basierenden Nanopartikel sind jedoch erheblich aufwändiger in der Herstellung und entsprechend teurer in der Produktion, sodass deren Einsatz nur für sehr spezifische Hochleistungsanwendungen geeignet wäre.

Weiterhin wurde gezeigt, dass einige natürlich nachwachsende Rohstoffe, beispielsweise Cellulose, Lignin, Flugasche oder Kieselsäure aus Reisschalen auch als aktive Füllstoffe geeignet sind.^[7-10] Insbesondere die Nanocellulose ist in diesem Zusammenhang seit einigen Jahren häufig erwähnt worden.^[11-13,9]

Das Biopolymer kann aus der pflanzlichen Zellwand gewonnen werden, wodurch es das am häufigsten vorkommende Biopolymer weltweit ist. Durch Modernisierung industrieller Verfahren ist seit 2014 die kommerzielle Produktion und Nutzung hochaktiver nanoskaliger Cellulose auch in größeren Maßstäben möglich.^[14] Es ist natürlich nachwachsend und weist eine geringe Dichte auf, die verglichen mit den meisten Kautschuken kaum höher ist. Außerdem ist Nanocellulose biologisch abbaubar, biokompatibel und zeigt gleichzeitig eine hohe Resistenz gegenüber den meisten organischen Lösungsmitteln, Säuren und Basen sowie eine gute thermische Beständigkeit.

Die Reaktivität der Nanocellulose wird hauptsächlich von den zahlreich vorhandenen Hydroxyl-Gruppen bestimmt, die ihre hohe Polarität und Hydrophilie verursacht. Da Elastomere meistens eine sehr geringe Polarität aufweisen und dementsprechend im Allgemeinen hydrophob sind, ist die Herstellung solcher Elastomer Komposite, bei denen die Nanocellulose verstärkend auf das Elastomer wirkt, nicht ohne weiteres möglich.

Durch ein alternatives Mischverfahren, das Latex Compounding, kann der hydrophobe Kautschuk in einer wässrigen Form mit der Nanocellulose vermischt werden, wobei die simultane Fällung zu gut-dispergierten Nanocellulose/Elastomerkompositen führt. Auf diese Weise wurde insbesondere in Verbindung mit dem natürlich vorkommenden NR-Latex bereits verstärkende Wirkungen nachgewiesen.^[15]

2 Zielsetzung

In dieser Arbeit soll u.a. kommerziell erhältliche Nanocellulose als potentiell nutzbares Material für die Verstärkung von Elastomeren untersucht werden. Dazu soll zunächst eine geeignete Einarbeitungstechnik gefunden werden, die Einarbeitung der Nanocellulose in Naturkautschuk ermöglicht. Als eine Alternative zur NFC soll das aus Zuckerrohr gewonnene, enzymatisch synthetisierte 1,3- α -Glucan (Glucan) eingesetzt werden.

Eine grundlegende Charakterisierung bezüglich der spezifischen Oberfläche und Partikelgröße beider Polysaccharide soll helfen, das Agglomerationsverhalten zu verstehen. Mehrere Trocknungsverfahren werden bezüglich ihrer technischen Nutzbarkeit und Strukturhaltung der Nanopartikel untersucht und bewertet.

Aufgrund der Polaritätsunterschiede zum Kautschuk soll außerdem das Latex Compounding als Mischverfahren angewendet werden. Die Latices sollen unabhängig vom Füllstoff bezüglich ihres Koagulationsverhaltens und der Reproduzierbarkeit der Vulkanisate getestet werden. Dieses soll helfen, die Polysaccharide möglichst effizient einzuarbeiten. Als Polymermatrices wird einerseits Naturkautschuk bzw. Naturlatex (NR), synthetischer Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) bzw. NBR Latex sowie bromierter Isopren-Isobutylen-Kautschuk (BIIR) und sein Sekundärlatex eingesetzt.

Die Herstellungsmethode soll durch eine optimal benetzte Oberfläche eine hohe verstärkende Wirkung der Polysaccharide gegenüber dem ungefüllten Kautschuk gewährleisten. Gleichzeitig soll der verstärkende Effekt im Vergleich zu herkömmlichen Füllstoffen untersucht werden. Dazu soll eine Silanisierung der Oberfläche der Polysaccharide erfolgen, um einerseits eine Senkung der Polarität zu erreichen sowie andererseits die Wechselwirkung zum Kautschuk zu erhöhen. Als herkömmlicher Füllstoff wird ein Standardruß mit mittlerer Verstärkungswirkung (N550) verwendet.

Der verstärkende Effekt soll anhand von mehreren möglichst unterschiedlichen Methoden beurteilt werden. Unter anderem werden dazu die Quellungsmessung, Zug-Dehnungsversuche, Härte-Messungen, Messungen der Viskoelastizität und dynamisch-mechanische Analyse herangezogen.

Das Herstellungsverfahren sowie die Erkenntnisse der NFC Elastomer-Komposite sollen genutzt werden, um einen verstärkenden Effekt mithilfe des 1,3- α -Glucans nachzuweisen. Dafür soll die Kautschukmatrix verwendet werden, die im Zusammenhang mit NFC die höchste Kompatibilität aufgewiesen hat.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Latex, Kautschuke und Gummi

3.1.1 Polymere, Kautschuke und Elastomere

Grundsätzlich werden Substanzen, die aus Makromolekülen bestehen als Polymere bezeichnet. Makromoleküle wiederum sind hochmolekulare Strukturen von sich wiederholenden Einheiten kleinerer Moleküle. ^[16] Die Wegnahme oder Hinzugabe einzelner sog. konstituierender Einheiten führt dabei nicht zu einer Eigenschaftsänderung des Makromoleküls. Seine molare Masse ist nicht genau festgelegt, es wird aber im Allgemeinen von einem großen Molekül gesprochen, wenn die Molmasse zwischen $1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt. Alles was unterhalb dieses Bereichs liegt und eine Wiederholungseinheit größer als drei besitzt, wird als Oligomer bezeichnet. Oberhalb des Bereichs wird die Stoffklasse als Polymer bezeichnet. Nach europäischem Recht (Art. 3(5) REACH-VO) wird das Polymer als ein Stoff definiert, dessen Eigengewicht aus mehr als 50 % Polymermolekülen besteht sowie weniger als 50 % Polymermoleküle desselben Gewichts aufweist. Polymere werden aufgeteilt in synthetische Polymere und von Lebewesen erzeugte Biopolymere. ^[17] Letztere beinhalten Proteine, Nucleinsäuren und Polysaccharide, die äußerst vielfältige Funktionen besitzen. Einige dienen zur Speicherung der Erbsubstanz (Desoxyribonukleinsäure, DNA) oder als Energiereserve (u.a. Glykogen). Andere wiederum dienen als Gerüstsubstanz (u.a. Cellulose, Chitin) oder sind in komplexen Stoffwechselfvorgängen (u.a. Insulin) unverzichtbar.

Im Gegensatz zu den Biopolymeren bildet die Stoffklasse der synthetischen Polymere historisch ein relativ neues Gebiet. Erst in den 1920ern hat der spätere Nobelpreisträger Hermann Staudinger systematisches Verständnis für das Material erarbeitet und ihm zu wissenschaftlich-technischem sowie industriellem Erfolg verholfen. Unter den Begriff der synthetischen Polymeren fallen u.a. sowohl Plastik, Polymerschäume (z.B. Styropor) und Kautschuke mit Ausnahme des Naturkautschuks (NR). ^[18] Je nach Struktur, Zusammensetzung und Polymerisationsgrad lassen sich verschiedenste Eigenschaften gezielt einstellen. Amorphe und teilkristalline unvernetzte Polymere mit einer Glasübergangstemperatur und/oder mit einer Schmelztemperatur oberhalb der Gebrauchstemperatur werden zur Klasse der Thermoplaste gezählt. Diese sind plastisch verformbar, schmelzbar und in geeigneten Lösungsmitteln löslich. Im Gegenteil dazu werden engmaschig vernetzte

Polymere als Duroplaste bezeichnet. Sie sind sehr hart, unschmelzbar und unlöslich. ^[17] Weitmaschig vernetzte amorphe oder teilkristalline Polymere, die eine Glasübergangstemperatur weit unterhalb der Gebrauchstemperatur aufweisen, werden als Elastomere bezeichnet. Der Rohstoff vor dem Vorgang der weitmaschigen, dreidimensionalen, chemischen Vernetzung wird als Kautschuk bezeichnet, wobei Kautschuke damit eine besondere Klasse der Polymere darstellen. Sie verfügen über eine geringe Härte, sind nahezu inkompressibel und zeichnen sich im vernetzten Zustand durch eine besonders hohe Dehnbarkeit mit geringer bleibender Deformation nach Verformung aus.

Molekulare Bewegungsmöglichkeiten, wie z.B. die Rotation einzelner Kettensegmente, beeinflussen den Glasübergang, sodass die Glasübergangstemperatur als Maß für die Kettenbeweglichkeit angenommen werden kann. Um den Glasübergang zu beschreiben wird ein Nichtgleichgewichtszustand angenommen, bei dem eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, dass ein Kettensegment seine Position ändern kann. Die Bewegung erfolgt im Raum, der nicht mit Polymersegmenten gefüllt ist; dem sogenannten freien Volumen. Die Theorie besagt, dass das freie Volumen mit Annäherung an die Glastemperatur abnimmt und so die molekulare Beweglichkeit der Kettensegmente sinkt, bis der vorhandene Nichtgleichgewichtszustand eingefroren wird, also als glasartige Schmelze erstarrt. Mit erneut ansteigender Temperatur können die Platzwechselfvorgänge wieder ungehindert ablaufen und das Polymer verhält sich wieder kautschuk- bzw. gummielastisch. ^[19]

Diese Tatsache wirkt sich auf die mechanischen Eigenschaften aus. So ist ein Kautschuk teilweise eine viskose Flüssigkeit, verhält sich aber doch zum Teil wie ein idealelastischer Feststoff. Geringe Temperaturen begünstigen das elastische Verhalten, wobei mit steigender Temperatur der viskose Anteil zunimmt. Kautschuke werden daher auch als viskoelastische Materialien bezeichnet. Im Gegensatz zu Metallen, bei denen die Rückstellkräfte durch Auslenkung aus Bindungspotentialen entsteht, spricht man bei Elastomeren von Entropieelastizität, da die Rückstellkräfte auf einer Präferenz der Polymerketten für statistisch günstigere Knäuelstrukturen beruhen. ^[20,21]

Bei kurzzeitigen Verformungen verhindert die physikalische Verhakung der Polymerketten – eine ausreichende Molmasse vorausgesetzt – das Abgleiten der Polymerkette, sodass die Entropieelastizität auch in unvernetztem Zustand zum Tragen kommt.

Ohne Krafteinwirkung und bei Gebrauchstemperatur liegen die beweglichen Teile der Polymerketten in Form von ungeordneten, statistischen Knäueln zwischen den gebildeten Verknüpfungsstellen vor. Bei einer Streckung um die Länge Δl ähneln die Polymerknäule zunehmend gestreckten Ketten und die Ordnung des Systems nimmt zu, sodass ein Zustand geringerer Entropie eingenommen wird. Lässt die mechanische Kraft F nach, so wird der ursprüngliche Zustand mit höherer Entropie angestrebt. Die physikalische Beschreibung dazu findet sich im 1. Hauptsatz der Thermodynamik wieder (Gleichung (1)).^[21]

$$F \cdot \Delta l = -T \cdot \Delta S \quad (1)$$

Dabei ist ΔS die Entropieänderung des Systems. Die weitmaschige, chemische Vernetzung reduziert den viskosen Anteil, sodass ein nicht fließfähiges Elastomer erzeugt wird. Historisch bedingt nennt man den Vorgang der chemischen Vernetzung auch Vulkanisation. Grundsätzlich entstehen bei diesem Prozess kovalente Bindungen zwischen zwei unterschiedlichen Ketten, die dessen Bewegungsfreiheit einschränken. Enthält Kautschuk Doppelbindungen, so kann die Vernetzung durch Zugabe von Schwefel und hohen Temperaturen vollzogen werden. Sind keine Doppelbindungen vorhanden, ist nur eine radikalische Vernetzung z.B. mit Peroxiden möglich. Einige Kautschuke mit reaktiven Gruppen können für spezielle Anforderungen durch weitere Systeme vernetzt werden, die auf bifunktionellen Verbindungen beruhen. Silikonkautschuke und Fluorkautschuke sind z.B. mit Silanen, Diaminen oder Bisphenolen vernetzbar.^[22] Von größter Bedeutung ist seit jeher die Reaktion von Kautschuk mit einem Schwefel-Beschleuniger System, weswegen diese im Folgenden näher erläutert wird.^[23]

Die Schwefelvulkanisation ist gegenüber Verunreinigungen durch Wasser oder Sauerstoff unempfindlich, verläuft jedoch ohne sogenannte Beschleunigersysteme äußerst langsam und wenig effizient. Beschleuniger reduzieren in verschiedenem Ausmaß die Reaktionszeit der Vulkanisationsreaktion. Beispielsweise erhöhen Dithiocarbamate die Geschwindigkeit enorm, während Thiocarbaniliden am wenigsten effizient sind. Aus toxikologischen und technischen Gründen beruhen die am häufigsten verwendeten Schwefel-Beschleuniger-Systeme heutzutage auf Benzothiazolsulfenamiden mit elementarem Schwefel, der in Form von S_8 -Ringen vorliegt.^[24] Zur Aktivierung der Vernetzungsreaktion muss eine Ringöffnung erfolgen, also eine Dissoziationsenergie von $226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ überwunden werden. Diese Energie wird in der Regel thermisch erbracht und durch Zugabe von Basen zusätzlich herabgesetzt. Demnach wirken basische Substanzen beschleunigend und saure

verzögernd auf die Reaktion. Alle Details der Vulkanisation insbesondere die Sulfonierung der Polymerketten konnten bisher noch nicht abschließend geklärt werden. Es ist bekannt, dass der Beschleuniger und der Schwefel mit sog. Aktivatoren, meistens Zinkoxid und Stearinsäure einen Schwefelübertragungskomplex bildet. Zusammen mit einer Doppelbindung wird ein Kautschuk-Beschleuniger-Zwischenprodukt gebildet, bei dem eine Schwefelbrücke zwischen Beschleuniger und Polymerkette entsteht. Weitere Reaktionen führen zur Abspaltung des Beschleunigers und zur Verknüpfung von Polymerketten durch längere Schwefelbrücken, welche thermisch auf Grund der niedrigen Bindungsenergien der S-S Bindung instabil sind. Umlagerungen, Kettenverkürzungen und Abbau folgen so lange, bis sich ein stabiles System einstellt.^[25]

Neben dem Vernetzungssystem enthält die übliche Elastomer-Mischung zahlreiche weitere Additive. Alterungsschutzmittel sind u.a. Radikalfänger und reagieren mit Luftsauerstoff, um die Reaktion mit vorhandenen Doppelbindungen zumindest vorübergehend zu unterbinden. Weichmachende Substanzen, wie Mineralöle oder paraffinische Öle, reduzieren die Viskosität und erleichtern die Verarbeitung sowie alle von Fließprozessen abhängigen Vorgänge. Sie füllen z.T. das freie Volumen zwischen den Ketten und erhöhen die Kettenbeweglichkeit (Prinzip der Weichmachung). Zahlreiche weitere Substanzen dienen der Einstellung bestimmter Materialeigenschaften oder auch nur zur Verarbeitung. Am wesentlichsten für die Einstellung von bestimmten Werkstoffeigenschaften sind die Füllstoffe.^[26,24] Zum einen reduzieren inaktive, billige Stoffe wie Kreide oder Silikate die Materialkosten und verbessern die Verarbeitbarkeit, zum anderen beeinflussen aktive Füllstoffe wesentliche Materialeigenschaften. Da die Klasse der aktiven Füllstoffe in dieser Arbeit einen hohen Stellenwert einnimmt, wird das Thema in Abschnitt 3.2 ausführlich behandelt.

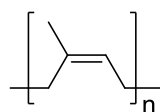
Elastomere werden in Abhängigkeit ihrer thermischen und chemischen Beständigkeit sowie ihren mechanischen Eigenschaften in den unterschiedlichsten technischen Anwendungsbereichen eingesetzt. Das häufigste Einsatzgebiet ist die Automobilindustrie, wo das Material zur Herstellung von Dichtungen, Reifen, Membranen oder Schläuchen unverzichtbar ist. Aber auch als Besohlungsmaterial, Fußböden, medizinische Produkte, Klebstoffe und vieles Weitere wird Kautschuk als Rohstoff eingesetzt. Ungefähr die Hälfte des weltweiten Bedarfs wird von Naturkautschuk gedeckt. Unter den synthetischen Kautschuken sind Styrol-Butadienkautschuk (SBR), Nitril-Butadienkautschuk (NBR) und

Ethylenpropylen-Dien-Kautschuk (EPDM) aufgrund ihrer weiten Verbreitung zu nennen.^[1]

3.1.2 Naturkautschuk

Einen besonderen Stellenwert im Bereich der Polymere hat Naturkautschuk (NR). Der lange bekannte Naturstoff schaffte seinen Durchbruch erst durch Charles Goodyear im Jahr 1839, als dieser den Vulkanisationsvorgang durch das Einmischen von Schwefel entdeckte. Daraufhin entwickelte Thomas Hancock im Jahr 1843 den ersten Vollgummireifen und schon im Jahr 1936 betrug der Weltverbrauch des NR über eine Million Tonnen.^[4] Im Zuge des zweiten Weltkriegs folgte die Entdeckung der synthetischen Kautschuke, die sich für bestimmte Anwendungen besser eignen und vor allem keine vom Rohstoff abhängigen Abweichungen aufweisen. Nichtsdestotrotz werden weiterhin etwa 40 000 verschiedene Produkte, davon über 400 medizinischer Anwendung, aus dem natürlichen Material gefertigt.^[27] Fast die Hälfte aller weltweit vertriebenen Kautschukprodukte basiert auf NR.^[28]

Chemisch gesehen besteht der natürliche Kautschuk zu 99,99 % aus cis-1,4-Isopreneinheiten, die zum Großteil linear angeordnet sind (siehe Abbildung 1). Die Molmasse des Kautschuks variiert je nach Alter, Herstellungsmethode und Quelle bzw. Herkunftsort, das Zahlenmittel (M_n) liegt jedoch zwischen 30 000 und 50 000 Einheiten, wobei viele NR-Typen eine hohe Uneinheitlichkeit mit teilweise bimodaler Verteilung aufweisen. Wie der Name bereits signalisiert, wird NR von Pflanzen in Form einer wässrigen Emulsion, dem Milchsaft oder Naturlatex, produziert.



cis-1,4-Polyisopren

Abbildung 1: Kleinste Struktureinheit des Naturkautschuks.

3.1.2.1 Latex

Aus den ungefähr 2000 verschiedenen Pflanzenarten, die in der Lage sind Polyisopren in wässriger Dispersion zu produzieren, gibt es nur wenige aus denen sich mengenmäßig die Kautschuk-Gewinnung lohnt. Einige Pflanzen benutzen schnell koagulierenden bzw. trocknenden Latex zur Versiegelung eigener Wunden (Bsp. Birkenfeige), wieder andere

benutzen ihn zur Abwehr vor schädlichen Insekten. ^[29] Letzteres ist auch der Fall für die *hevea brasiliensis*, die der Familie der tropischen *Euphorbiaceae* angehört und in tropischen Gebieten wächst. Sie gilt als kommerziell wichtigste Quelle zur Gewinnung von Naturlatex. Durch spiral-förmiges Anschneiden der Baumrinde wird ein Herausfließen der Flüssigkeit provoziert (siehe Abbildung 2 a)). Diese wird in sog. *Cups* gesammelt, mit Ammoniak stabilisiert und mit Zinkoxid oder Thiuram als Bakterizid versetzt. Entweder wird der Latex durch Zentrifugieren, Eindampfen oder Aufrahmen konzentriert und dann direkt als solches verwendet oder gefällt und als Kautschuk weiterverarbeitet.

Latex beinhaltet neben dem Polymer und Wasser noch Proteine, Harze, Zucker und Asche, die einen Gesamtanteil von etwa 6% nicht überschreiten. Je nach Jahreszeit und Standort der *hevea brasiliensis* schwankt der Wasseranteil und der Kautschukanteil der Emulsion. Der Boden, die Pflanze selbst, die Ernte und Umweltbedingungen beeinflussen den Polymeranteil. Ein Latex kann zwischen 25 % und 40 % Polymer enthalten, wobei ein Mittel von 33 % Polymer- bzw. 36 % Feststoffanteil angenommen wird. ^[30]

Die Polymerketten werden durch eine Schicht von Proteinen und Phospholipiden umgeben, sodass sich 0.5 μm -1 μm große Sphären ausbilden und nach außen hin eine hohe Polarität aufweisen und so die Dispersion des hydrophoben Polymers in Wasser trotz Dichteunterschiede von ca. 0.1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ermöglichen (siehe Abbildung 2b)). ^[31]

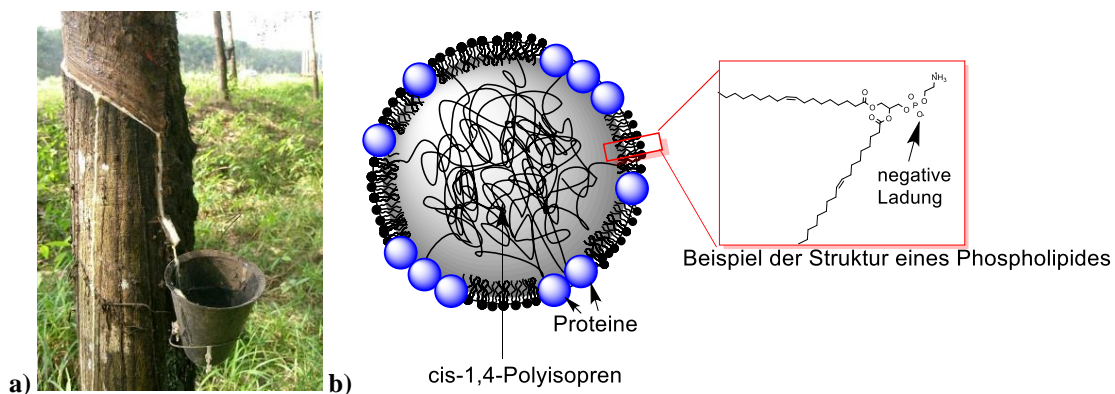


Abbildung 2: a) Ernte des Naturlatex aus einer *hevea brasiliensis* durch gezieltes Anschneiden der Baumrinde. ^[30] , b) Schematischer Aufbau eines NR Latexpartikels.

Phospholipide bilden bei bestimmten Konzentrationen Mizellen aus, die in ihrem Inneren die unpolaren, langen Kohlenstoffreste des Moleküls tragen und so eine hydrophobe Umgebung implizieren. Außerhalb der Mizelle liegt die Phosphat-Gruppe meistens deprotoniert vor und trägt somit eine negative Ladung. Diese wirkt in basischer Umgebung

durch die elektrostatische Abstoßung zu weiteren Mizellen stabilisierend, weswegen meistens eine Zugabe von Ammoniak erfolgt.

Frisch gezapfter Latex ist sehr instabil, da Bakterien die nicht-Kautschukbestandteile (Kohlenhydrate) zersetzen und dabei Säuren freisetzen. Diese Säuren schädigen die Mizelle bzw. führen zur Überschreitung des dielektrischen Punktes, sodass aufgrund mangelnder Stabilisierung die Polymerketten freigesetzt, zusammengeklumpt und damit ausgefällt werden. Dieser Vorgang wird im Allgemeinen als Koagulation bezeichnet. Zugabe von Zinkoxiden und Thiuram hindert den Bakterienwachstum und ermöglicht eine längere Lagerung.^[32]

Es gibt verschiedene vorgegebene Verfahren zur kontrollierten Fällung des Latex. Das wichtigste dient der Herstellung von *Ribbed Smoked Sheets* (RSS). Hier erfolgt beim verdünnten NR-Latex (12-15 %) eine Koagulation mit Essigsäure. Das Koagulat wird gewaschen, gewalzt und anschließend durch Räuchern getrocknet und gleichzeitig Restgehälter an Proteinen denaturiert. Durchschnittlich beinhaltet RSS 92-96 % reines Polymer und 2-3 % Proteine.^[33]

3.1.2.2 Eigenschaften von Naturkautschuk

Die Eigenschaften gefällter Naturkautschuke können sehr stark voneinander abweichen, der wichtigste Faktor ist allerdings das Herstellungsverfahren. Von den ca. 100 verschiedenen Bestandteilen des Kautschuks sind die Proteine, Fettsäuren, Harze und Lipide die relevantesten. Sie alle beeinflussen durch ihre Konzentration und Art die Grundeigenschaften des Produkts sowohl negativ als auch positiv. Als Beispiel seien die Proteine genannt. Während sie die Vulkanisationsgeschwindigkeit erhöhen und zur Verstärkung des Materials beitragen, erhöhen sie die sonst sehr niedrige Wasserquellung, was bei bestimmten Anwendungen von Nachteil sein kann.

Die wohl wichtigste Eigenschaft des Naturkautschuks ist seine Fähigkeit zur Dehnungskristallisation. Diese führt ab einem gewissen Grad der mechanischen Verformung zur Selbstverstärkung und exzellenter mechanischer Belastbarkeit.^[34] So zeigt bereits der vernetzte Rohkautschuk sehr hohe Reiß- und Weiterreißfestigkeiten bei gleichzeitig hoher Dehnung. Weiterhin weisen die Vulkanisate niedrige bleibende Verformung sowie geringes Fließen auf. Positiv für bestimmte Zwecke ist auch seine hohe

Elastizität, niedrige Hysterese, niedriger *heat build-up* und niedriger Verlustfaktor. Die niedrige Glasübergangstemperatur von -73 °C ermöglicht den Einsatz des Polymers bei bis zu -50 °C .

Naturkautschuk ist schwierig in der Verarbeitung z.B. im Innenmischer oder auf der Walze. Die hohe Molmasse und der Gelgehalt führen zu einer hohen Viskosität, welche durch gezielten Kettenabbau (Mastikation) bei der Verarbeitung gesenkt werden kann. Die Kettenspaltung erfolgt mechanisch sowie thermisch-oxidativ. Bei ersterem wirkt Luftsauerstoff als Radikalfänger und verhindert die Rekombination von zwei Polymer-Radikalen. Als thermisch-oxidative Reaktion wird die durch Sauerstoff induzierte Kettenspaltung bezeichnet. Diese ist nur während der Verarbeitung und in einem definierten Ausmaß erwünscht, tritt jedoch auch bei längerer Lagerung der Vulkanisate auf. Der Vorgang wird im Allgemeinen als Alterung bezeichnet, da der Werkstoff dadurch die eingestellten Eigenschaften mit der Zeit verliert.^[35]

Ein sehr hohes Maß an Doppelbindungen bietet Sauerstoff viele Reaktionsmöglichkeiten. Insbesondere eine zusätzliche Methylgruppe wirkt durch ihren induktiven Effekt beschleunigend. Deshalb gilt Naturkautschuk als nicht alterungsbeständig und benötigt den Zusatz von sog. Alterungsschutzmitteln, z.B. Radikalfängern. Er ist außerdem wenig UV- und ozonbeständig und weist hohe Wechselwirkungen mit organischen unpolaren Lösungsmitteln, Mineralölen und Fetten auf.^[36]

3.1.3 Synthetischer Kautschuk

Obwohl Naturkautschuk mechanisch betrachtet einzigartig ist und ein gutes Preis-Leistungsverhältnis aufweist, so sind synthetisch hergestellte, auf Erdöl—basierende Elastomere doch für bestimmte Zwecke besser geeignet und eröffnen weitere Anwendungsfelder. So können durch die Wahl der Monomere, Art der Polymerisation und einige weitere Faktoren die Eigenschaften des endgültigen Werkstoffs individuell eingestellt werden.

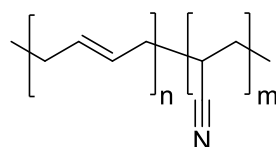
Es wird grundsätzlich unterschieden zwischen Stufen- und Kettenwachstumsreaktionen. Letztere erfordert im Wesentlichen eine Doppelbindung, die durch Radikale oder Übergangsmetallkatalysatoren geöffnet bzw. aktiviert wird und zwei Moleküle über eine Einfachbindung verknüpft. Grundlegend für diese Reaktion ist, dass ein hochreaktives Teilchen die Reaktion initiiert, wobei nur die Moleküle reagieren, an denen sich das Radikal oder eine Ladung befindet. Das aktive Zentrum wird jeweils auf das nächste

wachsende Monomer übertragen. Die Reaktion wird durch die Zugabe von radikalischen Fängern oder im Falle von ionischen Mechanismen durch z.B. Wasser abgebrochen. Daraus resultiert eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit Molekülen von hoher Molmasse. Im Gegensatz dazu braucht die Stufenwachstumsreaktion keinen Initiator und es können alle Moleküle gleichzeitig reagieren, indem beispielsweise eine Kondensation unter Abspaltung von Wasser stattfindet. Charakteristisch für diese Reaktion ist, dass sich hohe Molmassen nur mit hohem Umsatz erreichen lassen.^[17,18]

Neben dieser kinetischen Haupteinteilung lassen sich die Polyreaktionen noch weiter spezifizieren. Während eine Stufenwachstumsreaktion mechanistisch entweder eine Polyaddition oder -kondensation darstellt, so wird bei den Kettenwachstumsreaktionen zwischen radikalischer, koordinativer, anionischer und kationischer Polymerisation unterschieden. Allein die breite Einteilung lässt erahnen, wie vielfältig die Stoffklasse der Polymere ist. Am Beispiel von ausgewählten Kautschuken sollen hier nur einige relevante Verfahren zur Herstellung von Kautschuken im Folgenden näher erläutert werden.

3.1.3.1 Acrylnitril-Butadienkautschuk (NBR)

Polyreaktionen setzen nicht voraus, dass Moleküle mit sich selbst reagieren. Polymere, die aus zwei statt einem Monomer zusammengesetzt sind, werden als Copolymere bezeichnet. Die Reaktion von Acrylnitril und Butadien zu dem öl-beständigen Nitril-Butadien Kautschuk NBR (siehe Abbildung 3) wird als radikalische Copolymerisation in einer wässrigen Emulsion durchgeführt (radikalische Emulsionspolymerisation). Acrylnitril (ACN) und Butadien können in jedem Verhältnis miteinander copolymerisiert werden. Allerdings steigt mit zunehmendem ACN-Anteil auch die Glasübergangstemperatur, was die handelsüblichen ACN Mengen auf 15 % bis 30% Gewichtsprozent einschränkt. Die Copolymerisationsparameter können entsprechend unterschiedlich sein.^[37]



Polyacrylnitrilbutadien

Abbildung 3: Struktureinheit des Acrylnitril-Butadien-Kautschuks (NBR).

Hierzu wird ein wenig wasserlösliches Monomer zusammen mit Emulgatoren und einem wasserlöslichen Initiator zur Reaktion gebracht. Ab der kritischen Mizellen-Konzentration

bilden die Tensid-Moleküle Mizellen aus und nehmen in ihrem hydrophoben Inneren die unlöslichen Monomere auf. Dadurch steigt die Löslichkeit der Monomere in der wässrigen Phase an, sodass sich außerhalb der Mizellen fein verteilte Monomer-Tröpfchen bilden. Der wasserlösliche Initiator ist nun in der Lage die Reaktion durch ein Eintreten in das Monomer-Tröpfchen zu starten. Während der Bildung von Oligomeren findet eine Umlagerung statt, sodass die Polyreaktion in den Mizellen fortsetzt. Während die Monomere innerhalb der Mizelle verbraucht werden, diffundieren weitere nach. Mit dem Polymer gefüllten Mizellen werden, analog zu dem Naturlatex, als Latexpartikel bezeichnet. Am Ende der Reaktion befinden sich in dem Reaktor bis zu 60 % Feststoff, der mittels Koagulation, Sprühtrocknung oder Walzentrocknung als fester Kautschuk aufgearbeitet wird.^[18]

Ein wesentlicher Vorteil der Reaktionsführung ist die gute thermische Kontrolle und die hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Der Nachteil ist, dass hierbei viele nicht-Kautschukbestandteile mit ausgefällt werden und im Endprodukt verbleiben. Für Anwendungen, die hochreine Substanzen erfordert (z.B. Elektrotechnik), sind so hergestellte Kautschuke nicht geeignet. Typisch für das Verfahren ist auch die hohe Molmasse und die damit einhergehende breite Molmassenverteilung. Im Mittel liegt die Molmasse der wichtigsten NBR-Typen zwischen 80 000 und 110 000 Einheiten.

Für den NBR werden Fettsäuren als Emulgatoren verwendet, darunter Laurin-, Palmitin-, Ölsäure, aber auch Harzseifen oder Alkyl-Arylsulfonate. Initiatoren sind entweder Eisen(III)chlorid und Wasserstoffperoxid, Alkalipersulfate oder organischer Peroxide mit Reduktionsmittel. Weitere Bestandteile können Alkylmercaptane, Natriumhydrogensulfit, Salze sowie Stabilisatoren sein.^[32]

Der Acrylnitrilgehalt von handelsüblichen Kautschuken liegt zwischen 15 und 50 Gew.%. Je höher der Anteil ist, desto polarer ist der Werkstoff. Damit nimmt die Gasdichtigkeit zu sowie die Beständigkeit gegen Öle und Kraftstoffe. Beispielsweise sinkt die Elastizität und Kälteflexibilität, wobei der Druckverformungsrest und Dämpfung steigen. Mit einem ACN-Gehalt zwischen 28 % und 33 % findet sich für die meisten Anwendungen ein guter Kompromiss. Neben dem Druckverformungsrest lässt sich aber auch die Linearität des Kautschuks justieren, was eine große Rolle bei der Verarbeitung spielt. Lineare Typen zeigen ein gutes Fließverhalten, wohingegen verzweigte eine gute Festigkeit aufweisen.

3.1.3.2 Bromierter Butylkautschuk (BIIR)

Butylkautschuk besteht chemisch betrachtet zu einem Großteil aus Isobutylen, der über die kationische Polymerisation synthetisiert wird. Katalysatoren sind z.B. Aluminiumtrichlorid in Kombination mit kleinen Mengen von Wasser oder Säuren. Die Reaktion wird außerdem in Methylenechlorid und bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Der Zusatz von Stearinsäure und Zinkstearat in einer Menge von 0.4 % bis 1.0 % verhindert die Agglomeration der Molekülketten. Da Polyisobutylen keine Doppelbindungen enthält, würde eine Vernetzungsreaktion mit Schwefel nicht funktionieren. Die peroxidische Reaktion kommt allerdings auch nicht in Frage, weil die Bildung der Radikale aufgrund der verzweigten Struktur den Kettenabbau durch Eliminierungsreaktionen (Radikalstabilisierung) fördert. Um die Vulkanisation zu ermöglichen, werden 0.5 % bis 3.0 % Isopropen der Polymerisationsreaktion hinzugefügt. Die Isopren-Einheiten werden statistisch eingebaut, wodurch gleichzeitig Doppelbindungen für die spätere Vernetzungsreaktion mit Schwefel in die Polymerstruktur eingeführt werden.

Das resultierende Copolymer aus Isopropylen und Isobutylen wird als Butylkautschuk (IIR) bezeichnet. Durch die Halogenierung der Isopren-Einheiten über eine Substitutionsreaktion, meistens mit Chlor oder Brom, kann die Co-Vulkanisation mit anderen Dienkautschuken verbessert werden (siehe Abbildung 4). Ebenso erhöhen sich die Reaktivität und somit auch die Vernetzungsgeschwindigkeit. Der halogenierte Kautschuk wird mit XIIR abgekürzt.

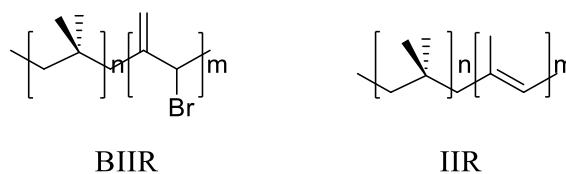


Abbildung 4: Struktureinheiten von bromiertem (BIIR) und nicht-bromiertem (IIR) Butylkautschuk.

Elastomere aus Butylkautschuk werden hauptsächlich wegen ihrer äußerst niedrigen Gaspermeation und der guten Alterungsstabilität verwendet. Während der Glaspunkt in der Nähe des Naturkautschuks liegt ($T_g = -73\text{ }^{\circ}\text{C}$), ist die Elastizität deutlich darunter und die Dämpfung viel höher. Der Unterschied wird auf die sperrigen Methyl-Gruppen des Isobutylen-Gerüsts zurückgeführt. Diese schränken oberhalb des Glasübergangs die Kettenbeweglichkeit sehr stark ein. Das wichtigste Einsatzgebiet für Butylkautschuk ist der Luftschlauch bzw. *innerliner* im Inneren eines Reifens. Er wird aber auch als Matrix in

Kaugummi verwendet. Weitere Verwendung liegt im Bereich des Korrosionsschutzes, der Schutzbekleidung und bei Medizinprodukten. Der Vorteil liegt hier in der äußerst geringen Reaktivität des IIR gegenüber Sauerstoff, Säuren oder Basen. Allerdings sind IIR- oder XIIR-Vulkanisate nicht ölbeständig.^[38]

3.1.4 Latex und Sekundärlatex

Der Begriff „Latex“ wird häufig wenig präzise benutzt: Von der Latexmilch (Naturlatex) bis hin zu Latex-Kleidung und Latex-Handschuhen. Im polymer- und kautschuktechnologischen Kontext wird darunter eine stabile, kolloidale Dispersion einer polymeren Substanz im wässrigen Medium verstanden. Dabei liegt das Polymer in einer dispersen Phase vor und wird von einem kontinuierlichen Medium, z.B. Wasser, umgeben. Latices werden generell in vielerlei Hinsicht unterschieden, z.B. nach dem Ursprung, nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften oder nach der Polarität. Für den Bereich der Kautschuke ist nur die erste Unterscheidung nach dem Ursprung von größter Bedeutung.^[39]

Die erste Kategorie beinhaltet natürliche Latices, wie die „Milch“ des bereits erwähnten Baumes *hevea brasiliensis* (siehe Absatz 3.1.2.1) aus dem der kommerziell genutzte Naturkautschuk gewonnen wird. Unter synthetischen Latices werden die Emulsionen bezeichnet, die aus der Emulsionspolymerisation hervorgehen. Ein Beispiel dafür ist der in Absatz 3.1.3.1 beschriebene NBR-Latex, der direkt aus den Monomeren in einer wässrigen Emulsion polymerisiert wird. Wird das Polymer im natürlichen Latex verändert, beispielsweise epoxidiert, so nennt er sich modifizierter Latex. Die vierte und letzte Kategorie wird von den künstlichen Latices (hier: Sekundärlatices) gebildet und hat industriell die geringste Bedeutung. Im Grunde werden sie nur hergestellt, wenn die ursprünglichen Kautschuke nicht über die Emulsionspolymerisation hergestellt wurden und die Latexform aus anderen Gründen benötigt wird.^[40,41]

Der geringe industrielle Wert der Sekundärlatices geht auf seine aufwändige Herstellung zurück. Hier muss der feste Kautschuk in wässrigem Medium dispergiert werden, während sowohl die Polarität als auch die Viskosität des Polymers Schwierigkeiten bereitet. Das kann u.a. möglich gemacht werden, indem der unpolare Kautschuk zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt wird und anschließend mithilfe von Emulgator-Systemen und hohen Scherkräften in eine wässrige Phase überführt wird, sodass das unpolare Lösungsmittel entfernt werden kann. Das Resultat ist allerdings bei allen Latices

gleich. Die langen Polymermoleküle liegen im hydrophoben Inneren von Mizellen vor (siehe Abbildung 5), die nach außen hin hydrophil sind und somit die Dispersion ermöglichen.

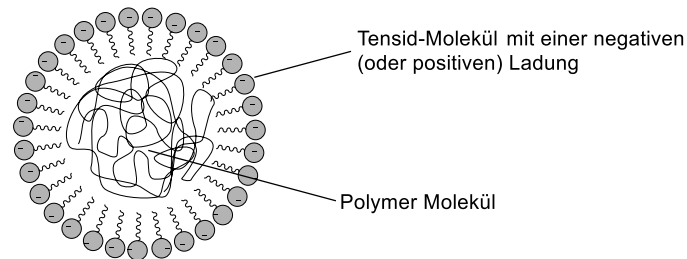


Abbildung 5: Schematische Darstellung eines Latex-Teilchens.

Die Latexpartikel haben einen Umfang von einigen 100 nm und bilden im Wasser eine kolloidal stabile Dispersion. Die Stabilität des Latex und damit auch die Möglichkeit der Destabilisierung kann mithilfe der DLVO-Theorie erklärt werden, indem die potentielle Energie eines Latex-Teilchens betrachtet wird.^[42] Diese setzt sich aus der elektrostatischen und der Born Abstoßung zusammen sowie der van-der-Waals-Anziehung. Die Darstellung der Summe der Energien in Abhängigkeit vom Partikelabstand ist in Abbildung 6 gezeigt.

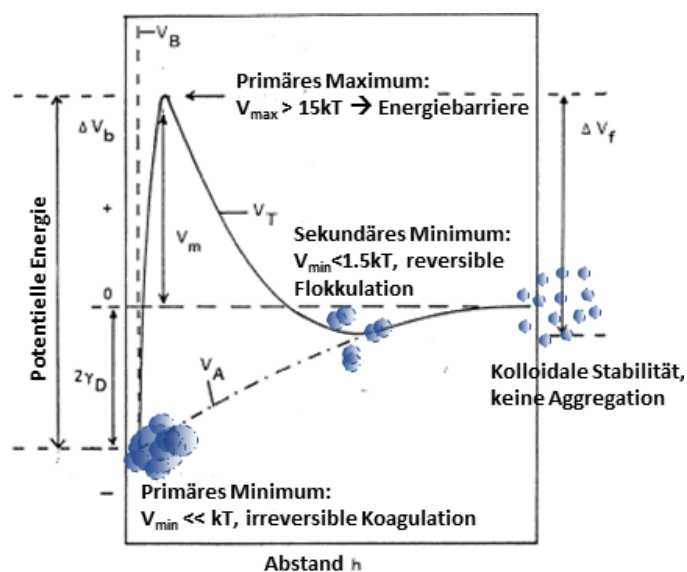


Abbildung 6: Energetische Darstellung der kolloidalen Stabilität.^[43]

Solange der Abstand zwischen zwei Teilchen genügend groß ist, liegen sie getrennt voneinander vor. Wird der Abstand verringert, beispielsweise durch eine Erhöhung der Partikelkonzentration, so bilden sich kleinere Agglomerate. Das Erreichen des sekundären Minimums wird als Flokkulation bezeichnet und ist im Allgemeinen ein reversibler Vorgang. Nach Überwindung einer spezifischen Energiebarriere gelangt das System zum

primären und absoluten Energieminimum. Die Koagulation ist irreversibel und führt zur Ausfällung des Polymers.^[44]

Die Koagulation läuft nicht simultan ab, d.h. es fallen nicht alle Teilchen zum gleichen Zeitpunkt aus. Vielmehr formieren sich zunächst einzelne Partikel zusammen, wobei sich jeweils ein Duplett mit einem weiteren Partikel zu einem Triplet verbinden kann oder sich gleich ein Quartett bildet (siehe Abbildung 7).^[45] Abhängig von dem Mechanismus der Koagulation läuft die Agglomeration schneller oder langsamer ab.

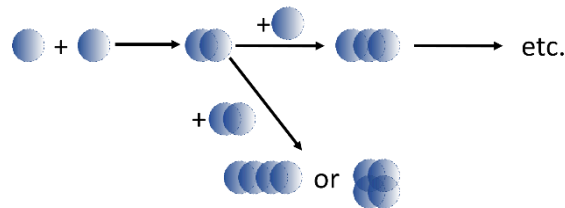


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Kinetik der Koagulation.

Die Energiebarriere zur Koagulation kann auf unterschiedlichen Wegen überwunden werden. Eine der Möglichkeiten ist die Temperaturerhöhung. Diese begünstigt in manchen Fällen andere Reaktionen, die die Stabilität der Nanopartikel senken und somit die Energiebarriere enorm reduzieren. Dieser Effekt wird beispielsweise bei carboxylierten Latices angewendet, bei denen Ether über Wasserstoffbrückenbindungen mit Carboxylgruppen komplexieren. Die Temperaturerhöhung begünstigt die Komplexbildung und senkt damit die sterische Stabilisierung, wodurch das Polymer koaguliert.^[46] Des Weiteren lässt sich die Energiebarriere mechanisch überwinden, indem die Emulsion beispielsweise schnell gerührt wird. Dadurch kann die mechanische Energie von den Partikeln aufgenommen werden, um das primäre Minimum zu erreichen. Eine Elektrolytzugabe senkt die Energiebarriere ab, wodurch die Koagulation ohne weitere Energiezugabe möglich wird. Am effektivsten ist allerdings die Zugabe einer Säure bzw. Base, die die Ladung einer Mizelle neutralisiert und somit die elektrostatische Abstoßung senkt. Ist die kolloidale Lösung jedoch sehr stabil, müssen die Methoden kombiniert werden, um eine Ausfällung des Kautschuks zu erreichen.^[47]

3.2 Füllstoffe und Verstärkung

Entsprechend ihrer Wechselwirkung zum Polymer werden zugesetzte, unlösliche Materialien, die als Füllstoffe bezeichnet werden, in aktiv und inaktiv unterteilt. Letztere Gruppe beinhaltet u.a. Glasfasern, Calciumcarbonat, Talkum oder bestimmte Ruße. Ihre Partikelgrößen liegen zwischen 500 nm und 1000 nm und sie werden hauptsächlich zur

Verdünnung der Matrix oder als Pigment zugesetzt. Das Eigenschaftsprofil des Kautschuks wird dabei nur durch einen hydrodynamischen Effekt beeinflusst, wodurch mechanische Belastbarkeit bzw. die Bruchenergie abnimmt. Sie erhöhen in der Regel die Verarbeitbarkeit der Mischung und reduzieren die Gasdurchlässigkeit. Verstärkende Füllstoff-Partikel haben einen geringen Durchmesser bis zu 100 nm und beeinflussen durch ihre Wechselwirkung zum Kautschuk auch deren Material-Eigenschaften erheblich. Partikel mit einer Teilchengröße oberhalb von 100 nm, aber unterhalb von 500 nm sind mäßig aktiv und zeigen daher eine mittlere Materialverstärkung. Die Aktivität der Partikel ergibt sich aus der Partikelgröße, Struktur und Oberflächenchemie.

Der Begriff Verstärkung ist bis heute nicht eindeutig einer definierten Eigenschaftsänderung zuzuschreiben. Fest steht jedoch bereits seit 1920^[48], dass die Kontaktoberfläche, Oberflächenaktivität sowie die Struktur des Füllstoff-Partikels entscheidend für eine derartige Verbesserung der Eigenschaften ist. Die Kontaktoberfläche lässt sich über herkömmliche Sorptionsmessungen und mithilfe des BET-Modells (siehe Abschnitt 5.1.2) beschreiben. Hier spielt besonders die mögliche Aggregations- und Agglomerationsneigung eine große Rolle. Je mehr Oberfläche mit der eigenen Sorte wechselwirkt, desto geringer ist die mögliche Kontaktfläche zum Polymer. Bei nicht sphärischen Partikeln bzw. ihren Aggregaten oder Agglomeraten wird durch das größere Oberfläche-zu-Volumenverhältnis entsprechend mehr Wechselwirkung zur Matrix möglich. Außerdem können Agglomerate durch Scherkräfte aufgebrochen werden, wodurch die Kontaktoberfläche ansteigt.

Ebenso entscheidend ist die Oberflächenchemie des Partikels, denn sie bestimmt die Art der Wechselwirkung zum Polymer. Eine unpolare Oberfläche impliziert eine gute Durchmischung in einer unpolaren Matrix sowie geringe van-der-Waals-Anziehung. Funktionalitäten, wie beispielsweise Amine oder Thiole an der Oberfläche können trotz der Polarität während einer Vernetzungsreaktion sogar zu chemischen Bindungen mit dem eher unpolaren Polymer führen, die entsprechend stabil sind. Allerdings impliziert die Funktionalität, z.B. die Hydroxyl-Gruppen auf Silica Nanopartikeln, ebenfalls eine hohe Polarität und starke interpartikuläre Wechselwirkung. Dadurch sinkt die Kompatibilität zwischen Polymer und Füllstoff und die Neigung zur Bildung von Aggregaten und Agglomeraten steigt.^[49,50]

Die Beeinflussung der Materialeigenschaften durch einen Füllstoff ist direkt abhängig von der Partikelkonzentration. In Abbildung 8 ist der Grund für die Abhängigkeit schematisch abgebildet. Bei einer sehr kleinen Konzentration c_1 eines zum Kautschuk kompatiblen Füllstoffs mit sphärischer Gestalt liegen die Teilchen idealerweise einzeln verteilt vor. Es gibt keine nennenswerte Wechselwirkung zwischen den Teilchen, sodass die gesamte Oberfläche mit dem Polymer in Kontakt ist. Die Polymerketten, die direkt mit dem Partikel verbunden sind, werden als *bound rubber* bezeichnet. Mit steigendem Füllstoffgehalt c_2 bilden sich kleinere Aggregate bis hin zu größeren Füllstoffclustern. Ab diesem Zeitpunkt ist es möglich, dass sich einzelne Polymerstränge innerhalb dieser Cluster aufhalten und nicht mit der gesamten Matrix verbunden sind. Das wirkt sich geringfügig auf die Eigenschaften des Compounds aus, indem beispielsweise die Quellung in unpolaren Medien eingeschränkt wird (siehe Abschnitt 5.2.4) da insgesamt weniger freies Volumen zur Verfügung steht. Allerdings wirkt sich der von der Matrix ausgeschlossene Teil negativ auf die mechanische Belastbarkeit des Systems aus. Zusätzliche Füllstoffpartikel führen ab der Perkolationschwelle c_p schließlich zur Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks innerhalb des Kautschuks. Die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen nehmen großen Einfluss auf die Gesamtmatrix. Bei der Konzentration c_3 finden schließlich enorme Änderungen der Eigenschaften im Vergleich zum ungefüllten Material statt.^[51]

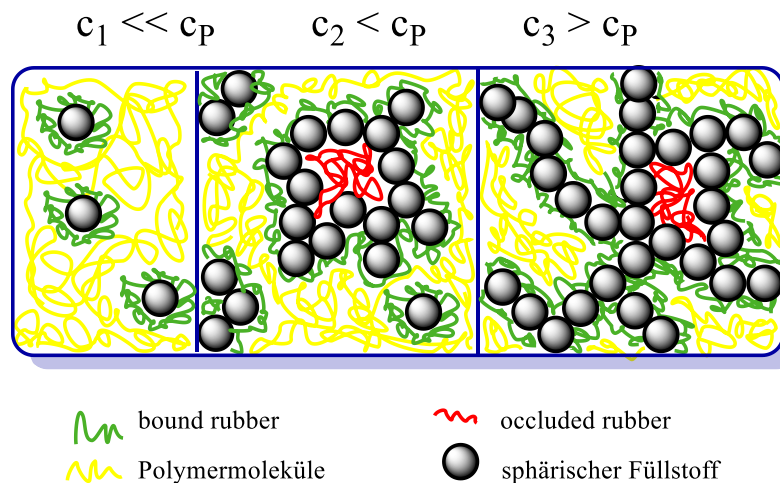


Abbildung 8: Graphische Darstellung der Füllstoffverteilung in einer Kautschukmatrix bei steigender Konzentration.

Die verstärkende Wirkung zeigt sich u.a. in der Viskosität des Compounds. Mit steigendem Füllgrad steigt die Viskosität überproportional an, während die Härte linear zunimmt. Die Reißfestigkeit des Werkstoffs durchläuft ein Maximum, so wie es eine optimale Konzentration für minimalen Abrieb gibt. Generell sind die Eigenschaftsänderungen

jedoch je nach Art des Füllstoffs mehr oder weniger stark ausgeprägt, sodass eine Kombination verschiedener Partikel gezielt einstellbare Eigenschaften möglich macht.

Das Ausmaß der Verstärkung kann, wie bereits erwähnt, über verschiedene Methoden ermittelt werden. In erster Linie kann dieses jedoch auf die chemische oder physikalische Wechselwirkung des Füllstoffpartikels mit der Polymerkette zurückgeführt werden. Das wahrscheinlich bekannteste Modell zur Beschreibung der Wechselwirkungen in gefüllten Elastomeren stellt der Payne-Effekt dar, weshalb dieser im Folgenden näher erläutert wird.^[52]

Durch die Zugabe eines Füllstoffs verändern sich insgesamt auch die viskoelastischen Eigenschaften der gesamten Matrix, was sich mithilfe des verformungsabhängigen Speichermoduls G' beschreiben lässt (siehe Abbildung 9). Diese Eigenschafts-Veränderung wird auf hydrodynamische Wechselwirkungen der Füllstoffpartikel mit dem Polymer zurückgeführt und als hydrodynamische Verstärkung bezeichnet. Hochgefüllte Kautschuke weisen bei einer kleinen Verformungsamplituden ein deutlich höheres Speichermodul auf, das mit steigender Amplitude allerdings stark abfällt und schließlich den Wert des hydrodynamisch verstärkten Kautschuks erreicht.

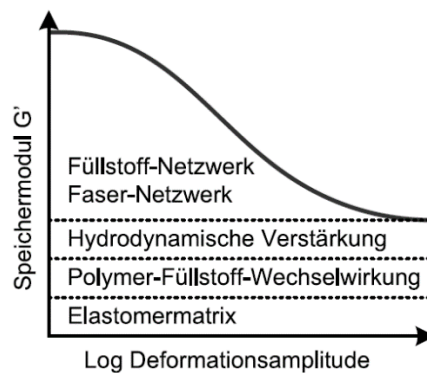


Abbildung 9: Darstellung des Payne-Effekts.

Dieser Bereich wird auf die Füllstoff-Füllstoff Wechselwirkungen zurückgeführt, die insbesondere oberhalb der Perkolationsschwelle zur Geltung kommen. Sobald das Füllstoff-Netzwerk bei einer bestimmten Amplitude vollständig aufgebrochen ist, wird die Verformungsabhängigkeit durch die Scherung der hydrodynamisch verstärkten Polymerketten dominiert.

3.2.1 Kohlenstoffbasierende Füllstoffe

Der älteste und am besten untersuchteste Füllstoff in der Elastomer-Branche ist der Ruß.^[53] Er wird durch unvollständige Verbrennung organischer Verbindungen oder durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen hergestellt. Während zur Herstellung von Ruß früher Harze, Fette oder Öle relativ undefiniert verbrannt wurden, existieren mittlerweile viele Verfahren, aus denen die gezielte Einstellung von Struktur und Größe möglich ist.^[54,55]

Mehr als 95 % aller Kautschuk-Ruße werden heutzutage über das Furnace-Ruß-Verfahren hergestellt. Hierzu wird der *Feedstock* aus Erdöl mit definierten geringen Mengen Sauerstoff vermischt und bei extrem hohen Temperaturen verbrannt. Die Kohlenwasserstoffe werden pyrolysiert und zersetzt, sodass aufgrund eines Sauerstoffmangels die Reduktion zu Kohlenstoff (Ruß) vollzogen wird. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser unterbrochen (Quenchen), sodass die Verweilzeit im Reaktor eingestellt werden kann. Die Höhe der Temperatur bestimmt die Primärpartikelgröße, während Salze, wie KCl, die Aggregatstruktur beeinflussen (siehe Abbildung 10).

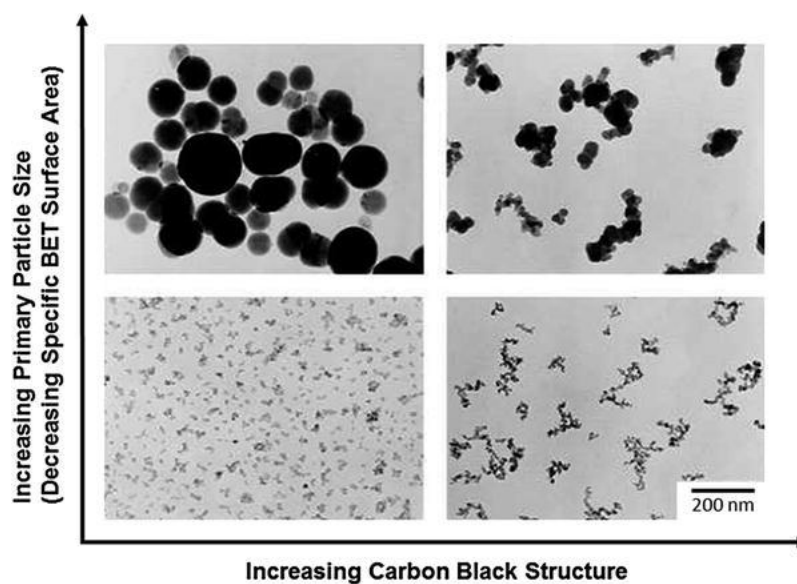


Abbildung 10: TEM Aufnahmen von unterschiedlichen Ruß-Partikeln. Die Anordnung der Aufnahmen stellt die Abhängigkeit der Größe von Primärpartikeln und der Struktur dar.^[56]

Die Primärpartikel des Rußes sind in der Regel 15 nm bis 80 nm groß und sphärisch. Die äußere Hülle besteht aus graphit-ähnlichen Strukturen, die konzentrisch um den amorphen Kern angelagert sind. (siehe Abbildung 11).^[57]

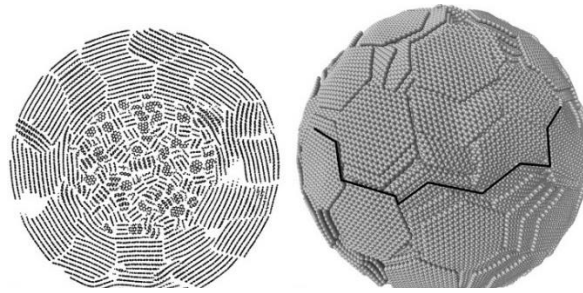


Abbildung 11: Schematische Darstellung von Ruß-Primärpartikeln. ^[57]

Diese Partikel aggregieren meistens zu kettenförmigen und verzweigten Strukturen. Je höher die Oberflächenaktivität des Primärpartikels, desto höher ist der Verzweigungsgrad. Die Aggregate bilden zusätzlich größere Agglomerate, wobei diese nur durch van-der-Waals-Kräfte verbunden sind und durch mechanische Energie wieder gelöst werden können. Ein Ruß mittlerer Aktivität mit der Bezeichnung N550 besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von 56 nm, einen mittleren Aggregatdurchmesser von 240 nm und eine spezifische Oberfläche (Stickstoff) von $41 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. ^[58,59]

Neben dem graphit-ähnlich aufgebauten Kohlenstoff enthält die Oberfläche von Ruß abhängig von dem Herstellungsprozess ca. 2-3 % Fremdelemente. Diese sind zumeist Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor und Schwefel und liegen in Form von unterschiedlichen funktionellen Gruppen vor. Beispielsweise führt ein hoher Stickstoffgehalt zu höheren pH-Werten, während Carbonsäure-Gruppen den pH-Wert des Rußes reduzieren. ^[60–62]

Auch beeinflussen die funktionellen Gruppen die Dispersion des Rußes im Elastomer und somit auch sein Verstärkungspotential. Diese Gruppen lassen sich beispielsweise modifizieren, um eine kovalente Anbindung an das Polymergerüst zu ermöglichen oder um die Kompatibilität zu optimieren. ^[63–66]

Aufgrund der guten und vielfältigen Materialverstärkung des Rußes, ^[67,68] werden weitere Substanzen aus Kohlenstoff auf ihre Verstärkung untersucht. Als wesentliche Alternativen sind Graphene und Carbon-Nanotubes (CNTs) zu nennen. ^[69–72] Durch ihre geringere Größe und höhere Anisotropie besitzen diese eine höhere spezifische Oberfläche und dementsprechend mehr potentiell aktive Fläche um an das Polymer zu binden. Dadurch ergibt sich die gleiche Verstärkung bei geringerer Füllstoffkonzentration. Aufgrund der gesundheitlichen Bedenken um die CNTs und wegen der hohen Einkaufspreise kommen diese bisher nur selten industriell zum Einsatz. ^[73,74]

3.2.2 Siliziumdioxid-basierende Füllstoffe

Die Verstärkung von nicht schwarz gefärbtem Elastomer kann durch Zugabe von Siliziumdioxid-Nanopartikeln (Silica) erfolgen.^[75,76] Industriell erfolgt die Herstellung entweder über die Flammenhydrolyse von Siliciumchlorid mit Wasserstoff und Sauerstoff (pyrogene Silica) oder aus Kieselsäure über ein Fällungsverfahren durch Zugabe von Schwefelsäure. Aufgrund der Synthese wird entsprechend zwischen pyrogener und gefällter Kieselsäure unterschieden.

Die anorganischen Partikel sind meistens vollständig amorph und im Gegensatz zu kohlenstoffbasierenden Füllstoffen nicht schwarz färbend. Die Verwendung geringer Anteile pyrogener Kieselsäure ermöglicht die Herstellung transparenter Materialien. Genauso wie Ruß besteht Kieselsäure aus sphärischen Primärteilchen, die zu größeren Aggregaten angeordnet sind und in der Regel in Form von größeren Clustern vorliegen.

Anders als bei Ruß ist die Oberfläche nicht durch vielfältige funktionelle Gruppen geprägt, sondern durch zahlreiche Hydroxylgruppen. Diese führen zur erhöhten Adsorption von Wasser und senken die Kompatibilität zu vielen unpolaren Polymeren. Gleichzeitig sind die durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildeten Agglomerate entsprechend stabil. Die Hydroxylgruppen liegen zum Teil isoliert vor, zum anderen Teil an benachbarten Silicium-Atomen (vicinal) und einige weitere am gleichen Silicium-Atom (geminal) (siehe Abbildung 12).

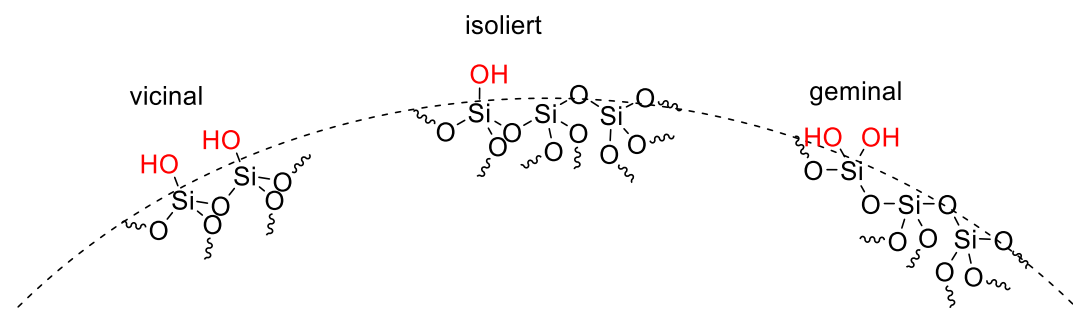


Abbildung 12: Darstellung der möglichen Umgebung von Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche eines Silica-Partikels.

Die Anzahl der oberflächlichen Hydroxylgruppen an gefällter Kieselsäure liegt im Mittel bei 4-5 Gruppen pro nm^2 .^[77] Obwohl die BET-Oberfläche der gefällten Silica in der Regel deutlich über der des Rußes liegt, ist diese nicht unbedingt für das Polymer zugänglich. Die agglomerierten Cluster beinhalten eine gewisse Porosität, die kleinere Gas-Molekülen (z.B.

Stickstoff) adsorbieren kann, für die großen Kautschuk-Moleküle jedoch nicht verfügbar ist.

Wie bereits o.a. erhöhen die Hydroxyl-Gruppen die Polarität der Partikel erheblich. Damit ist die Mischbarkeit mit den meisten Polymeren reduziert und wirkt sich entsprechend negativ auf die Verstärkung des Materials aus. Allerdings sind die Hydroxyl-Gruppen reaktiv und mithilfe von Oberflächenreaktionen modifizierbar. Ein industriell angewendetes Verfahren ist die Silanisierung von Silica. Dabei werden meistens Alkyl-Triethoxysilane hydrolysiert und unter Abspaltung von Ethanol in das entsprechende Silanol überführt. Die instabile Zwischenform reagiert mit den Hydroxylgruppen des Silica Partikels, sodass unter Abspaltung von Wasser eine neue Siloxan-Bindung zwischen dem ursprünglichen Silan und Nanopartikel entsteht (siehe Abbildung 13). Der Alkylrest substituiert somit die Hydroxylgruppen und hydrophobiert im idealen Fall die Oberfläche.

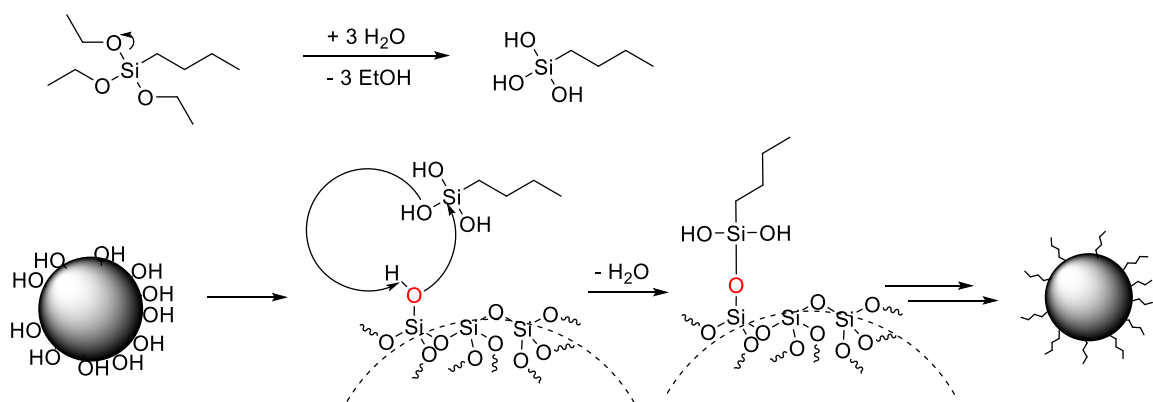
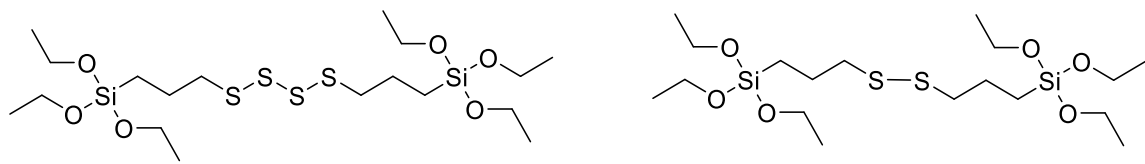


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Reaktion eines Triethoxysilans mit den Hydroxylgruppen eines Silica- Partikels.

Durch die Polaritätsumkehr ist die Kompatibilität zum Kautschuk gegeben und somit die Mischbarkeit erhöht. Neben der reinen Hydrophobierung der Oberfläche ist es aber auch möglich die Oberfläche zu funktionalisieren, indem beispielsweise der Alkylrest eine Amin- oder Thiol-Gruppe trägt. Letztere kann z.B. aus di- oder polysulfidischer Bindung gebildet werden.^[78]

Industriell wird meistens das bifunktionelle Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid bzw. Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (siehe Abbildung 14), kurz TESPT bzw. TESP, eingesetzt. Der Alkylrest hydrophobiert die Oberfläche, wodurch die Löslichkeit im Polymer steigt. Der Schwefel reagiert allerdings auch während der Vernetzungsreaktion und bindet im idealen Fall kovalent an Doppelbindungen des Polymers. Da hier eine

kovalente Bindung zwischen Silica und Polymer gebildet wird, wirkt sich die Reaktion auch auf die Verstärkung sehr positiv aus.^[79,80]



Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD)

Abbildung 14: Struktur des Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) und Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD).

Die wasserempfindliche Silanisierungsreaktion kann nasschemisch in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, wodurch eine anschließende Trocknung notwendig ist. Üblicherweise wird diese *in situ* während des Mischvorgangs durchgeführt. Hierbei reicht das adsorbierte Wasser an der Silica-Oberfläche aus, um das Silan zu hydrolysieren und die Reaktion zu starten. Um die Reaktion zu beschleunigen wird diese in einem gesonderten Schritt bei Temperaturen oberhalb von 140 °C durchgeführt.

Die *in situ* Silanisierung mit anschließender Kopplung ist eine etablierte Methode und wird auch als Silica-Silan-Technologie bezeichnet. Diese lässt sich entsprechend auch auf andere Verbindungen übertragen, solange Hydroxylgruppen verfügbar sind.

Schichtsilikate bestehen ebenfalls aus Siliziumdioxid und werden aus ähnlichen Gründen wie Graphene als verstärkende Füllstoffe untersucht.^[81–85] Unter anderem kann aufgrund ihrer plättchenförmigen Gestalt eine besonders hohe Gasbarriere im Werkstoff erzielt werden.^[86–89]

3.2.3 Polysaccharide

Polysaccharide bestehen definitionsgemäß aus mehr als 11 sich wiederholenden Einheiten.^[90] Die Monosaccharide bilden die kleinste Einheit und können durch wässrige Säuren nicht in noch kleinere Moleküle zerlegt werden. Sie sind das Produkt der partiellen Oxidation von Alkoholen und dementsprechend durch mindestens eine Hydroxylgruppe, eine Carbonylgruppe und mindestens drei Kohlenstoffatome gekennzeichnet.^[91] Monosaccharide mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen liegen in wässriger Lösung im Gleichgewicht ihrer cyclischen Form vor.

Aufgrund der Chiralität eines Monosaccharid-Moleküls ergeben sich sehr viele verschiedene Stereoisomere. Ein Zucker mit einer Aldehyd-Gruppe und sechs Kohlenstoffatomen wird als Aldohexose bezeichnet. Durch die vier chiralen Zentren sind theoretisch schon 16 verschiedene Stereoisomere möglich. Allerdings sind in der Natur nur drei davon häufig zu finden, deren Pyranose-Formen in Abbildung 16 gezeigt sind.

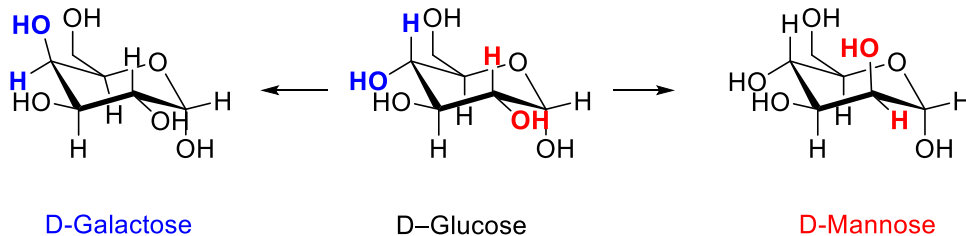


Abbildung 15: Chemische Strukturformel von D-Glucose im Vergleich zur D-Galactose und D-Mannose.

Die Vielfalt der Polysaccharide lässt sich am Beispiel der Glucose demonstrieren. Die glykosidische Verknüpfung zwischen dem ersten Kohlenstoffatom eines Glucose-Moleküls und dem vierten Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls kann entweder in der Ebene (1,4- α -Position) erfolgen oder senkrecht (1,4- β -Position) dazu. Erstere führt bei Polymerisierung zur Amylose, einem wasserlöslichen und hydrolyse-instabilen Molekül. Letzteres führt zur Cellulose, dem Grundgerüst einer jeden Pflanzenzelle (siehe Abbildung 16).

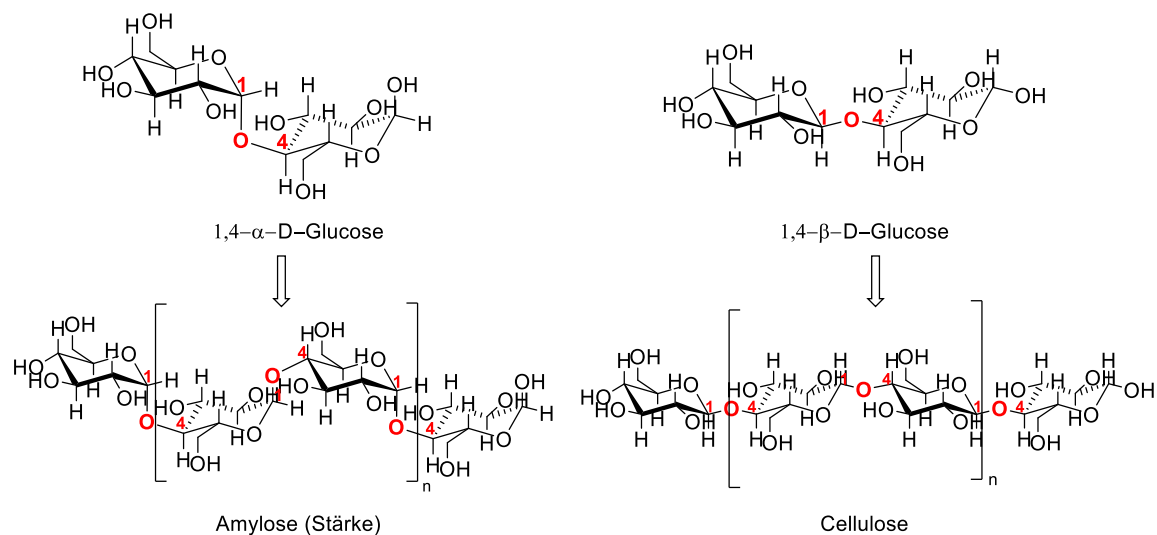


Abbildung 16: Pyranoseform der 1,4- α -D-Glucose und 1,4- β -D-Glucose und deren resultierende Polymere, Amylose und Cellulose.

Im Folgenden sollen nur die für diese Arbeit relevanten Polysaccharide erläutert werden, die Nanocellulose und das 1,3- α -Glucan.

3.2.3.1 Nanocellulose

Das Polysaccharid Cellulose ist der Grundbaustein der Pflanzenzellwand und daher das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Welt. Es besteht ausschließlich aus D-Glucose Einheiten, die über eine 1,4- β -glykosidische Bindung miteinander verknüpft sind. Das führt zur Ausbildung von langen, linearen Molekülen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen aneinandergereiht sind. Die so entstehenden langen Polymer-Cluster reichern sich fibrillar aneinander, bis hin zu Mikro- und Makrofasern (siehe Abbildung 17).^[92]

Als Polymer und Kohlenhydrat gleichzeitig ist die Cellulose chemisch gesehen besonders, was sich in einzigartigen Eigenschaften widerspiegelt. Die Glykosid-Bindungen des Polymers sind weder hydrolyse- noch oxidationsstabil. In Kombination mit den zahlreichen Hydroxyl-Gruppen ergibt das eine für Polymere hohe Reaktivität. Ebenso beeinflusst diese Reaktivität die Struktur, indem intermolekulare Reaktionen möglich sind. Anzahl der Vernetzungsstellen, die Kettenlänge, die Kettenlängenverteilung sowie die Verteilung der funktionelle Gruppen variiert sehr stark je nach biologischen Ursprung und Umgebungsbedingungen.^[10]

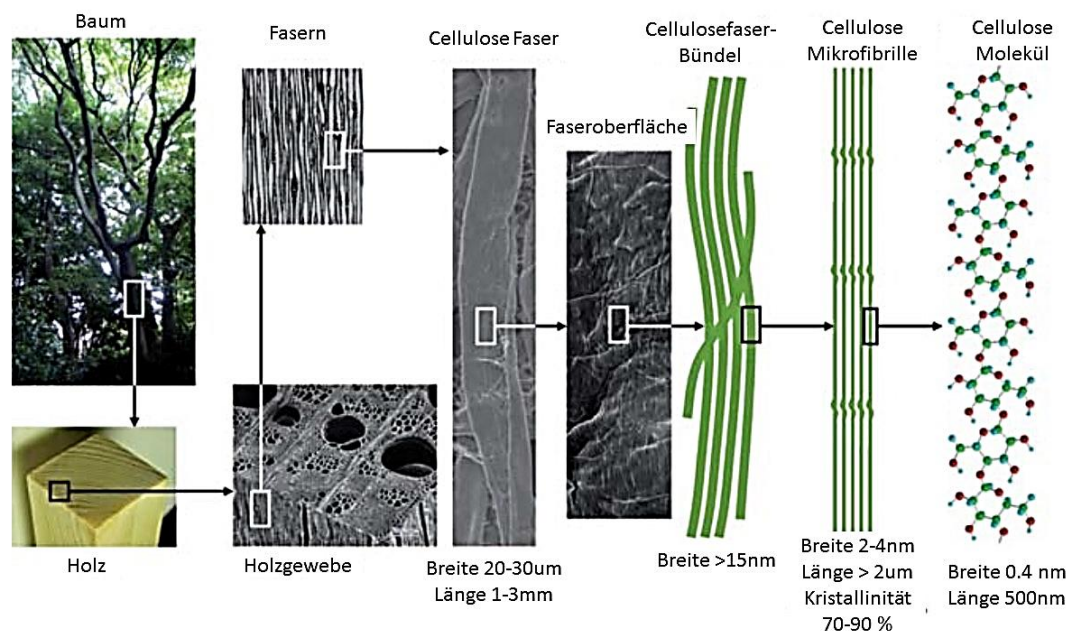


Abbildung 17: Bildhafte Darstellung der Größenverhältnisse verschiedener Cellulose-Formen.^[93]

Die native Cellulose wird aus Lignocellulose-haltigen Ausgangsstoffen gewonnen, die zu 90 % Holz und Baumwolle darstellen. Im ersten Schritt wird die Ausgangssubstanz durch mechanische Behandlung wie Schleifen und Raspeln zerkleinert. In einer modernen

Variante wird der Lignin-Cellulose-Verbund bei 50 °C in einem Oxidationssystem aus einer Wasserstoffperoxid-Lösung und einem Katalysator aufgeschlossen. Dabei werden die Nebenbestandteile, wie Lignin und Hemicellulosen, oxidiert, während die Cellulose als faseriger Rest zurückbleibt. ^[94]

Diese aufgereinigte Makrocellulose kann durch rein mechanische z.B. durch Hochdruck-Homogenisatoren, chemo-mechanische (z.B. mit 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl-Radikal, kurz: TEMPO^[93]) oder enzymatische Behandlung ^[95] zu kleineren Bestandteilen zerkleinert werden. Die so hergestellten Partikel haben einen Durchmesser von 3 nm bis 100 nm und eine Länge von einigen Mikrometern. Aufgrund der kleinen Faserdurchmesser und der damit einhergehenden hohen Reaktivität wird die zerkleinerte Form als Nanocellulose bezeichnet. ^[96,97] Unter Nanocellulose werden im Grunde drei Kategorien zusammengefasst. Die Cellulose-Nanofibrillen (CNF), mikrofibrillierte Cellulose (MFC) oder nanofibrillierte Cellulose (NFC) bezeichnet ein und dieselbe Stoffklasse (siehe Abbildung 19a). ^[14] Abhängig von der ursprünglichen Cellulose, ergibt sich eine gewisse Teilkristallinität. In erster Näherung kann die kristalline Struktur als monoklinisch mit der Raumgruppe $P2_1$ beschrieben werden. Diese enthält zwei parallel angeordnete Cellulose-Moleküle, die zweifach ineinander verdreht sind. ^[98] Diese hochangeordneten Segmente sind über einen amorphen Teil zu langen Ketten miteinander verbunden (siehe Abbildung 18).

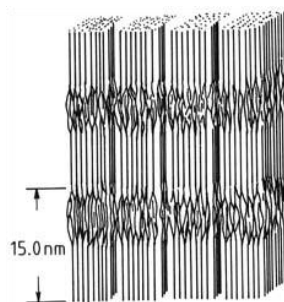


Abbildung 18: Schematische Darstellung der kristallinen Cellulose-Molekülbündel, die über amorphe Teile verbunden sind. ^[98]

Die kristallinen Bereiche können mithilfe von Säuren (z.B. Schwefelsäure) isoliert werden^[99]. Die Nanocellulose mit einer Kristallinität über 90 % wird als nanokristalline Cellulose (NCC), Cellulose-Nanokristalle (CNC) oder Cellulose-Whisker definiert. Die Art hat eine viel höhere Polarität und eine viel schmalere Größenverteilung als die NFC. Die Elementarfasern haben eine Länge von etwa 500 nm und eine Breite von bis zu

10 nm.^[92] Im Gegensatz zu den NFC sind die NCC aufgrund ihrer linearen Gestalt weniger als Fasern, sondern eher als Nadeln anzusehen (siehe Abbildung 19b))

Als dritte Kategorie existiert die bakterielle Nanocellulose (BNC) (siehe Abbildung 19c)). Wie der Name nahelegt, wird diese hochkristalline Cellulose von Bakterien produziert. Allerdings gibt es industriell noch keine Möglichkeit diese herzustellen.

In den nativen Fasern liegen die meisten Hydroxyl- Aldehydgruppen in der inneren Struktur vor, da diese im Vergleich zur Oberfläche sehr viel mehr Molekülketten beinhaltet. Die Fasern wirken dadurch inaktiv. Eine einzelne Nanofaser enthält nur wenige Molekülsegmente pro Faserbündel, sodass an der Oberfläche verglichen zu denen im Inneren der Struktur sehr viel mehr reaktive Gruppen vorhanden sind und sich entsprechend auf die gesamte Reaktivität der Nanofasern auswirken.

Die Herstellung aller Nanocellulosen erfolgt aus dem wässrigen Medium. Schon bei sehr geringen Konzentrationen (< 1 Gew.%) bilden die Fasern ein drei-dimensionales Netzwerk aus, was in einem festen Gel resultiert. Wird das Wasser entfernt, so führen die Kapillarkräfte zur Schrumpfung des Systems, wobei gleichzeitig neue Vernetzungsstellen und irreversible Aggregate entstehen. Um die Struktur der Fasern aufrecht zu erhalten, muss die Feuchtigkeit dem System schonend entzogen werden. Technisch etablierte Methoden zur strukturschonenden Trocknung von Gelen sind unter anderem das Sprühtrocknen oder Gefriertrocknen. ^[100–102]

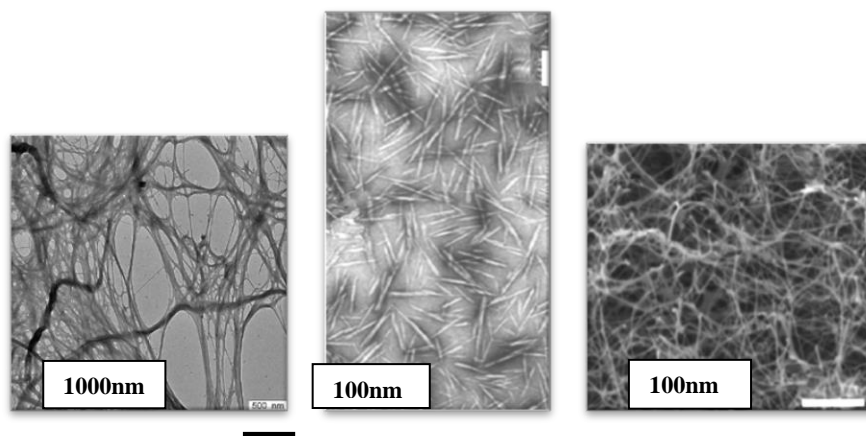


Abbildung 19: TEM-Aufnahme von a) industriell hergestellter nanofibrillierter Cellulose (luftgetrocknet), b) im Labormaßstab hergestellter nanokristalliner und b) bakterieller Cellulose. ^[13]

Nanocellulose unterscheidet sich nicht nur in der Größe und Reaktivität von der nativen Cellulose, sie hat noch viele weitere Vorteile, die entsprechend eingesetzt werden.

Beispielsweise wird NCC in thermoplastischen Kompositen als nicht-toxischer, transparenter, hoch-temperaturbeständiger (bis zu 330 °C) Füllstoff für biomedizinische Zwecke oder Lebensmittelverpackungen verwendet. NFC ist bekannt für seine ultra-hohe Zugfestigkeit, sein hohes Modul und die geringe Dichte und wird in Thermoplasten für flexible Displays, Automobil-Fenster sowie selbstheilende Filme zugesetzt. Des Weiteren weist NFC eine gute Beständigkeit gegen Sauerstoff-Permeation auf. [13,103–106]

Verglichen zu den Silica Nanopartikeln weisen NFC mehr Hydroxylgruppen auf, die jedoch eine geringere Acidität haben. Die Modifizierung und Funktionalisierung der Oberfläche ist allerdings analog zu den Silica Partikeln möglich. Die Modifizierung der NCC ist gut untersucht und bekannt. Beispielsweise lässt sich die Oberfläche sehr effizient hydrophobieren und somit ihre Polarität umkehren. [107] Weitere Methoden, wie die Esterifizierung, Etherifizierung, Aminierung oder Silanolisierung sind bekannt. [108–112] Obwohl es zahlreiche wissenschaftliche Veröffentlichungen zu den Modifikationen gibt, ist die Modifizierung in groß-technischen Maßstab nach heutigem Stand noch nicht erfolgt.

3.2.3.2 1,3- α -Glucan

Analog zu pflanzlichen Zellwänden bestehen auch die Zellwände der Pilze aus Polysacchariden, u.a. aus dem 1,3- α -Glucan (siehe Abbildung 20). Das natürlich vorkommende Polymer ist linear aufgebaut und durch alkalische Behandlung löslich. [113]

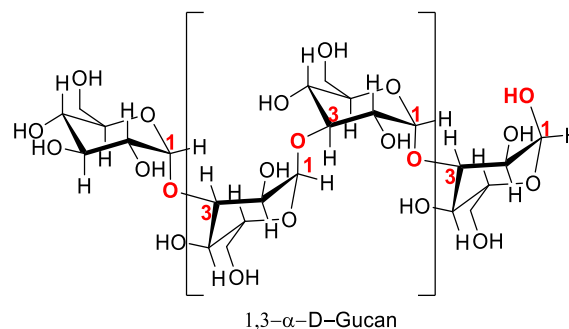


Abbildung 20: Chemische Struktur des Biopolymeren 1,3- α -Glucan.

Der Nachteil aller natürlich vorkommenden Polysaccharide ist die aufwändige Isolierung aus den Rohmaterialien und deren Strukturaufklärung. [114–117] Außerdem variieren die Rohstoffe je nach natürlicher Quelle und der äußeren Bedingungen.

Das genannte 1,3- α -Glucan ist nach einem Verfahren der Firma DuPont neuerdings synthetisch zugänglich. Es wird direkt aus der Saccharose, gewonnen aus Rohrzucker,

enzymatisch polymerisiert. Laut Hersteller kann in diesem Prozess sowohl die Verknüpfung der einzelnen Glucose-Moleküle als auch die Kristallinität, Löslichkeit und vor allem die Polymer-Mikrostruktur kontrolliert werden (siehe Abbildung 21). Bei dem verwendeten Enzym handelt es sich um Glucosyltransferase (GTF) aus der Familie der Glykosid-Hydrolasen GH70. Die Monomere haben ein Gewicht von etwa 160 kDa. Die extrazellulären Enzyme werden hauptsächlich von Streptokokken, Leukonostokken und Lactobakterien produziert.

Laut Hersteller verbleiben im Produkt nur 0.1-1.0 Gew.% Restzucker. Außerdem wird ein Zeta-Potential von null angegeben sowie eine zur Mikrocellulose ähnliche Dichte von $1.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Ein Primärpartikel ist plättchenförmig aufgebaut und zwischen 10 nm und 30 nm breit. Diese aggregieren zu diffusen Aggregaten mit einer Größe von 100 nm bis 300 nm und schließlich zu Agglomeraten in Größenordnungen von wenigen Mikrometern.

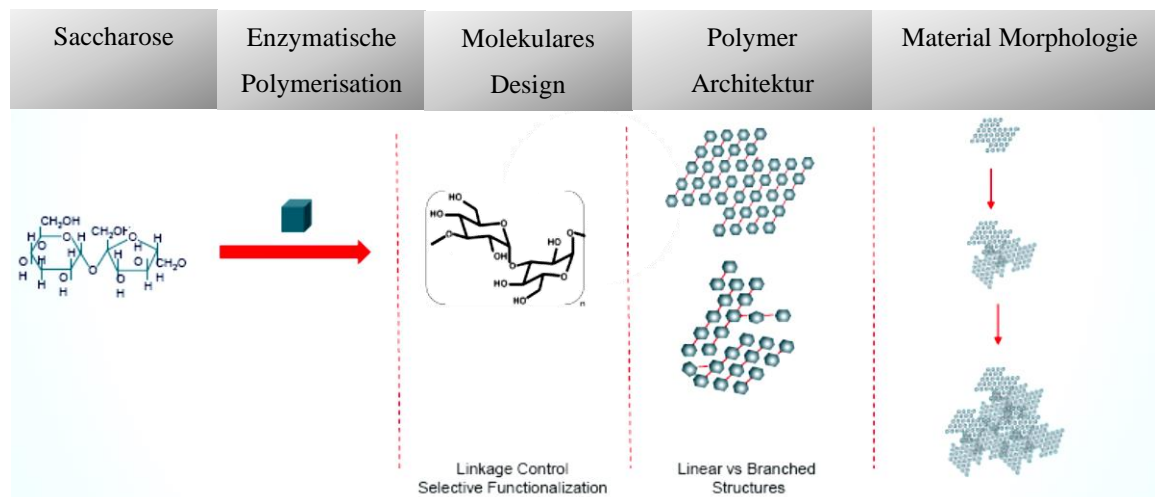


Abbildung 21: Stark vereinfachte Darstellung des Prozesses von 1,3- α -Glucanen aus Saccharose.¹

Alle Polymere, die auf Glucose basieren, werden im Allgemeinen als Glucane bezeichnet. Aufbauend auf der chemischen Bezeichnung wird im Folgenden das synthetisch hergestellte 1,3- α -Glucan zur Vereinfachung nur mit Glucan abgekürzt.

3.3 Elastomer Nanokomposite

Der Begriff der Nanomaterialien ist sehr weitläufig und umfasst verschiedene Bedeutungen. Nach dem internationalen Standard ISO/TS 80004-1:2015 werden Nanomaterialien in zwei Kategorien unterteilt. Die erste beinhaltet Nano-Objekte, deren

¹ Nach der Information des Herstellers DuPont.

Länge definitionsgemäß in einer der drei Dimensionen zwischen 1 nm und 100 nm liegt. Darunter fallen die gefällte Kieselsäure und industrielle Ruße mit einem Partikeldurchmesser von wenigen Nanometern sowie die Cellulose Nanofaser mit einem Durchmesser von 10-30 nm trotz einer Faserlänge von mehreren Mikrometern. Die zweite Kategorie definiert nanostrukturierte Materialien. Diese beinhalten auch nanoporöse Materialien oder Komposite mit einer inneren Nano-Struktur. Beispielsweise fallen Rußgefüllte Elastomere unter die Kategorie der Nanokomposite.^[118]

Der wesentliche Unterschied zwischen Elastomer Nanokompositen und Bulk-Materialien wird von zwei Faktoren dominiert. Einerseits bietet die deutlich höhere Oberfläche entsprechend mehr Reaktivität und ist in der Lage wesentliche Werkstoffeigenschaften zu verändern. Andererseits wird durch die kleinen Dimensionen eine geringere Menge für dieselben Eigenschaften benötigt, was sich positiv auf das Materialgewicht auswirkt.^[119] Besonders letzteres gewinnt in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung. In der Elektromobilität führt weniger Gewicht zu einer höheren Reichweite. Der CO₂-Ausstoß der Fahrzeuge fällt geringer aus, je leichter das Fahrzeug ist, da weniger Kraftstoff verbraucht wird. Momentan gibt es kaum eine relevantere Eigenschaft.

Der häufigste genutzte Füllstoff ist nach wie vor Ruß. Mit einer Materialdichte von 1.8 g·cm⁻¹ ist er deutlich schwerer als das durchschnittliche Elastomer mit einer Materialdichte zwischen 0.8 g·cm⁻¹ und 1.0 g·cm⁻¹. Außerdem benötigt er mechanische Energie zur Zerkleinerung der Agglomerate und der Inkorporation des eigentlichen Nanofüllstoffs. Aufgrund der besonders guten Kompatibilität zwischen Ruß und den meisten Kautschuken sowie seine vergleichsweise instabilen Agglomerate ist eine besonders feine Dispersion zum Erreichen einer guten Verstärkung nicht nötig. Anstelle der Dispersionsoptimierung und damit des Ausreizens seiner nanoskopischen Eigenschaften reicht es im Falle des Rußes die Füllstoffmenge zu erhöhen.

Silica als nicht-erdölbasierende Variante mit einer Materialdichte von ca. 2.0 g·cm⁻³ ist noch schwerer als gewöhnlicher Ruß. Auf der einen Seite, ist die erforderliche Energie zur feinen Dispersion höher, da deren Agglomerate stabiler sind. Außerdem erfordert eine gute Verstärkung die bereits erwähnte Silica-Silan-Technologie, die mit einem zusätzlichen sehr energie-aufwändigen Schritt einhergeht. Auf der anderen Seite steht allerdings die Einsparung des Kraftstoffverbrauchs, da Silica den Rollwiderstand eines Reifens im

Vergleich zum Ruß-gefüllten System erheblich senkt und zudem die Nassrutschfestigkeit steigert, sofern passende Polymere wie hochvinylhaltige SBRs verwendet werden.

Ausgehend von den zwei hauptsächlich genutzten Füllstoff-Typen gibt es denkbar viele Möglichkeiten das Materialgewicht zu senken und die anderen verstärkenden Eigenschaften zu beizubehalten. Ein bereits genanntes Beispiel sind CNTs. Mit einem Durchmesser von 1-10 nm und einer Länge von einigen Mikrometern bieten sie eine enorm hohe Reaktionsoberfläche. Durch die Substitution von Rußen durch CNTs lässt sich die Füllstoff-Effizienz stark erhöhen und entsprechend das Materialgewicht senken.^[72] Der Herstellungsprozess der CNTs ist allerdings sehr energieaufwändig und würde die CO₂-Ersparnis durch eine Gewichtsreduzierung wahrscheinlich wieder aufheben. Zusätzlich sind CNTs gesundheitlich stark umstritten und eine Freisetzung des Nanomaterials aus dem Komposit wurde bisher nicht ausgeschlossen.

Weitere Nanokomposite sind über das herkömmliche Verfahren nicht zu erreichen. Beispielsweise sind Aluminium-Schichtsilikate (Montmorillonite, MMT) natürlichen Ursprungs und erreichen nicht nur die gleichen Eigenschaften wie Silica-gefüllte Elastomere, sondern reduzieren zudem deren Gaspermeabilität erheblich.^[89] MMT sind lamellar aufgebaut und haben eine Schichtdicke von sehr wenigen Nanometern. Eine vollständige Exfolierung und entsprechend eine effiziente Inkorporation erfordert jedoch eine vorherige Aufarbeitung und ein alternative Herstellungsverfahren.^[120] Auf die herkömmliche Art ist ein Nanokomposit nur zugänglich, wenn die Oberfläche zusätzlich modifiziert wird.^[81,121,122]

3.3.1 Schmelzmischen

Der herkömmliche Weg zur Herstellung von Kautschuk-Nanokompositen ist das Schmelzmischen. Der Prozess besteht aus drei Schritten: Dem Mastizieren, Grundmischen und Fertigmischen. Der erste Schritt ist insbesondere bei hochmolekularen Kautschuken wichtig. Hier werden die Kettenmoleküle gespalten bis eine einheitliche und ausreichend niedrige Viskosität erreicht ist. Hierfür wird der Rohkautschuk auf einem Walzwerk bei Temperaturen zwischen 70 °C und 80 °C mit oder ohne Abbauhilfsmittel behandelt (siehe Abbildung 22a)). Die hohen Scherkräfte führen zu Kettenspaltungen, wobei der Luftsauerstoff eine Rekombination der gebildeten Radikale verhindert. Beim Grundmischen erfolgt hauptsächlich die Inkorporation des Füllstoffs und der

Verarbeitungshilfsmittel, während beim temperaturschonenderen Fertigmischen das Vernetzungssystem hinzugegeben wird.^[35]

Der Reaktor (Innenmischer) besteht aus einer Reaktionskammer, in der sich zwei Knetelemente (Rotoren) befinden und die sich mithilfe des sog. Stempels schließen lässt (siehe Abbildung 22b)).

Der Stempel ist pneumatisch oder hydraulisch gesteuert und übt Drücke zwischen 2 und 12 bar auf die Mischung aus. Die Rotoren sorgen für einen laminaren, dispersiven und distributiven Mischeffekt. Zusätzlich werden Temperaturen oberhalb von 40 °C (abhängig von der Art der Mischung sowie der Größe des Kammervolumens) gewählt, um den Kautschuk in seiner Viskosität zu reduzieren.

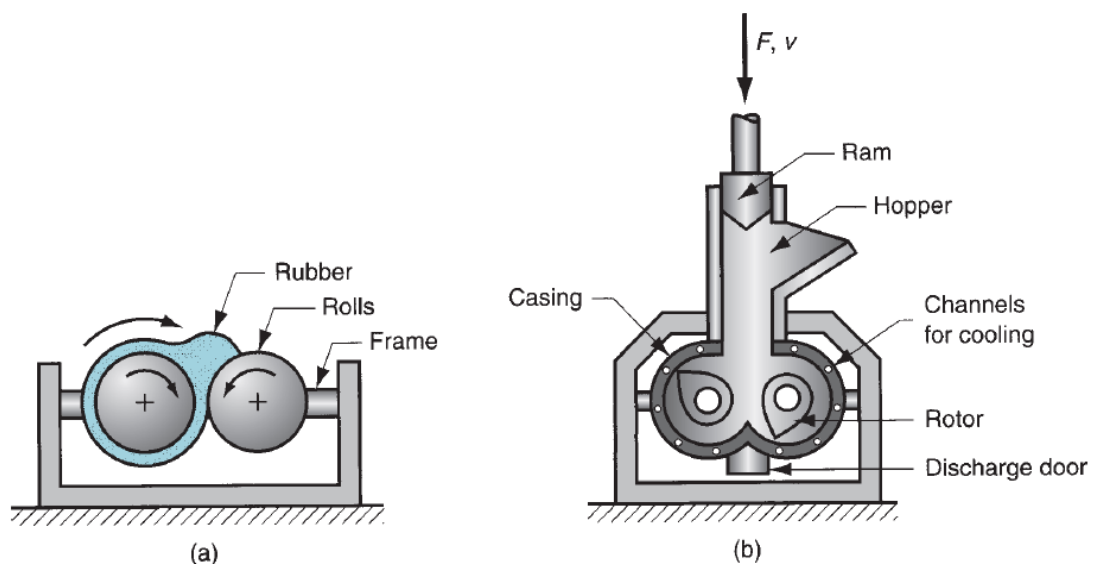


Abbildung 22: Schematische Abbildung a) eines Walzwerks und b) eines Innenmischers.^[123]

3.3.2 Latex Compounding

Das Latex-Compounding erfordert den Latex des jeweiligen Kautschuks. Der Füllstoff wird in einer wässrigen Umgebung suspendiert und dem Latex hinzugegeben. Da sowohl Füllstoff als auch die Polymer-Mizelle eine ähnliche Polarität aufweisen, wechselwirken die Komponenten miteinander und verteilen sich idealerweise optimal. Gegebenenfalls ist mithilfe eines Emulgators die Dispersion noch verbesserbar. Hierfür eignen sich Systeme wie z.B. Ölsäure, *Tamol* oder Naphtylsulfonate. Eine Koagulation des Polymers ermöglicht den mechanischen Einschluss dieses optimal durchmischten Systems und führt so zu hoher Füllstoff-Effizienz.^[124–127] Nach einer gründlichen Trocknung des Nanokomposits können

die übrigen unpolaren oder wasserempfindlichen Substanzen in einem zweiten Schritt im Schmelzmisch-Verfahren hinzugegeben werden.

In diesem Zusammenhang sei das dynamische kontinuierliche Latex Compounding (CDLC) genannt. Hierbei handelt es sich um einen Durchflussreaktor mit zwei angeschlossenen Vorratsbehältern. Mithilfe von Druckluft wird der Latex durch den Reaktor gedrückt, wodurch eine hohe Dehnströmung entsteht. Hierbei wird die Dispersion des darin befindlichen Füllstoffs durch Scherung erhöht. Zusätzlich ermöglicht dieser Aufbau eine morphologische Kontrolle von faserförmigen Partikeln sowie eine erhöhte Dispersion in der Kautschukmatrix. Am Beispiel von MMT zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Herstellungsmethode des Nanokomposits. Das dynamische Strömungsfeld in dem CDLC-Verfahren sorgte für die Trennung der Silikatschichten während des Koagulationsvorgangs.^[120,128] Eine erneute Aggregation kann dadurch verhindert werden.

In Vorarbeiten zu dieser Dissertation wurde gezeigt, dass bei Zugabe von Cellulose-Mikrokristallen die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen ungenügend sind, sodass keine Verstärkung gezeigt wurde. Im Rahmen einer weiteren Dissertation wurde ausgehend von Cellulose-Xanthogenat eine *in situ* Bildung von Cellulosefasern während des dynamischen Koagulations-Prozesses durchgeführt. Durch das Strömungsfeld der CDLC wurde die Bildung der fibrillären Überstruktur unterstützt, da die Cellulose-Moleküle mit der Strömungsrichtung ausgelängt wurden. Durch den Aufbau von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen entlang der Strömungsrichtung entstanden Nanofasern mit hohem Aspekt-Verhältnissen.^[129] Das kontinuierliche Latex-Compounding wurde aus verfahrenstechnischer Sicht in einer weiteren Dissertation untersucht. Es ergab sich, dass die Cellulose-Xanthogenat-Fasern anders als mit NBR oder NR keine optimale Wechselwirkung mit SBR-Kautschuk aufwiesen, was womöglich auf die Qualität der Funktionalisierung zurückzuführen ist.^[130] Aufgrund der chemischen Instabilität des Xanthogenats und des damit verbundenen technischen Aufwands sowie gesetzlicher Regelungen zum Transport derartiger Chemikalien wurde dieser Lösungsweg nicht weiter betrachtet.

Es gibt viele Vorarbeiten zur Inkorporation der Nanocellulose in eine Elastomer Matrix über das Latex-Verfahren. Insbesondere in Kombination mit Naturlatex gibt es viele Veröffentlichungen.^[131–137] Problematisch scheint die Inkorporation höherer

Nanocellulose-Konzentrationen.^[138] Die Wechselwirkung der Cellulose-Oberfläche mit dem Polymer ist allerdings nach wie vor nur über van-der-Waals-Kräfte vorhanden und entsprechend schwach ausgeprägt. Die Verstärkungswirkung der Cellulose in Polymeren wird auf das sehr stabile Netzwerk der Cellulose zurückgeführt.^[139]

4 Experimentelle Methoden

4.1 Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

Als Ausgangssubstanzen wurden verschiedene technisch hergestellte Typen der natürlich vorkommenden Nanocellulose (1,4- β -Glucan) und ein enzymatisch, synthetisch hergestelltes Glucan (1,3- α -Glucan) der Firma DuPont verwendet. Zur Einschätzung ihrer Eigenschaften werden einige davon bereits gut untersuchten und technisch als Füllstoff genutzten Ruß und Silica Typen gegenübergestellt. Auf die erneute Grundcharakterisierung der Referenzmaterialien wurde hier größtenteils verzichtet, da diese gut in der Literatur bekannt sind.^[62,58,79]

Bezüglich der Nanocellulose-Typen wurden in erster Linie die Produkte zweier Hersteller verwendet. Zur einfachen Unterscheidung werden die Produkte des kanadischen Herstellers „CelluloseLab“ als Typ I, die Produkte des norwegischen Herstellers „Borregaard“ als Typ II bezeichnet. Vom ersten Hersteller wurden neben der nanofibrillierten Cellulose (NFC) auch die nanokristalline Cellulose (NCC-s) erworben. Beide wurden in einer sprüh-getrockneten Form (NFC-s) untersucht, während die NFC zusätzlich als gefriergetrocknete Variante (NFC-f) und als wässrige Suspension (2.5 Gew.% Feststoff, NFC-I) vorlag. Vom zweiten Hersteller wurde eine wässrige Suspension (1.9 Gew.% Feststoff) der NFC eingesetzt.

4.1.1 Trocknungsmethoden

Aufgrund der irreversiblen Aggregation der stark wasserabhängigen Struktur der Nanocellulose und des Glucans wurden zur Untersuchung bestimmter Eigenschaften alternative bzw. schonende Methoden zur Trocknung der Strukturen eingesetzt. Dazu wurden die NFC-I I und NFC II im Labormaßstab getrocknet und mit den technisch getrockneten NFC-s I und NFC-I I verglichen.

Als konventionelle Methode wird in dieser Arbeit die Trocknung bei 40 °C unter reduziertem Druck verstanden.

4.1.1.1 Gefriertrocknung

Die Gefriertrocknung erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover an dem Gerät Alpha 1-2 LDplus der Firma Christ.

Für die Trocknung wurden etwa 10 g NFC-I I, NFC II und Glucan in Aluschiffchen mit flüssigem N₂ schockgefrostet und für 24 Stunden im Gefriertrockner bei -50 °C und reduziertem Druck gelagert. Zur Sicherstellung der vollständigen Entfernung des Wassers wurden die Proben weitere 48 Stunden bei -50 °C im Ultrahochvakuum behandelt.

4.1.1.1 Lösungsmitteltausch

Die vollständige Substitution des Wassers durch ein organisches, weniger polares Lösungsmittel war u.a. für die überkritische Trocknung notwendig. Außerdem kann durch den Lösungsmitteltausch die Aggregation des Glucans während des Trocknungsvorgangs weitgehend verhindert werden.

Die wässrige Suspension wurde mit dem doppelten Volumen eines organischen Lösungsmittels (Aceton, Methyl-Ethylketon, Toluol, Ethanol) aufgefüllt, gerührt und für ca. 1 Stunde sedimentieren lassen. Die klare Flüssigkeit wurde dekantiert und die restliche Suspension erneut mit demselben Lösungsmittel aufgefüllt. Eine Behandlung der Suspension erfolgte 4 Minuten bei Raumtemperatur ohne Kühlung mittels *high shear mixer* bei 10 000 rpm. Anschließend wurde der Feststoff bei 12 000 rpm 10 Minuten lang und bei ständiger Kühlung und die überstehende Flüssigkeit verworfen. Nach dem erneuten Auffüllen mit dem organischen Lösungsmittel wurde die Suspension erneut mit dem *high shear mixer* behandelt und zentrifugiert. Der Schritt wurde insgesamt mindestens 3 Mal wiederholt, sodass die Flüssigkeit mindestens 4 Mal durch das reine (trockene) Lösungsmittel substituiert wurde.

4.1.1.2 Überkritische Trocknung

Die überkritische Trocknung erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Leibniz Universität Hannover an dem Gerät E3100 Critical Point Dryer der Firma Quorum.

Vor Nutzung dieser Methode wurden die wässrigen NFC-I I und NFC II in Aceton überführt. Anschließend wurden ca. 0.5 g der jeweiligen Suspension in der Apparatur

platziert und mit Aceton geflutet. Das Gerät wurde fest verschlossen und mit flüssigem Kohlendioxid gefüllt. Nach mehrmaligem Spülen wurde das Gerät über Nacht stehen gelassen. Nach ca. 24 Stunden wurde das Gerät nach erneutem Spülen auf 35-40 °C aufgeheizt, wobei der Druck auf 75 bar stieg. Bei Erreichen des überkritischen Punktes bei ca. 31.5 °C, 75 bar wurde die Trocknung beendet. Das gasförmige Kohlendioxid wurde mithilfe eines Ventils entlassen und die getrockneten Proben konnten entnommen werden. Diese wurden luftdicht verpackt und gelagert, um eine wiederholte Wasseraufnahme zu verhindern.

4.1.1.3 Resuspendierungsversuche

Die getrockneten Feststoffe wurden auf ihr Resuspendierungsverhalten untersucht. Dazu wurden die auf verschiedene Weisen getrockneten Polysaccharide in Wasser gegeben und mit einem Ultraschallfinger bei verschiedenen Amplituden und unterschiedlichen Zeiten behandelt. Der pH-Wert, der Salzgehalt und der Zusatz von Tensiden wurden ebenfalls variiert. Lichtmikroskopische Aufnahmen sowie DLS-Messungen und teilweise BET-Messungen wurden zur Charakterisierung verwendet. Die eingesetzten Chemikalien, deren Mengen sowie einige weitere Parameter werden in den Abschnitten 6.1.1.3 und 6.1.2.1 ausführlich benannt und diskutiert.

4.1.2 Funktionalisierung der Oberfläche

Aufbauend auf der bereits technisch etablierten Modifizierung der Silica Partikel mithilfe von Alkoxysilanen wurde in dieser Arbeit diese Art der Oberflächenreaktion an Polysacchariden näher untersucht. Dazu wurden jeweils zwei Silane an NCC-s im Labormaßstab zur Reaktion gebracht. Ebenso wurde die Reaktion von zwei anderen Silanen mit Glucan untersucht. Parallel dazu wurde die Silanisierung an NFC II und Glucan analog zum technischen Verfahren direkt in der Kautschukmatrix durchgeführt (*in situ* Silanisierung).

4.1.2.1 Silanisierung von NCC-s

a) Je 5 g NCC-s wurden in 240 g Ethanol und 15 g entionisiertem Wasser vorgelegt und mit 25 g Citronensäure-Lösung ($14 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) versetzt. Die Dispersion der NCC-s erfolgte für 30 Minuten im Ultraschallbad, wobei anschließend 15 g (3-Aminopropyl)-triethoxysilan (APTES) hinzugegeben und weitere 10 Minuten im Ultraschallbad

behandelt wurden. Die Reaktionsparameter wurden im Rahmen von verschiedenen Forschungspraktika^[140] optimiert. Dabei wurde für diese Reaktion 1.5 Stunden bei 60 °C und unter ständigem Rühren und Rückfluss als optimal festgelegt.

b) Je 220 g Cyclohexan wurden vorgelegt und mit einer Ammoniak/Myristinsäure-Lösung (2:3, 0.01 mol·L⁻¹, 60 mL) versetzt. Die Dispersion der NCC-s erfolgte für 25 Minuten im Ultraschallbad, wobei anschließend 15 g Triethoxy(octyl)silan (OCTSI) hinzugegeben wurden. Als optimierte Bedingungen stellten sich hierbei 2.5 Stunden bei 60 °C unter ständigem Rühren und Rückfluss heraus.

Die Feststoffe wurden anschließend mit Wasser mindestens drei Mal gewaschen und nicht getrocknet. Die verbleibende Menge Wasser wurde möglichst minimal gehalten, sodass sich in der hochviskosen Flüssigkeit ein Feststoffanteil von ungefähr 6 Gew.% NCC-s ergab. Die Suspensionen wurden direkt mit Butyllatex vermischt, koaguliert und zu 2 mm Platten gepresst (Beschreibung siehe Abschnitte 4.3.1 und 4.4).

4.1.2.2 Silanisierung des Glucans

Zur Oberflächenmodifizierung des Glucans wurde die Suspension mit 40 Gew.% Feststoffanteil verwendet (*wet cake*). Um undefinierte Mengen Wasser zu vermeiden wurde zunächst ein Lösungsmitteltausch von Wasser zu Aceton vorgenommen (Beschreibung siehe Abschnitt 4.1.1.1).

Als Reaktionsmedium wurde a) MEK bzw. b) Toluol eingesetzt. Es wurden jeweils 2 g des in Aceton getrockneten Glucans in 100 mL mit dem Lösungsmittel vermennt und 4 Minuten bei 10 000 rpm am *high shear mixer* dispergiert. Gleichzeitig wurden c) 0.05 g/0.16 g/1.48 g Vinyltrimethoxysilan (VTS) bzw. d) 0.20 g/1.96 g (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilan (MRPS) mit der vierfachen Menge an entionisiertem Wasser und einfachen Menge Essigsäure unter ständigem Rühren ca. 2 Minuten lang hydrolysiert.

Das dispergierte Glucan wurde zu dem Silan-Gemisch gegeben und auf 75 °C für e) eine Stunde und f) 24 Stunden erhitzt. Anschließend wurde der Feststoff abzentrifugiert und drei Mal mit a) MEK bzw. b) Toluol gewaschen. Die Trocknung erfolgte auf konventionelle Art.

4.1.2.3 *In situ* Silanisierung

Die *in situ* Silanisierung erfolgte in starker Anlehnung an den industriell angewendeten Prozess. Als Reaktionskammer wurde der Laborinnenmischer der Firma Haake mit einem Fassungsvermögen von 78 cm³ und tangential arbeitenden Rotoren verwendet. Das Koagulat (Polysaccharid-Kautschuk-Gemisch aus dem Latex Compounding, Beschreibung siehe Abschnitt 4.3.1) wurde dazu bei hohen Temperaturen vorgelegt und nach 2 Minuten das a) Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid (TESPT) bzw. b) Bis-(triethoxysilylpropyl)-disulfid (TESPD) bzw. c) (3-Mercaptopropyl)-triethoxysilan hinzugegeben. Die Starttemperatur und die Rotorgeschwindigkeit wurden so gewählt, dass eine Mischtemperatur oberhalb von 145 °C erreicht wurde. Dazu ergab sich meistens eine Starttemperatur von 120 °C und 100 rpm. Aufgrund der Scherung stieg die Kammer-Temperatur abhängig von Füllgrad an. Die Reaktionszeit wurde zwischen 2.5 Minuten und 15 Minuten variiert.

Die Reaktion wurde beendet, indem das Gemisch aus der Mischkammer entnommen wurde, mehrfach durch eine Walze gezogen wurde und so die Temperatur auf ca. 40 °C abfiel. Die *in situ* Silanisierung erfolgte immer in einem separaten, vorhergehenden Schritt zur eigentlichen Mischungsherstellung.

4.2 Herstellung des Butylkautschuk-Latex (BIIR-Latex)

Die Herstellung des Sekundärlatex des Butylkautschuks basiert auf den Erkenntnissen von M. Schellenberg et al.^[120]. In dieser Arbeit wurde dieser Ansatz hochskaliert, um ausreichende Mengen für die Untersuchung der Nanokomposite zu haben. Außerdem wurde die Reproduzierbarkeit des Verfahrens untersucht. Um herstellungsbedingte Abweichungen zu vermeiden wurde derselbe Kautschuk verwendet wie in der erwähnten Arbeit. Dabei handelte es sich um einen bromierten Butylkautschuk (Arlanxeo, siehe Abschnitt 9.3). Dieser weist eine Dichte von 0.93 g·cm⁻³, eine Mooney-Viskosität von 32 MU und einen Brom-Gehalt von 1.8 mol% auf.

Dazu wurden 300 g bromierten Butylkautschuks (BIIR) in wenige mm kleine Stücke zerkleinert und in einen diskontinuierlichen (STR) 5 L Reaktor vorgelegt. Dem wurden 2 L Methyltertbutylether hinzugegeben. Der Feststoff wurden mindestens 24 Stunden unter starkem Rühren gelöst. Anschließend wurden 16 g Myristinsäure zugefügt und für eine weitere Stunde rühren lassen. 24 g Ammoniak wurden in 2 L entionisiertem Wasser

verdünnt und zu der viskosen Flüssigkeit gegeben. Nach weiteren 24 Stunden Rühren wurde die Masse in einen weiteren 5 L Behälter überführt und unter dem *high shear mixer* bei 10 000 rpm und 10-15 Minuten emulgiert, bis sich die zweiphasige, viskose, gelbliche Lösung in eine einphasige Milch-ähnliche Flüssigkeit (Latex) gebildet hat.

Das Lösungsmittel wurde in 500 mL Portionen mithilfe eines Rotationsverdampfers inklusive Schaumbremse bei 500 mbar und 40 °C entfernt. Als Ausbeute wurde ein Latex mit einem Feststoffgehalt von 9-10 vol.% erhalten.

4.3 Herstellung der Komposite

4.3.1 Latex Compounding

4.3.1.1 BIIR/NFC Komposite

Die Koagulation des BIIR-Latex erfolgte ausnahmslos mit einer verdünnten Magnesiumchlorid Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Dazu wurde der Sekundärlatex mit einer wässrigen Suspension des Füllstoffs vermischt. Die z.T. sehr hoch viskose Flüssigkeit wurde unter Rühren mit der Salzlösung versetzt, sodass der Feststoff ausfiel. Die Menge der Salzlösung betrug ca. ein Viertel des Volumens des Latexgemischs.

Alternativ wurde die Koagulation dynamisch mittels der CDLC-Technik durchgeführt. Dazu wurde einer der Vorratsbehälter mit der gleichen verdünnten Salzlösung befüllt und ein anderer mit dem NFC-I-haltigen BIIR Latex. Auf beiden Seiten wurde ein Druck von 1.5 bar eingestellt und das Ventil zum Strömungsreaktor (PFR) geöffnet. Es wurde versucht den Latex und das Koagulationsmittel so einzustellen, dass der Koagulationsvorgang direkt an der Öffnung des Reaktors beginnt. Die Methode wurde nur an sehr gering konzentrierten Cellulose-Mischungen angewendet, da der Viskositätsanstieg bei höheren Mengen eine Verstopfung der Anlage zur Folge hat.

Der Feststoff wurde ohne Waschen herausgenommen, in kleine Stücke zerschnitten und eine Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Daraufhin wurde die Trocknung für weitere 5 Nächte im Vakuum und 40 °C fortgesetzt. Am vorletzten Tag der Trocknung wurde der Komposit über die Walze bei der dünnsten Stufe (ca. 1 mm) gezogen und erneut in kleine Stücke geschnitten und weiter im Vakuum getrocknet.

4.3.1.1 NR/NFC II Komposite

Die Koagulation des NR-Latex wurde am DIK im Rahmen einer die Dissertation begleitenden Bachelorarbeit^[141] untersucht. Die daraus resultierenden Erkenntnisse wurden in dieser Arbeit neu interpretiert und überprüft. Darauf aufbauend ergab sich eine Koagulation mit einer verdünnten Magnesiumchlorid-Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) als eine gute Methode. Die Ergebnisse und Interpretation werden in Abschnitt 6 detailliert erläutert. Dazu wurden drei Zentrifugen Latices der Firma Weber & Schaefer verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer Ammoniak-Konzentration, wobei der Latextyp Neotex AF (NR OA) nicht Ammoniak-stabilisiert ist, der Latextyp Neotex Low Ammonia (NR LA) eine geringe Konzentration und der Latextyp Neotex High Ammonia (NR HA) eine hohe Konzentration des Stabilisators enthält.

Der NR HA wurde dazu mit der NFC II Suspension vermischt und unverdünnt mit der Salzlösung unter Rühren behandelt, bis der gesamte Feststoff ausfiel und eine klare Lösung zurückblieb. Die Koagulan-Menge betrug ca. ein Viertel des Volumens des Latexgemischs.

Der Feststoff wurde ohne Waschen herausgenommen, in kleine Stücke zerschnitten und drei Nächte bei Raumtemperatur getrocknet. Daraufhin wurde die Trocknung für eine weitere Nacht im Vakuum und $40 \text{ }^\circ\text{C}$ fortgesetzt. Der Komposit über die Walze bei der dünnsten Stufe (ca. 1 mm) gezogen und erneut in kleine Stücke geschnitten und noch eine Nacht im Vakuum getrocknet.

4.3.1.2 NBR/Glucan und NBR/NFC II Komposite

Die Koagulation des NBR Latex (Feststoffanteil 20 %, ACN-Gehalt 34 %, weitere Spezifikationen siehe Abschnitt 9.3) wurde am Beispiel der Glucan Komposite untersucht. Dazu wurden jeweils 220 g der Emulsion mit 330 g der Glucan-Suspension vermischt, indem sie 4 Minuten bei 6000 rpm mit einem *high shear mixer* behandelt wurden. Diese wurden anschließend mit a) einer Magnesiumchlorid Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) bzw. b) einer schwefelsauren Magnesiumchlorid Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0.89 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Schwefelsäure) bzw. mit c) einer essigsäuren Magnesiumchlorid Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure) koaguliert. Dazu wurde a) der Feststoff mittels Zentrifugation bei 10 000 rpm, 3 Minuten von der Restlösung getrennt bzw. b) der Feststoff mittels Dekantieren von der Restlösung getrennt und 6 Mal mit entionisiertem Wasser gewaschen bzw. c) der Feststoff mittels Dekantieren von der

Restlösung getrennt. Die Feststoffe wurden 2 Tage bei 50 °C in einem Umluftofen getrocknet, über die dünnste Stufe der Walze (ca. 1 mm) gezogen und erneut für 2 Tage im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Aufbauend auf den Ergebnissen, die in Abschnitt 6 näher erläutert werden, erfolgte die Koagulation mit einer essigsäuren Magnesiumchlorid Lösung ($0.17 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Essigsäure). Die Flüssigkeit wurde unter Rühren mit der sauren Salzlösung behandelt, sodass der Feststoff ausfiel und eine klare Lösung zurückblieb. Die Menge der Salzlösung betrug ca. ein Viertel des Volumens des Latexgemischs.

Der Feststoff wurde ohne Waschen herausgenommen, in kleine Stücke zerschnitten und zwei Nächte bei 50 °C im Umluftofen getrocknet. Daraufhin wurde das Material auf der dünnsten Stufe gewalzt und für 2 Nächte bei 40 °C im Vakuum weiter getrocknet.

4.3.2 Schmelzmischen

Das Einmischen der festen Füllstoffe sowie aller Vernetzungschemikalien und sonstiger Bestandteile in den festen Kautschuk erfolgte über den Laborinnenmischer der Firma Haake mit einem Fassungsvermögen von 78 cm^3 und tangential arbeitenden Rotoren.

Die Versuchsvorschriften werden im Folgenden zusammengefasst, wobei die Rezepturen sowie Reaktor-Temperaturen in Abschnitt 9.5 in tabellarischer Form zu finden sind. Zu den Silan-Mengen wurden jeweils Vorversuche gemacht, um die möglichst optimale Konzentration auswählen zu können.

BIIR/NFC-f-I-Komposite – Dazu wurde zunächst NFC-f I in Ethanol (1:50) für 3 Minuten bei 10 000 rpm resuspendiert. Der Innenmischer wurde auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt und der BIIR Kautschuk bei 100 rpm mastifiziert. Nach 3 Minuten wurde die Füllstoff-Suspension hinzugegeben und weiter geknetet. Nach insgesamt 5 Minuten wurde das Silan (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) hinzugegeben. Nach einer Mischzeit von 15 Minuten wurde die Reaktion beendet, indem die Mischung bei Raumtemperatur einige Male über die Walze bei einer Spalteinstellung von ca. 2 mm gezogen wurde

NBR/Silica/Silan-Komposite – Der Innenmischer wurde zunächst auf eine Temperatur von 120 °C erhitzt und der NBR Kautschuk bei 100 rpm geknetet. Nach 1.5 Minuten wurde Silica hinzugegeben und weiter mastifiziert. Bei hohen Füllstoffmengen musste der Füllstoff in mehreren Portionen hinzugegeben werden. Unmittelbar danach wurde ein

Weichmacher (Dioctylsebacat, DOS) zugesetzt, um die Viskosität zu erniedrigen. Weitere 2 Minuten später das Silan (TESPD). Nach einer Mischzeit von 10 Minuten wurde die Reaktion beendet, indem die Mischung bei Raumtemperatur einige Male über die Walze bei einer Spalteinstellung von ca. 2 mm gezogen wurde

Kautschuk/Ruß und Kautschuk/Silica-Komposite – Der Kautschuk wurde vorgelegt, nach 1.5 Minuten wurde der Ruß (N550, Orion) bzw. Silica (Ultrasil VN3, Evonik) hinzugegeben und weiter geknetet. Bei hohen Füllstoffmengen musste der Füllstoff in mehreren Portionen hinzugegeben werden. Nach weiteren 2 Minuten wurde der erste Teil der Mischungsbestandteile (u.a. Zinkoxid, Stearinsäure) hinzugefügt. Nach weiteren 2 Minuten wurde der Schwefel und der Beschleuniger zugegeben. Nach einer Mischzeit von 10 Minuten wurde die Reaktion beendet, indem die Mischung bei Raumtemperatur einige Male über die Walze bei einer Spalteinstellung von ca. 2 mm gezogen wurde

Ungefüllte Kautschukproben – Der Kautschuk wurde vorgelegt, nach 3 Minuten wurde der erste Teil der Mischungsbestandteile (u.a. Zinkoxid, Stearinsäure) hinzugefügt. Nach weiteren 2 Minuten wurde der Schwefel und der Beschleuniger zugegeben. Nach einer Mischzeit von 7 Minuten wurde die Reaktion beendet, indem die Mischung bei Raumtemperatur einige Male über die Walze bei einer Spalteinstellung von ca. 2 mm gezogen wurde.

Kautschuk/Polysaccharid Proben – Die aus dem Latexcompounding erhaltenen und getrockneten Komposite wurden auf die gleiche Weise mit den Vernetzungschemikalien vermischt, wie der ungefüllte Kautschuk.

Kautschuk/Polysaccharid/Ruß Hybride – Der koagulierte und silanisierte Komposit wurde vorgelegt, nach 1.5 Minuten wurde der Ruß (N550, Orion) hinzugegeben und weiter geknetet. Bei hohen Füllstoffmengen musste der Füllstoff in mehreren Portionen hinzugegeben werden. Nach weiteren 2 Minuten wurde der erste Teil der Mischungsbestandteile (u.a. Zinkoxid, Stearinsäure) hinzugefügt. Nach weiteren 2 Minuten wurde der Schwefel und der Beschleuniger zugegeben. Nach einer Mischzeit von 10 Minuten wurde die Reaktion beendet, indem die Mischung bei Raumtemperatur einige Male über die Walze bei einer Spalteinstellung von ca. 2 mm gezogen wurde

4.4 Vernetzung

Alle Elastomercompounds in dieser Arbeit wurden auf die in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Weise mit den Vernetzungschemikalien vermischt und im Vakuum bei 160 °C (170 °C für BIIR) und 280 bar gepresst. Die Vulkanisationszeit wurde für jede Mischung mithilfe des Rheometers (siehe Abschnitt 5.2.2) ermittelt, indem der t_{90} -Zeit 1 Minute pro Millimeter Materialstärke hinzuaddiert wurden. Es wurden halbe Standard-Prüfplatten mit einer Höhe von 2 mm hergestellt für die jeweils ca. 20 g Material benötigt wurden. Für ausgewählte Proben wurden 6 mm hohe Zylinder mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Materialmenge von ca. 6 g gepresst.

5 Analytische Methoden

5.1 Methoden zur Charakterisierung der Rohstoffe

5.1.1 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Feststoffsuspension genutzt. Das Messprinzip basiert auf der Detektion temporärer Fluktuationen von unterschiedlich großen Partikeln. Durch die Stokes-Einstein-Beziehung (siehe Gleichung (2)) wird daraus der hydrodynamische Radius der Teilchen bestimmt. ^[142]

$$R_H = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (2)$$

R_H	: hydrodynamischer Radius
k	: Boltzmann-Konstante
T	: Temperatur
η	: hydrodynamische Viskosität
D	: Diffusionskoeffizient

Die hier verwendete Methode ist optimiert für stabile, kolloidale Lösungen mit sphärischen Teilchen. Die Messung und Auswertung erfolgte auf dem Gerät mit der Bezeichnung Zetasizer Nano der Firma Malvern. Es wurde bei Raumtemperatur gemessen, wobei diese und die übrigen Parameter von der geräteinternen Software errechnet oder vorgegeben waren.

5.1.2 Statische Gasadsorption

Mithilfe der volumetrischen, statischen Gasadsorption (kurz Sorptionsmessung) wurden die Oberflächenenergieverteilung und die spezifische Oberfläche der Feststoffpartikel bestimmt. Vor jeder Messung wurde die Probe bei 100 °C und einem Druck < 1 kPa für mindestens eine Stunde vorbehandelt, um Restfeuchtigkeit und weitere adsorbierte Verunreinigung zu entfernen. Anschließend wurde die Probe auf die benötigte Starttemperatur gekühlt und evakuiert. Zur Einstellung eines stabilen Gleichgewichts wurde die Messung erst nach 6 Stunden Betrieb der Turbomolekularpumpe gestartet. Angefangen bei 10⁻⁷ bar wurden konstante Mengen des Messgases hinzugegeben. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche erfolgte unter Anwendung der BET-Gleichung (siehe Gleichung (3)).

$$\frac{p}{(p_0 - p) \cdot N} = \frac{1}{N_m \cdot c} + \frac{C - 1}{C \cdot N_m} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

- N : Anzahl der adsorbierten Moleküle
 N_m : Anzahl der adsorbierten Moleküle in einer Monolage
 p : Gleichgewichtsdruck
 p_0 : Sättigungsdampfdruck
 C : (BET-) Konstante

Die Messung erfolgte isotherm zum einen mit Stickstoff bei einer Temperatur von $-196.15 \text{ }^\circ\text{C}$ und zum Anderen mit 1-Buten bei einer Temperatur von $-6.15 \text{ }^\circ\text{C}$. Die ermittelten BET-Konstanten wurden außerdem zur Berechnung der Energieverteilung nach J.P. Olivier^[143] genutzt (siehe Gleichung (4)).

$$\Theta(p, T) = \frac{V}{V_m} = \int_0^\infty \theta(p, T, Q) \cdot f(Q) dQ \quad (4)$$

- $\Theta(p, T)$: Ermittelte Isothermen
 $\theta(p, T, Q)$: Langmuir Isotherme
 $f(Q)$: Energieverteilung

Die Energieverteilungsfunktion sowie die Adsorptionenthalpie wurde mithilfe einer Instituts-internen Software von J. Plagge ermittelt.

5.1.3 Infrarot (IR) -Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren (IR-Spektren) wurden an dem Gerät Nexus 470 der Firma Nicolet Instruments aufgezeichnet. Dazu wurde jeweils einige Milligramm des getrockneten Feststoffs mit der vierfachen Menge von trockenem Kaliumbromid vermischt und fein gemörsert. Das Gemisch wurde zu einer Tablette gepresst und in Transmission im Bereich zwischen $\nu = 4000 \text{ cm}^{-1}$ bis 400 cm^{-1} analysiert.

5.1.4 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Bei der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wird die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung behandelt, wobei im Falle konstruktiver Interferenz materialspezifische Signale herausgegeben werden. Dieser Methode liegt die Bragg'sche Gleichung^[144] zugrunde (5). Ist die Gleichung erfüllt, so ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung gleich dem ganzzahligen Vielfachen dieser Wellenlänge und es tritt konstruktive Interferenz auf.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (5)$$

- n : Ordnungszahl
 λ : Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls
 d : Netzebenenabstand
 θ : Winkel zur Netzebene

Demnach lässt sich aus der Lage der Signale auf die Struktur des Kristalls schließen.^[145]

Die Messung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde am Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover ausgeführt. Die Diffraktogramme wurden bei Raumtemperatur mit $\text{CuK}\alpha = 1.54 \text{ cm}^{-1}$ und $2\theta:\omega$ im Bereich von $2\theta = 5..70^\circ$ aufgezeichnet.

5.1.5 Lichtmikroskopie

Ein digitales Lichtmikroskop Jenaval/Jenavert der Firma JENA mit einer 1250-fachen Vergrößerung diente zur Aufnahme von Bildern in mikroskopischer Auflösung. Stark verdünnte Suspensionen wurden auf einem Objektträger verteilt und mithilfe eines Deckglases zu einer dünnen, planaren Schicht geformt. Die Aufnahme erfolgte mit einem Durchlichtmikroskop. Feststoffe wurden ohne vorherige Präparation im Auflichtmikroskop fotografiert.

5.1.6 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Zur Aufnahme von nanoskopisch aufgelösten Bildern wurde das Raster-Elektronenmikroskop (REM) EVO MA10 des Herstellers Zeiss verwendet. Die Pulverförmigen Feststoffe wurden auf einem Kohlenstoff-basierenden Träger verteilt und auf einem Metallträger platziert. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit und einer daraus resultierenden erhöhten Bildschärfe wurde die Probe 30 s bei ca. 25 mA mit Gold besputtert.

5.1.7 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)

Für hochaufgelöste Aufnahmen nanoskaliger Feststoffe wurden ein Transmissionselektronen-Mikroskop (TEM) des Typs LIBRA 120 des Herstellers Zeiss verwendet. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 120 kV gewählt. Die Suspensionen wurden auf einen löchrigen Kohlenstoffträger (*grid*) verteilt und vor der Messung getrocknet. Die erforderlichen Dünnschnitte der Elastomerkomposite wurden (80 bis 150 nm) bei einer Temperatur weit unter dem jeweiligen Glaspunkt des Kautschuks

mithilfe der Kryotechnik mit einem Ultramikrotom UC6 mit Stickstoffschneidesystem des Typs FC 6 der Firma LEICA durchgeführt.

5.1.8 Lichtstreuapparatur

Zur Beurteilung der Koagulationskinetik von Latices wurde eine institutsinterne Apparatur verwendet. Ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 532 nm wird dabei durch eine Küvette mit verdünntem Latex gesendet. Unter ständigem Rühren erfolgt die definierte Zugabe eines Koagulanten und verursacht eine Änderung der Lichtintensität. An der angeschlossenen Photodiode wird Änderung der Lichtintensität detektiert und an den Oszilloskopen (TEKTRONIX DPO3014) als zeitlich abhängiges Spannungssignal gesendet. Die Zeit, bis sich ein konstantes Spannungssignal einstellt, kann als Koagulationszeit interpretiert werden. Jede Latexprobe wurde 5 Mal vermessen, wobei die Median-Kurve bzw. die Medianwerte für die Auswertung verwendet wurden.

5.1.9 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde zur Bewertung der thermischen Stabilität von Feststoffen sowie zur Konzentrationsbestimmung des Füllstoffgehalts der Kautschukkomposite eingesetzt. In jedem Fall wurden etwa 20 mg der Probe bis 850 °C erhitzt. Dies erfolgte mit einer Aufheizrate von 10 °C·min⁻¹ bis 550 °C unter Stickstoffatmosphäre. Oberhalb der Temperatur wurde als Spülgas Luft verwendet. Es wurde das Gerät TGA 2950CE-Hi-Res der Firma TA-INSTRUMENTS verwendet.

5.2 Methoden zur Charakterisierung der Kautschuk- und Elastomercompounds

5.2.1 Rheologische Messungen (Schwingungsgeometrie)

Am „Rubber-Process Analyzer“ (RPA) wurden oszillationsrheologische Untersuchungen der unvernetzten Kautschukmischungen vorgenommen, um eine Aussage über die Füllstoffdispersion und -verteilung vor der Vulkanisationsreaktion treffen zu können. An dem Gerät Monsanto RPA 2000 (Firma Alpha Technologies) wurde die Probe bei einer konstanten Temperatur von 80 °C und einer Frequenz von 1 Hz mit ansteigender Amplitude (von 0.28 % bis 446.4 %) deformiert. Dabei wurde das Speichermodul G' in Abhängigkeit der Dehnungsamplitude aufgezeichnet. Aus der Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls, der den elastischen Anteil des Materials wiedergibt, kann nach Payne ^[52]

die Wechselwirkung der Füllstoffpartikel untereinander beschrieben und so indirekt eine Aussage über die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung getroffen werden.

5.2.2 Rheometer

Das Rheometer wurde zur Aufzeichnung der Vulkameter-Kurven eingesetzt. Dabei wird die Änderung des Drehmoments (S) in Abhängigkeit von der Zeit bei konstanter Vulkanisationstemperatur aufgezeichnet und gibt so den Verlauf der Vernetzungsreaktion wieder. Dazu wurde ein rotorloses Torsionsschub-Rheometer mit geschlossener Kammer (MDR 2000, der Firma Alpha Technologies) verwendet. Die Messungen wurden in Anlehnung an DIN 53 529 durchgeführt. Die Ermittlung der t_{90} -Zeit (Reaktionszeit t bei 90 % des maximalen Drehmoments) erfolgte mit der internen Software und wurde für die Vulkanisationsprüfplatten benötigt. Das Drehmoment wurde außerdem für die Bestimmung des Verstärkungsparameters α_F nach Wolff ^[146] verwendet. Dieser kann bei bekanntem Füllstoffgehalt anhand der Gleichung (6) bestimmt werden.

$$\frac{\Delta S}{\Delta S_0} - 1 = \alpha_F \left(\frac{m_F}{m_P} \right) \quad (6)$$

ΔS : Differenz des maximalen und minimalen Drehmoments des gefüllten Systems
 ΔS_0 : Differenz der maximalen und minimalen Drehmomente des ungefüllten Systems
 $\frac{m_F}{m_P}$: Füllgrad des Füllstoffs im Polymer

5.2.3 Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) diente repräsentativ zur Beurteilung der viskoelastischen Eigenschaften. Es wurde das Rheometersystem ARES der Firma Rheometric Scientific mit Prüfkörpern der Abmessungen L/B/H = ca. 30 mm/10 mm/ca. 2 mm verwendet. Es wurde eine Vorkraft von 0.1 N gewählt sowie eine Frequenz von 1 Hz und eine Amplitude von 0.5 %. Die Messung erfolgte in einem Temperaturbereich zwischen -80 °C und +40 °C für BIIR, zwischen -60 °C und +60 °C für NBR und -120 °C bis +40 °C für NR. Eine interne Geräte-Software wurde zur Kalkulation der Moduln verwendet. Zur Auswertung wurde der Speichermodul G' , Verlustmodul G'' und der Verlustfaktor $\frac{G''}{G'} = \tan(\delta)$ herangezogen.

5.2.4 Bestimmung der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen durch Quellungsmessungen

Mithilfe der Quellungsmessung wurden Aussagen zur Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung getroffen. Dazu wurden zylinderförmige Proben mit einem Durchmesser von 12 mm gewogen und anschließend in einem geeigneten Lösungsmittel bis zum Gleichgewicht bei Raumtemperatur und unter ständigem, leichtem Schütteln gequollen. Für NBR wurde THF als Lösungsmittel verwendet und eine Zeit von 5 Tagen. NR und BIIR Proben wurden in Toluol gequollen für 3 bzw. 5 Tage. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die Masse der gequollenen Proben bestimmt. Für die Bestimmung der Messunsicherheit wurden Dreifachmessungen durchgeführt. Die so erhaltenen Werte wurden nach G. Kraus^[147] ausgewertet, um den Kraus-Parameter bzw. Verstärkungsfaktor c zu erhalten. Dazu müssen zuerst die Volumenanteile der gequollenen, gefüllten bzw. ungefüllten Systeme bestimmt werden (siehe Gleichungen (7), (8) und (9)).

$$V_{r0} = 1 - m \cdot \frac{\phi}{1 - \phi} \quad (7)$$

$$V_r = \left[\frac{(D - \phi T) \cdot \rho_P^{-1}}{(D - \phi T) \cdot A_0 \cdot \rho_L^{-1}} \right] \quad (8)$$

$$V_{r0} = \left[\frac{D \cdot \rho_P^{-1}}{D \cdot A_0 \cdot \rho_L^{-1}} \right] \quad (9)$$

- V_{r0} : Volumen der gequollenen, ungefüllten Probe
 ϕ : Füllstoff Volumenbruch
 m : Steigung der Regressionsgeraden
 V_r : Volumen der gequollenen, gefüllten Probe
 D : Masse des gequollenen Probekörpers
 T : Masse des trockenen Probekörpers
 A_0, ρ_L : Masse und Dichte des Lösungsmittels

Dabei ist der Volumenbruch ϕ über Gleichung (10) zugänglich.

$$\phi = \frac{m_f}{\rho_f} \cdot \left[\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_p}{\rho_p} \right]^{-1} \quad (10)$$

- m_f, ρ_f : Masse und Dichte des Füllstoffs
 m_p, ρ_p : Masse und Dichte des Polymers

Eine graphische Auftragung des Volumens gegen den Term $\frac{\phi}{1-\phi}$ liefert für mehr als zwei Füllstoffkonzentrationen und bei linearer Regression die Steigung m . Diese kann in Gleichung (11) eingesetzt werden, um C zu ermitteln. Die spezifische Materialkonstante C ist unabhängig vom Lösungsmittel und Polymer und quantifiziert füllstoffspezifisch die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Polymer.

$$m - V_{r0} = (3c - 1) - 3cV_{r0}^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

5.2.5 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mithilfe von Quellungsmessungen

Der Diffusionskoeffizient kann nach der Auswertungsmethode von Crank aus dem 2. Fick'schen Gesetz hergeleitet werden. Demnach wird für einen zylindrischen Probekörper (Durchmesser $d = 2a$), der von einem Gas oder einer Flüssigkeit durchströmt wird, mithilfe der Gleichung (12) die Anzahl M der Lösungsmittel-Moleküle zum Zeitpunkt t , die in die Probe gelangen, gegeben. Für kleine Zeiten t kann unter der Annahme, dass $\frac{D \cdot t}{a^2} \ll 1$ ist, kann diese Gleichung zu (13) vereinfacht angenähert werden.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{a^2 \alpha_n^2} \cdot \exp(-\alpha_n^2 \cdot D \cdot t^2) \quad (12)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D \cdot t}{a^2}} \quad (13)$$

- M_∞ : Anzahl der absorbierten Lösungsmittel-Moleküle nach unendlich langer Zeit
- M_t : Anzahl der absorbierten Lösungsmittel-Moleküle nach der Zeit t
- a : Grundfläche des Zylinders
- α : Aspektverhältnis Länge/Breite
- D : Diffusionskoeffizient

Aus der graphischen Auftragung von $\frac{M_t}{M_\infty}$ gegen \sqrt{t} ergibt sich ein linearer Zusammenhang, wobei die Steigung dem Diffusionskoeffizienten D entspricht. ^[148–152]

Experimentell zugänglich ist der Wert u.a. über zeitabhängige Quellungsmessungen. Dazu wird im Anfangsstadium der Quellungsprüfung entweder das Volumen (bei isotropem Quellungsverhalten) oder das Gewicht des Probekörpers M_t zeitabhängig erfasst. Als M_∞

wird dabei das Volumen bzw. das Gewicht des Probekörpers im Quellungsgleichgewicht angenommen. In Rahmen dieser Arbeit wurden beide Methoden herangezogen.

Für die gravimetrische Bestimmung wurden jeweils Zylinder mit einem Durchmesser von 12 mm aus 2 mm dicken Prüfplatten ausgestanzt, wobei die Probenhöhe explizit für jede Probe nachgemessen wurde. Die Proben wurden trocken gewogen und in Toluol bis zum Gleichgewicht gequollen. Das Gewicht der gequollenen Probe wurde nach definierten Zeitabständen aufgezeichnet, wobei anfangs Zeitabstände von 5 Minuten gewählt wurden und die letzte Messung nach 24 Stunden erfolgte.

Die volumetrische Bestimmung erfolgte mithilfe des Digital-Mikroskops Jenaval/Jenavert der Firma JENA. Dazu wurden Zylinder mit einem Durchmesser von 3 mm aus 2 mm breiten Prüfkörpern ausgestanzt, wobei die Probenhöhe explizit für jede Probe nachgemessen wurde. Der Probekörper wurde in einer Glasschale mit Deckel platziert, mit Toluol versetzt und unter dem Auflichtmikroskop fokussiert. Mithilfe der Software des Mikroskops wurden im Abstand von 3 Minuten digitale Bilder vom Probekörper aufgezeichnet und abgespeichert. Das erste Bild wurde unmittelbar nach Zugabe des Toluols aufgenommen, während das letzte nach 24 Stunden gemacht wurde. Der optisch ermittelte Durchmesser eines jeden abgebildeten Probekörpers diente zur Berechnung Volumens und anschließend des Terms $\frac{M_t}{M_\infty}$.

5.2.6 Härte

Der Härte-Test liefert ein Maß für die Steifigkeit eines Elastomers. Die Härte hängt bei Elastomeren im Allgemeinen von der Polymerstruktur, dem Vernetzungsgrad, sowie von der Art und Menge des Füllstoffs in der Probe ab. Es wurde ein digitaler Härte-Tester der Firma Zwick/Roell verwendet und die Shore A Härte bestimmt. 6 mm dicke Zylinder dienten als Probekörper. Es wurde eine fünffach-Bestimmung durchgeführt.

5.2.7 Rückprallelastizität

Die Messung der Rückprallelastizität dient zur Beurteilung der Elastizität bei Stoßbeanspruchung. Es wurde ein digitaler Tester der Firma Zwick verwendet und die Messung in Anlehnung an die Norm DIN 53512 durchgeführt. Pro Messwert wurden zwei 6 mm dicke zylindrische Körper übereinandergelegt und die Messung ausgelöst. Die

Messung erfolgte an fünf unterschiedlichen Stellen, wobei anschließend der Mittelwert notiert wurde.

5.2.8 Dichte

Die Bestimmung der Dichte erfolgte nach dem Auftriebsverfahren gemäß DIN EN ISO 1183 -1 Verfahren A. Dazu wurde zunächst die Dichte der Prüfflüssigkeit (hier: Isopropanol) mithilfe eines Pyknometers bestimmt. Dieser besitzt ein definiertes Volumen (hier: $V = 10.165 \text{ mL}$). Die Masse ohne ($m_{P_{voll}}$) und mit Isopropanol ($m_{P_{leer}}$) diente zur Berechnung der exakten Dichte der Prüfflüssigkeit (ρ_{iso}) bei tatsächlicher Messtemperatur gemäß Gleichung (14).

$$\rho_{iso} = \frac{m_{P_{voll}} - m_{P_{leer}}}{V} \quad (14)$$

Unter Anwendung des Prinzip nach Archimedes wurde die Dichte der Probekörper berechnet. Aus dem Zusammenhang der Masse an der Luft (m_{Probe}) und anschließend in der Prüfflüssigkeit ($m_{Probe \text{ in } Iso}$) kann bei bekannter ρ_{iso} die Probendichte (ρ_{Probe}) anhand von Gleichung (15) bestimmt werden.

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{Probe}}{m_{Probe} - m_{Probe \text{ in } Iso}} \rho_{iso} \quad (15)$$

5.2.9 Zug-Dehnungsprüfung

Zur Beurteilung der Steifigkeit, Reißfestigkeit und Reißdehnung wurden Zug-Dehnungsversuche in Anlehnung an die Norm ISO 37 an einer Universal-Prüfmaschine des Typs 066975 (Zwick 1445) durchgeführt. Definiert ausgestanzte Prüfkörper (S2-Zugstäbe) wurden bei konstanter Dehngeschwindigkeit (Traversengeschwindigkeit 200 mm/min) bis zum Riss gedehnt und die dafür nötige Kraft und Längenänderung mithilfe von optischen Aufnehmern aufgezeichnet. Die Berechnung charakteristischer Werte erfolgte durch interne Software. Alle Proben wurden vor Beginn der Messung mit einer Vorkraft von 1 N belastet, um eine gestreckte Probe zu garantieren.

6 Auswertung und Diskussion

6.1 Charakterisierung der Polysaccharide

6.1.1 Eigenschaften und Struktur der Nanocellulose (NFC, NCC)

6.1.1.1 Kristallinität

Natürlich vorkommende Cellulose weist zumindest teilweise eine kristalline Struktur auf. Der Kristallinitätsindex (CrI) ist dabei von der ursprünglichen Rohstoff-Quelle abhängig und entsprechend unterschiedlich. Hinzu kommt, dass die entsprechenden Kristallite sehr kleine Abmessungen (Durchmesser < 10 nm) aufweisen und teilweise unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen. Eine Arbeitsgruppe untersuchte die Kristallinität von NCC und berechnete den CrI mithilfe zweier Methoden, wobei Werte von 90 ± 1 % und 77 ± 3 % erhalten wurden.^[153,92]

Exemplarisch ist das Messergebnis für gefriergetrocknete NFC II der XRD-Analyse in Abbildung 23 dargestellt. Die gezeigte Messung weist einen sehr ausgeprägten amorphen Teil auf, der durch die fallende Basislinie repräsentiert wird.

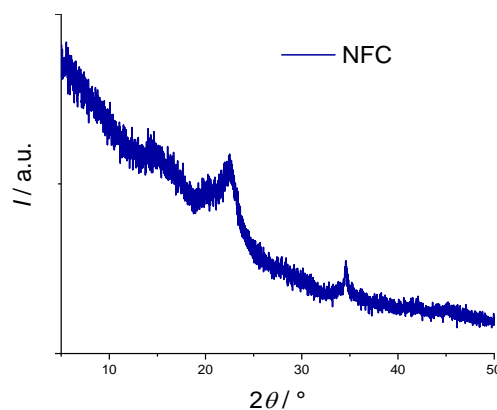


Abbildung 23: Röntgenpulverdiffraktogramm von getrockneter NFC.

6.1.1.2 Thermisches Verhalten

Im Hinblick auf die Verwendung der Nanocellulose als Füllstoff in Elastomer-Produkten, gehört das Verhalten bei variierender Temperatur mit zu den wichtigsten Eigenschaften. Einige Verarbeitungsschritte der Elastomer Herstellung fordern hohe Temperaturen und setzen eine gewisse mechanische und thermische Stabilität der Komponenten voraus. In

Abbildung 24 ist die thermische Zersetzung unterschiedlicher Nanocellulosen, die mithilfe der TGA aufgezeichnet wurde, gezeigt.

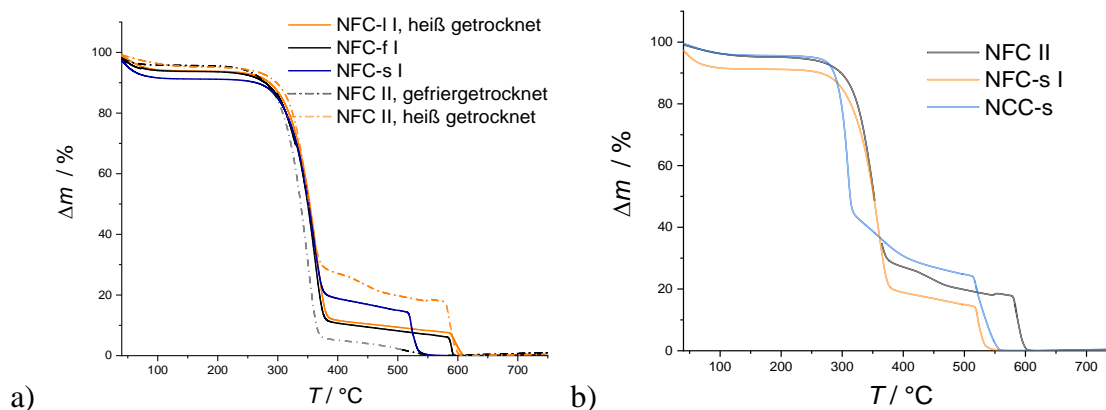


Abbildung 24: Thermische Zersetzung von ausgewählten Nanocellulose-Typen; a) Vergleich unterschiedlich getrockneter NFC; b) Vergleich von NCC-s, NFC-s I und NFC II.

Werden zunächst die nanofibrillierten Cellulosen verglichen (Abbildung 24a)), so lässt sich eine Zersetzungstemperatur (T_{Zmax}) von rund 345 °C bei allen Proben feststellen. Geringe Schwankungen sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Auch der Verlauf der thermischen Zersetzung weist einen ähnlichen Verlauf auf. Bis etwa 140 °C werden die adsorbierten Wassermoleküle und sonstige an der Oberfläche haftenden, leicht flüchtigen Substanzen evaporiert. Oberhalb von 220 °C beginnt die thermische Zersetzung des Polysaccharids.

Tabelle 1: Übersicht der Zusammensetzung und Zersetzungstemperaturen (T_{Zmax}) der verschiedenen Nanocellulosen.

Probe	Leicht flüchtige Bestandteile / Gew. %	Anorganische Bestandteile / Gew. %	$T_{Zmax} / ^\circ\text{C}$
NFC-I I, (heiß getrocknet)	6	<1	345
NFC-s I	8	<1	345
NFC-f I	6	<1	345
NFC II (heiß getrocknet)	4	<1	345
NFC II (gefriergetrocknet)	4	<1	340
NCC-s	4	<1	305

Die dabei entstehenden gasförmigen Produkte sind bekannt und beinhalten hauptsächlich Furane, Alkohole, Carbonyl-Verbindungen sowie Fettsäuren.^[154] Mit steigender

Temperatur nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit der thermischen Zersetzungsreaktionen zu, wobei die meisten nicht-oxidativen Reaktionen unter 400 °C beendet sind. Ab 550 °C wurde in dieser Messmethode das Spülgas Stickstoff durch Luft ersetzt, wobei sich der Masseverlust am Umschaltzeitpunkt apparaturbedingt leicht unterscheidet. Der erneute starke Massenverlust ist auf die Reaktion von nicht-flüchtigen Restbestandteilen der verbliebenen Substanz mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und Wasser zu erklären. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen zügig, sodass oberhalb von 600 °C kein organisches Material zurückbleibt. Die verbliebene Masse nach 800 °C enthält Salzreste oder andere anorganische Verunreinigungen.

6.1.1.3 Agglomerations- und Aggregationsverhalten

Die Größe einzelner Cellulose-Partikel ist mithilfe der gängigen analytischen Methoden nur schwer zu quantifizieren. Zum einen spielt die hohe Anisotropie eine Rolle, weil sich viele der gängigen Methoden zur Bestimmung der Partikelgröße auf mathematische Modelle beziehen, welche von sphärischen Teilchen ausgehen. Beispielsweise wird die Methode DLS standardmäßig zur Bestimmung der Partikelgröße kolloidal verteilter Feststoffteilchen eingesetzt. Abgesehen von den verwendeten Berechnungsmodellen, setzt die Messung eine stabile Suspension voraus. Aufgrund nicht sinnvoller Ergebnisse aus einem der oben genannten Gründe wird auf die Darstellung der Messung verzichtet.

Stattdessen zeigt Abbildung 25 TEM-Aufnahmen beider NFC-Typen. Abbildung 25a) stellt die direkt auf dem Probenträger getrockneten NFC II Partikel einer hochverdünnten Suspension dar. Einige wenige, offensichtlich einzeln vorliegende NFC II Fasern sind hierbei zu erkennen. Zur Quantifizierung der Länge und Breite wurden jeweils drei unterschiedliche TEM-Aufnahmen mit jeweils optimalen Auflösungen verwendet. Die Länge der NFC II befindet sich im Bereich zwischen 300 nm und 2000 nm, durchschnittlich 1400 nm (50 Werte). Die Breite der NFC II Fasern liegt zwischen 6 nm und 70 nm, im Durchschnitt bei 22 nm (80 Werte).

Die meisten der Fasern liegen aggregiert vor. Diese Aggregate haben ebenfalls keine sphärische Form. Die einzelnen Teilchen liegen als ineinander geflochtene und dementsprechend größer erscheinende, aber weiterhin faserförmige Gebilde vor. Diese wiederum bilden noch größere Fasern, sodass keine einzelnen Fasern mehr zu erkennen sind und nur noch ein Geflecht bzw. Netz vorliegt. Bei dieser Abbildung handelt es sich um die nicht zuvor getrockneten NFC II.

Abbildung 25b) zeigt zum Vergleich die auf die gleiche Art präparierten NFC-I I.

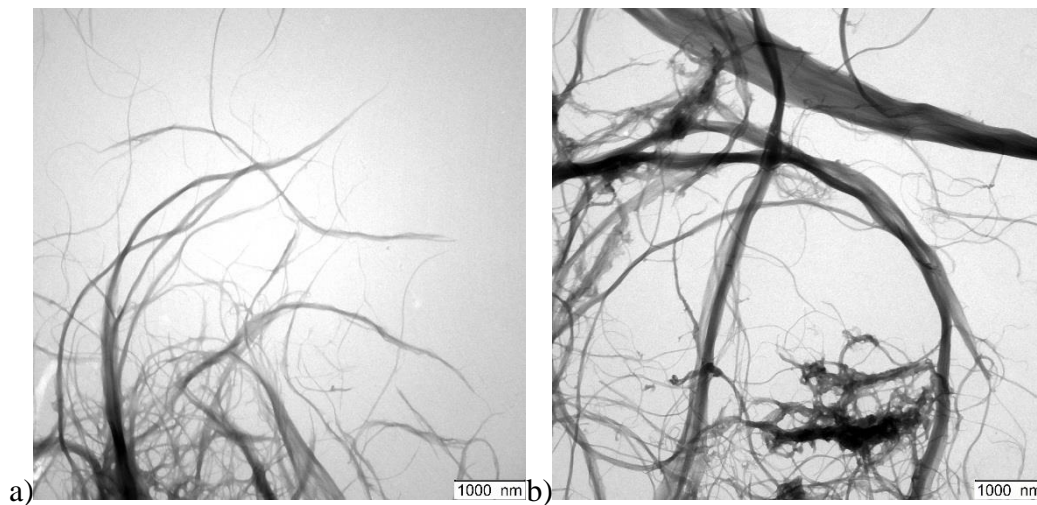


Abbildung 25: TEM-Aufnahmen einer hochverdünnten a) NFC II und b) NFC-I I Suspension, die direkt auf dem Probenträger getrocknet wurden.

Die Quantifizierung der Abmessungen der NFC-I I erfolgte auf die gleiche Art und Weise wie die der NFC II. Dazu wurden jeweils drei TEM-Aufnahmen mit optimaler Darstellung der Länge bzw. Breite der Fasern verwendet. Es ergab sich eine durchschnittliche Faserlänge von 1034 nm (60 Werte) im Bereich von 250 nm bis 2500 nm und ein durchschnittlicher Faserdurchmesser von 48 nm (90 Werte), wobei dieser zwischen 10 nm und 450 nm betrug.

Verglichen mit dem Volumen einer NFC II Faser von $500\,000\text{ nm}^3$ ergibt sich mit $1\,800\,000\text{ nm}^3$ ein deutlich höherer Wert für die NFC-I I. Davon lässt sich ein geringeres Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis ableiten, was auch in einer potentiell kleineren möglichen Kontaktfläche zur Polymermatrix resultiert. Unabhängig von den höheren durchschnittlichen Werten lässt sich eine höhere Streuung der absoluten Werte, insbesondere des Durchmessers, für NFC-I I feststellen. Der optische Vergleich zeigt außerdem deutlich mehr größere, aggregierte Fibrillen, die unförmig ineinander geflochten vorliegen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Qualität hinsichtlich der Faser- und Aggregatgröße des Produktes NFC II über der der NFC-I I angesiedelt ist.

Zur Beurteilung der bereits getrocknet erworbenen NFC-s I und NFC-f I wurden die Feststoffe erneut in Wasser suspendiert. Diese Suspensionen wurden analog zu den oben gezeigten Proben präpariert und in Abbildung 26 gegenübergestellt.

Bekanntlich liegen Nanocellulosen suspendiert als dreidimensional strukturiertes Netzwerk vor, woraufhin sich typischerweise ab einer bestimmten Konzentration die Viskosität des wässrigen Mediums stark erhöht (Gelbildung). Aufgrund der abgebildeten faserigen Netze in Kombination mit der bekannten Gelbildung, ist auch in getrocknetem Zustand von einem dreidimensionalen Netzwerk auszugehen. Offensichtlich liegen bei den abgebildeten Strukturen keine Nanopartikel/Nanofasern mehr vor. Auf die Darstellung der resuspendierten NFC-f I wurde aufgrund der Ähnlichkeit der Bilder und keiner neuen Erkenntnisse verzichtet.

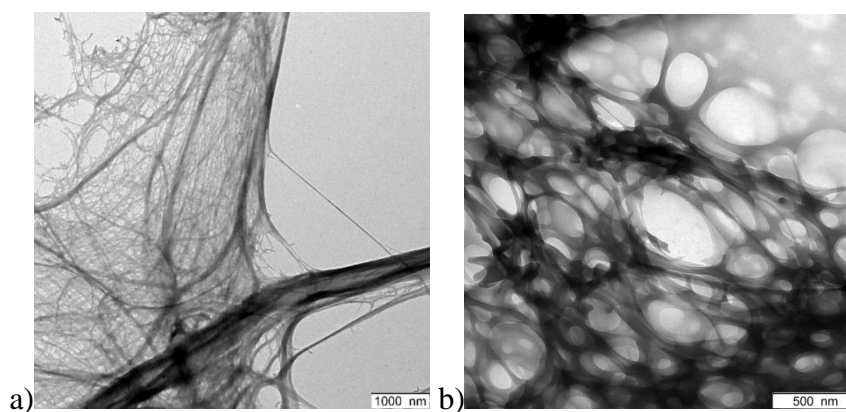


Abbildung 26: TEM-Aufnahme a) einer hochverdünnten Suspension aus in Wasser resuspendierten NFC-s I, b) NCC-s I resuspendiert in Wasser, getrocknet auf dem Träger.

Die bisher noch nicht diskutierten NCC-s, die für diese Arbeit nur in einer Variante betrachtet wurde, ist in Abbildung 26b) und Abbildung 27 gezeigt. In Abbildung 27a) sind die Partikel in der ursprünglich gelieferten Struktur dargestellt. Die sprühgetrocknete Nanocellulose liegt in Form von sphärisch-erscheinenden Agglomeraten vor, die auch bei näherer Betrachtung eine glatte Oberfläche aufweisen. Diese haben einen mittleren Durchmesser von etwa 4-6 μm . Abbildung 27b) zeigt dieselben Partikel, nachdem sie in einer wässrigen Umgebung und mithilfe von Ultraschall resuspendiert wurden.

Hier ist analog zur Abbildung 26 ein größeres drei-dimensionales Netzwerk von faserförmigen Teilchen sichtbar. Allerdings gibt es auch hier keinen Hinweis darauf, dass einzeln vorliegende NCC-Fäden existieren. Die TEM-Aufnahmen führten zu keiner weiteren Erkenntnis und wurden hier nicht dargestellt.

Abbildung 28a) zeigt die REM-Aufnahme der NFC-s Teilchen in ihrer sprühgetrockneten Form. Analog zu den NCC-s sind hier prozess-bedingt sphärische Agglomerate zu erkennen, die im Gegensatz zu den zuvor Gezeigten einen höheren mittleren Durchmesser

und gleichzeitig eine breitere Streuung aufweisen. Die Oberfläche ist bei näherer Betrachtung keinesfalls homogen, sondern es sind längliche Strukturen erkennbar (Abbildung 28b)).

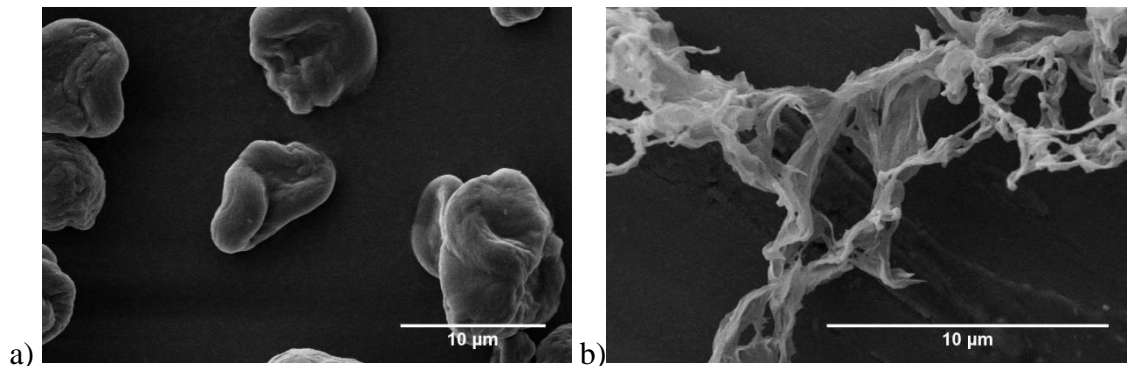


Abbildung 27: REM-Aufnahmen von NCC-s in a) gelieferter, trockener Form und b) resuspendierter und direkt auf dem Träger getrockneter Form.

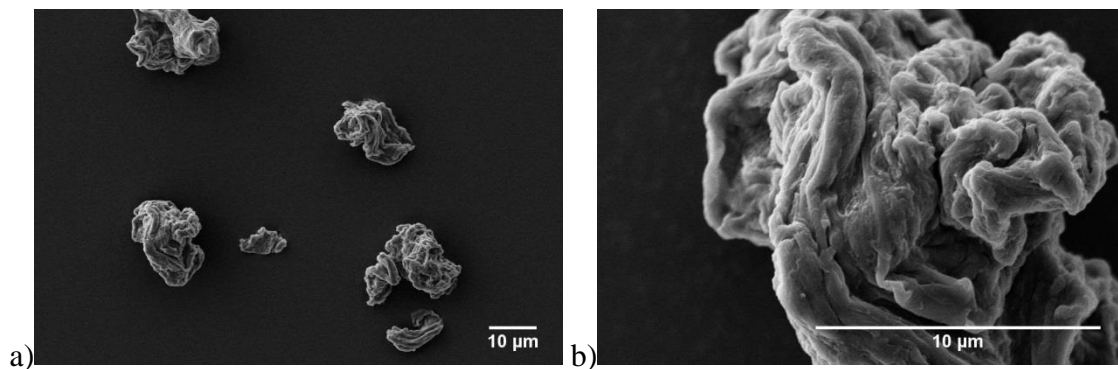


Abbildung 28: REM-Aufnahme der gelieferten NFC-s I Partikel; a) in einer 2500-fachen b) in einer 15000-fachen Vergrößerung.

Die als Suspension gelieferte, nicht zuvor getrocknete NFC-I I wurde im Labormaßstab überkritisch getrocknet und für das REM präpariert (Abbildung 29b). Dem gegenübergestellt wurde die vom Hersteller gefriergetrocknete NFC-f I des gleichen Typs nanofibrillierter Cellulose.

Die Gefriertrocknung als Methode liefert zwar teilweise einzelne sehr dünne Fasern (<30 nm Durchmesser) in fester Form allerdings liegt das meiste erkennbare Material in Form von Agglomeraten vor. Die Oberfläche der Agglomerate lässt die Vermutung zu, dass es sich hier nicht mehr um Nanopartikel bzw. Nanofasern handelt, sondern größtenteils um (optisch ausgewertet) zweidimensional aggregierte Strukturen.

Als aufwändigste Methode zur schonenden Trocknung von Nanostrukturen wurde die überkritische Trocknung eingesetzt. Die REM-Aufnahme zeigt hierbei, dass neben

größeren, aggregierten Fasern auch sehr dünne existieren. Auch wurde im untersuchten Teil kein Agglomerat gefunden, das einen ungefähren Faserdurchmesser von über einen Millimeter aufweisen. An dieser Stelle wird angenommen, dass die Nanostruktur, zumindest größtenteils, erhalten blieb.

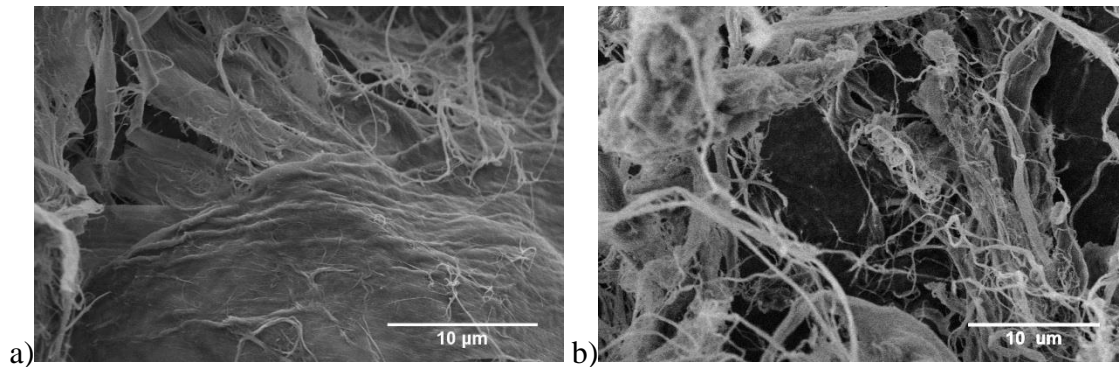


Abbildung 29: REM-Aufnahmen von a) gefriergetrockneter und b) im Labormaßstab überkritisch getrockneter NFC-I I.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass einzelne Fasern nur in den nicht-getrockneten Proben sichtbar sind und eine Trocknung jedweder Art aufgrund des enorm hohen Aspekt-Verhältnisses eine Agglomeration der Partikel zur Folge hat. Der einzige Weg einzelne Nanofasern separat vorliegend zu erhalten, ist die Verwendung sehr stark verdünnter Suspensionen.

6.1.1.4 Oberflächencharakterisierung

Zur Bewertung der Aktivität von Partikeln wird üblicherweise die Größe der spezifischen Oberfläche (a_s) herangezogen. Diese kann beispielsweise aus der Adsorption reiner Gase ermittelt werden. Abbildung 30 zeigt die mit Stickstoff gemessenen Adsorptionsisothermen ausgewählter Materialien.

Dazu sind in a) unterschiedlich getrocknete NFC I Typen gegenübergestellt und in b) die überkritisch getrockneten NFC-I I und NFC II verglichen zum Ruß N550 gezeigt. Die Betrachtung der normierten Adsorptions-Isothermen liefert keinen direkten Aufschluss über die Größe der Oberfläche. Je mehr Teilchen bei geringem Druck adsorbiert werden, desto besser ist die Wechselwirkung des Gases mit der Oberfläche. Daraus würde beispielsweise resultieren, dass die Oberfläche des gezeigten Rußes besser mit Stickstoff wechselwirkt, als die der verglichenen NFC.

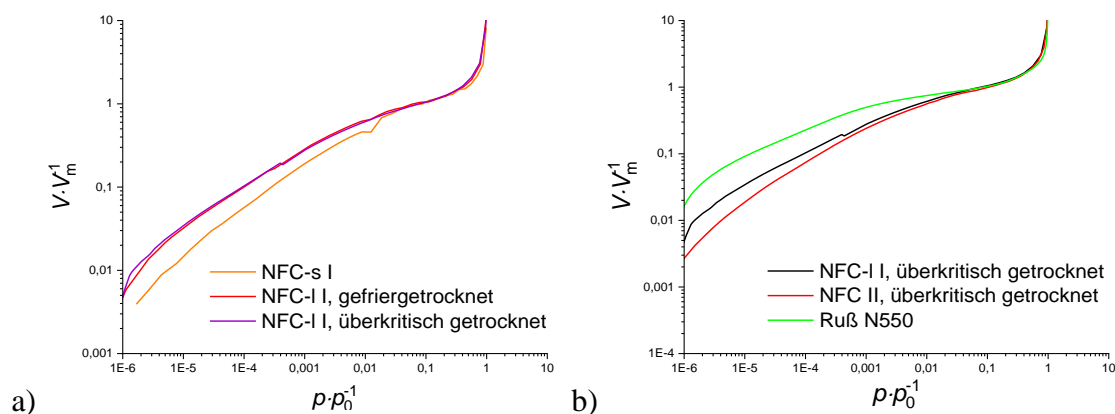


Abbildung 30: Adsorptionsisothermen a) von verschieden getrockneten NFC I und b) Vergleich überkritisch getrockneter NFC-I I und NFC II mit dem Ruß N550.

Zur konkreten Untersuchung, wurden aus den Isothermen Energieverteilungsfunktionen berechnet (siehe Abschnitt 5.1.2), wie in Abbildung 31 dargestellt. Abhängig von dem Gas, das zur Messung verwendet wurde, unterscheiden sich auch die mittleren Adsorptionsenergien ($\langle W_{ad} \rangle$). In Abbildung 31a) werden diese für NFC II im Vergleich zu N550 (Stickstoff) gezeigt.

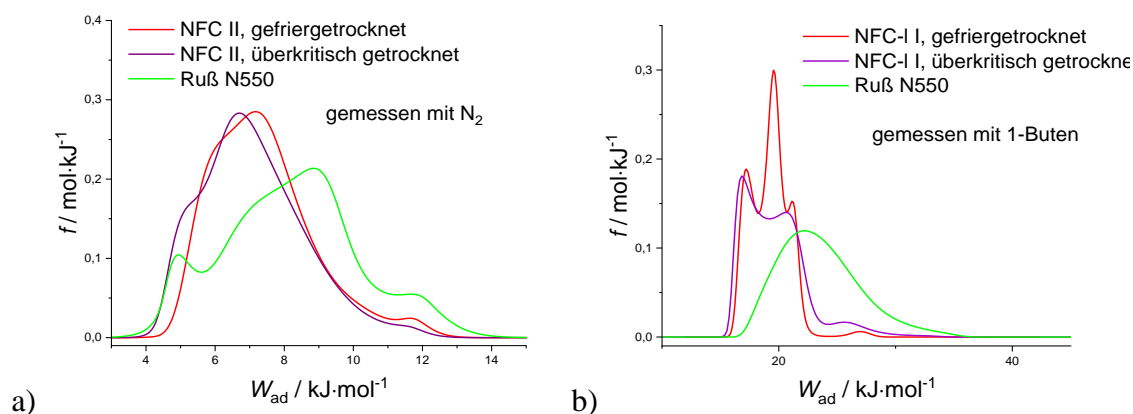


Abbildung 31: Energieverteilungsfunktionen für unterschiedlich getrocknete NFC II im Vergleich zu Ruß N550; a) gemessen mit Stickstoff und b) gemessen mit 1-Buten.

Während sich die Energieverteilungsfunktionen der NFC II untereinander nur unwesentlich unterscheiden, weicht die Form der Energieverteilung des N550 stark davon ab. Diese Funktion weist mehrere Maxima auf und ist im Durchschnitt zu höheren Werten verschoben. Die Inhomogenitäten der Funktion werden in der Literatur durch unterschiedliche Bindungszentren des Rußes erklärt. ^[58,155] Demnach sind diese aus graphitischen Flächen, amorphem Kohlenstoff, kristalliner Eckpunkte sowie schlitzförmigen Hohlräumen aufgebaut. Abhängig von der Adsorptionsstelle ergeben sich Bereiche mit unterschiedlichen hohen Wechselwirkungsenergien mit Stickstoff. Übertragen auf die NFC II kann angenommen werden, dass die Trocknungsmethoden

keinen Einfluss auf die Verteilung energetischer Zentren der NFC Oberfläche haben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Oberfläche bedingt durch den Durchmesser der Gasmoleküle im Bereich $< 1\text{nm}$ charakterisiert wird. Auf dieser Skala ist Aggregation nicht sichtbar, und die Energieverteilungsfunktionen sind ähnlich. Entsprechend zum Verlauf der Ruß Energieverteilungsfunktion weisen die Energieverteilungsfunktionen der NFC II, auch wenn nicht sehr stark ausgeprägt, Inhomogenitäten auf. In diesem Fall liegt es nahe, diese auf die Anisotropie des Materials zurückzuführen.

Die Ruß-Energieverteilungsfunktion, die auf Grundlage der Messung mit dem größeren Molekül 1-Buten berechnet wurde, weist deutliche Unterschiede zu der vorhin diskutierten auf. Aufgrund des höher energetischen Adsorptivs (Doppelbindungen) ist anzunehmen, dass die Energie aktiver Zentren insgesamt deutlich höher ausfällt. Das im Vergleich zu Stickstoff größere Molekül dürfte jedoch wegen sterischer Hinderung nicht an alle potentiellen Zentren adsorbieren können. Das kann auch als Erklärung für das Verschwinden der Inhomogenitäten der Rußverteilungsfunktion herangezogen werden. Im Gegensatz dazu weist die Verteilungsfunktion der NFC II weiterhin Inhomogenitäten auf. Das könnte wieder auf die nicht sphärischen Agglomerate zurückzuführen sein. Dadurch, dass beide Moleküle ähnliche Inhomogenitäten aufweisen, kann angenommen werden, dass die Menge an nur für das Stickstoff-Molekül zugänglichen Mikroporen verschwindend gering ist gegenüber den verbleibenden Zentren. Übertragen auf die Wechselwirkung mit sehr großen Polymerketten, so ist der Überfluss an für größere Moleküle zugänglichen aktiven Zentren im Vergleich zu Mikroporen durchaus als eine positive Eigenschaft zu betrachten.

Eine Übersicht über die aus den Messungen resultierenden spezifischen Oberflächen und Adsorptionsenergien für beide Gase ist in Tabelle 2 gegeben. Die Adsorptionsenergien des N550 im Falle beider Gase liegen deutlich über denen der Nanocellulosen, dahingegen ist die spezifische Oberfläche des N550 geringer.

Die spezifischen Oberflächen der sprühgetrockneten NFC-s I und NCC-s I sind kaum messbar und entsprechend klein. Wie in Absatz 6.1.1.3 schon vermutet, ist bei einer Partikelgröße gemäß REM von $4\text{-}6\ \mu\text{m}$ nicht mehr von einem Nanomaterial oder nanostrukturierten Material auszugehen. Die Oberfläche der industriell gefriergetrockneten NFC-f I ist nur minimal größer und liegt überraschenderweise im Bereich der nicht-schonend, sondern konventionell getrockneten NFC-I I. Eine Erklärung hierfür könnte sein,

dass alle Werte unterhalb der Auflösungsgrenze der Messmethode liegen deswegen eine hohe Streuung verursachen, wodurch die absoluten Werte alle als ähnlich klein zu betrachten sind.

Tabelle 2: Übersicht der berechneten spezifischen Oberflächen (a_s) und mittlere Adsorptionsenergien ($\langle W_{ad} \rangle$) gemessen mit Stickstoff und 1-Buten.

Probe	Gemessen mit N2		Gemessen mit 1-Buten	
	$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\langle W_{ad} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\langle W_{ad} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
NCC-s I	0.5	7.2	-	-
NFC-s I	0.7	6.9	-	-
NFC-f I	8.6	7.3	-	-
NFC-I I, heiß getrocknet	10.1	7.0	-	-
NFC-I I, gefriergetrocknet	27.9	7.5	24.2	19.3
NFC-I I, überkritisch getrocknet	158	7.4	97.0	19.7
NFC II, gefriergetrocknet	44.5	7.4	-	-
NFC II, verdünnt und gefriergetrocknet	46.4	7.4	-	-
NFC II, überkritisch getrocknet	186	7.1	-	-
N550	39.6	8.2	27.8	23.5

Die Gefriertrocknung, ausgeführt im Labormaßstab, führt zwar zu einer höheren spezifischen Oberfläche, verglichen dazu deutet die spezifische Oberfläche der überkritisch getrockneten Partikel jedoch eher auf die Erhaltung der nanoskopischen Eigenschaften hin. Eine andere Arbeitsgruppe^[156] führte Studien zur Berechnung der spezifischen Oberflächen verschiedener Nanocellulosen durch. Dabei wurden Werte zwischen 400 und 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für NCC-Whisker mit einer durchschnittlichen Länge von 500 nm und durchschnittlichen Breite von ca. 5 nm gefunden. Wird die Oberfläche der überkritisch getrockneten NFC II

mit diesem Wert verglichen, so wird deutlich, dass auch bei dieser Methode eine Aggregation nicht vermeidbar ist.

Der anhand der TEM-Aufnahmen in Abschnitt 6.1.1.3 angedeutete Qualitätsunterschied der NFC wird an dieser Stelle besonders deutlich. Sowohl die überkritisch getrockneten NFC II als auch die gefriergetrockneten NFC II weisen eine deutlich höhere spezifische Oberfläche auf als die entsprechenden NFC-I I.

6.1.1.5 IR-Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren der sprühgetrockneten NCC-s und NFC-s und der konventionell getrockneten NFC-I I und NFC II Suspensionen sind in Abbildung 32 gegenübergestellt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Signal-Intensitäten der Messmethode nicht quantitativ sind und deshalb für die Auswertung nur relativ zueinander betrachtet werden sollen. Die aus dem Spektrum ersichtliche Signale lassen Rückschlüsse auf die Struktur und Zusammensetzung der Cellulose zu.

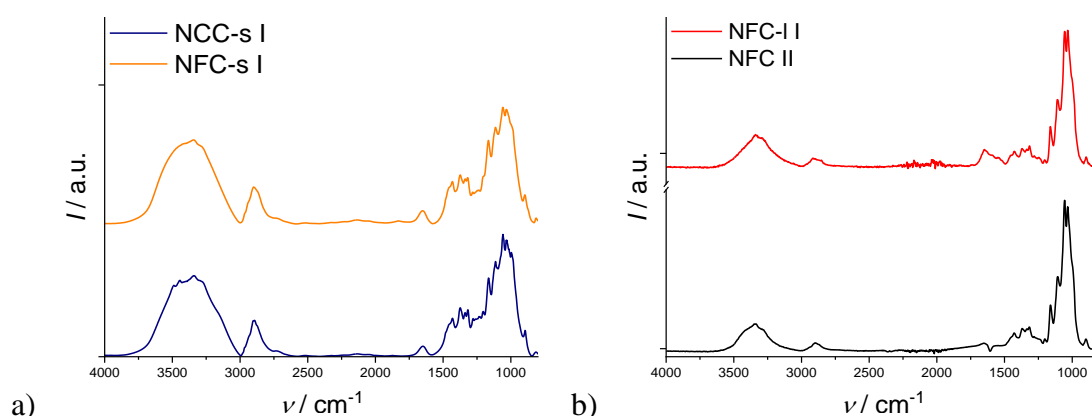


Abbildung 32: FT-IR-Spektren a) der trocken gelieferten NCC-s und NFC-s und b) im Labormaßstab heißgetrockneten NFC-I I und NFC II Suspensionen im Vergleich.

Die Absorptionsbanden können wie folgt zugeordnet werden.^[157] Im Bereich zwischen 3660 cm^{-1} und 2900 cm^{-1} überlagern sich die Steckschwingungen von O-H und C-H Gruppen, wobei hier sowohl die Hydroxyl-Gruppen des Cellulose-Gerüst als auch die des adsorbierten Wassers vertreten sind. Dieses findet sich auch bei 1640 cm^{-1} wieder. Die breite Absorptionsbande bei 2900 cm^{-1} lässt sich den verschiedenen CH-Streckschwingungen zuordnen. Die für die Cellulose charakteristischen Signale befinden sich im Bereich zwischen 1600 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} . Dieser Bereich wird auch als „Skelett-Schwingungen“ oder „Zucker-Schwingungen“ bezeichnet, da hier die Streck- und Biegeschwingungen der $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}$, $-\text{OH}$, C-O und C-O-C liegen, die die Struktur eines

cyclischen Zuckers bestimmen. Schwingungen im Bereich zwischen $1420\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$ können mit der Menge der kristallinen Struktur korreliert werden und Banden bei 900 cm^{-1} mit der Menge amorpher Regionen. ^[158]

Erwartungsgemäß zeigen keine der gezeigten Nanocellulosen Unterschiede in der Lage der Signale, da sie chemisch gesehen identisch sind. Der größte Unterschied zwischen den vier Spektren ist das Intensitäten-Verhältnis der „Zucker“-Schwingungen zu den O-H-Schwingungen.

Die unterschiedliche Struktur, Reaktivität sowie Aktivität der Oberflächen spiegeln sich demnach in der Anzahl vorhandener OH-Gruppen und adsorbierten Wassers wider. In Kombination mit den Ergebnissen der Sorptionsmessungen, kann gezeigt werden, dass eine Trocknung der Nanocellulose und somit eine Entfernung eines großen Teils des umgebenden Wassers zur Bildung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen führt. Das wiederum hat zur Folge, dass die Oberfläche der Fasern schrumpft und inaktiviert wird. Diese Erkenntnis übertragen auf den Einsatz der NFC in der Kautschuktechnologie bestätigt wieder die Schlussfolgerung, dass deren Einarbeitung in wässriger Umgebung erfolgen sollte, um die potentiell sehr große Oberfläche für die Wechselwirkung mit der Polymermatrix ausnutzen zu können.

6.1.2 Eigenschaften und Struktur des 1,3- α -Glucans (Glucan)

6.1.2.1 Morphologie und Partikelgröße

Abbildung 33 zeigt TEM-Aufnahmen des 1,3- α -Glucans (Glucan) a) nachdem es aus Aceton resuspendiert und direkt auf dem Träger getrocknet wurde und b) als auf dem Träger getrocknete wässrige Suspension. In a) sind zwei Strukturen erkennbar. Der eine Teil besteht aus sphärisch erscheinenden Partikeln mit einer durchschnittlichen Größe von 33 nm (1 Bild, 18 Werte) und bei einer Streuung zwischen 15 nm und 65 nm. Aufgrund der Zweidimensionalität der Messmethode ist nicht eindeutig zu erkennen, ob es sich um Plättchen oder Kugeln handelt. Außerdem sind die Partikel von einer zweiten, diffusen Struktur überlagert, die eine eindeutige Identifizierung zusätzlich erschwert. Die zweite Struktur besteht aus länglichen, möglicherweise aggregierten Partikeln. Eine Größenbestimmung ist anhand der Bilder (u.a. Abbildung 33b)) nicht möglich, da der Bildausschnitt nicht repräsentativ ist.

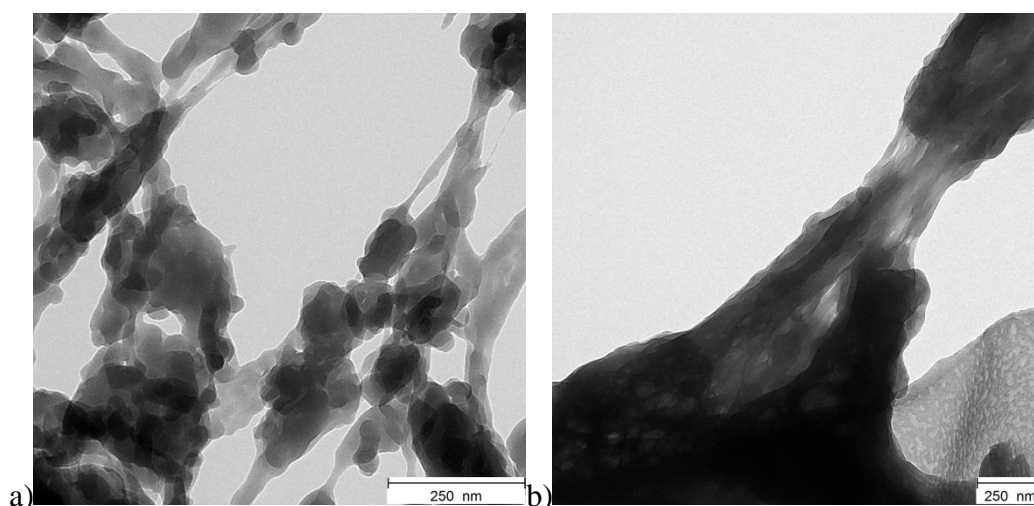


Abbildung 33: TEM-Aufnahmen von a) aus Aceton getrocknetem und b) aus Wasser getrocknetem Glucan.

Abbildung 33b) zeigt nur ein einzelnes großes Agglomerat, das lediglich auf das Vorhandensein von Nanopartikeln hindeutet. Hier finden sich bei genauerem Hinsehen analog zu a) zwei verschiedene Strukturen. Dabei werden kleinere Partikel, deren Form nicht genau zugeordnet werden kann, und längliche Strukturen, die die kleineren Partikel zu umhüllen scheinen, sichtbar.

Die TEM-Aufnahmen machen deutlich, wie klein die Primärpartikel des Glucans sind und wie stark seine Aggregations- oder Agglomerationsneigung ist. Anhand der TEM

Aufnahmen von in Aceton getrockneten verglichen zu den in Wasser getrockneten Glucan Partikeln, kann von einer geringeren Agglomerationsneigung durch vorherigen Lösungsmittelaustausch zu Aceton ausgegangen werden.

Abbildung 34 zeigt drei-dimensionale REM-Aufnahmen von Glucan Proben, die in Aceton getrocknet wurden und die in Wasser mithilfe der Gefriertrocknung getrocknet wurden. Die in Aceton getrockneten Partikel (Abbildung 34a)) weisen deutlich kleinere Agglomerat-Durchmesser auf als die der Gefriergetrockneten (Abbildung 34b)). Dieser Unterschied kann auf die Trocknungsmethode selbst zurückgeführt werden. Die Glucane liegen in der wässrigen Form („wet cake“) als sphärische Teilchen mit Durchmessern im Millimeter Maßstab vor. Durch die Gefriertrocknung wurde diese Struktur weitestgehend erhalten, d.h. sie wurde „eingefroren“. Im Gegensatz dazu, wurden bei der Methode des Lösungsmitteltausches diese wässrigen Körner mehrfach beabsichtigt zerstört, um möglichst viele der Wassermoleküle durch Aceton zu ersetzen.

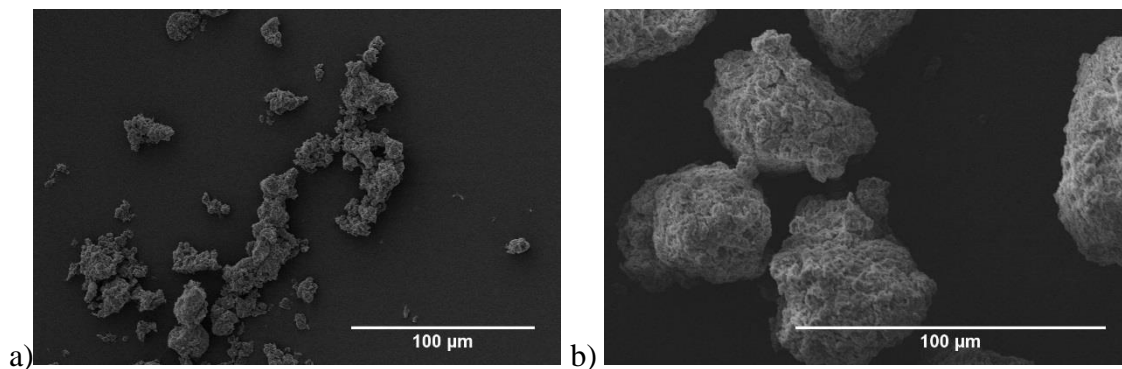


Abbildung 34: REM-Aufnahmen von a) aus Aceton getrocknetem und b) aus Wasser getrocknetem Glucan.

Die genannten Unterschiede sind bei konventioneller Trocknung noch stärker ausgeprägt. Abbildung 35 zeigt REM-Aufnahmen zweier ähnlich großer Agglomerate von in Aceton getrocknetem Glucan (Abbildung 35a)) mit aus wässriger Suspension getrocknetem Glucan (Abbildung 35b)).

Beide Strukturen sind annähernd sphärisch und weisen eine strukturierte Oberfläche auf. Das höher aufgelöste, aus Wasser getrocknete Partikel (Abbildung 35b)) lässt auf die Aggregation von in etwa 300 nm breiten Plättchen schließen. Die Struktur wirkt porös und scheint insgesamt ein geschlossenes System zu bilden. Im Gegensatz dazu, ist das aus Aceton gebildete Glucan-Agglomerat ein scheinbar loses zusammengesetztes Gebilde aus vollkommen unterschiedlich großen sphärischen Aggregaten.

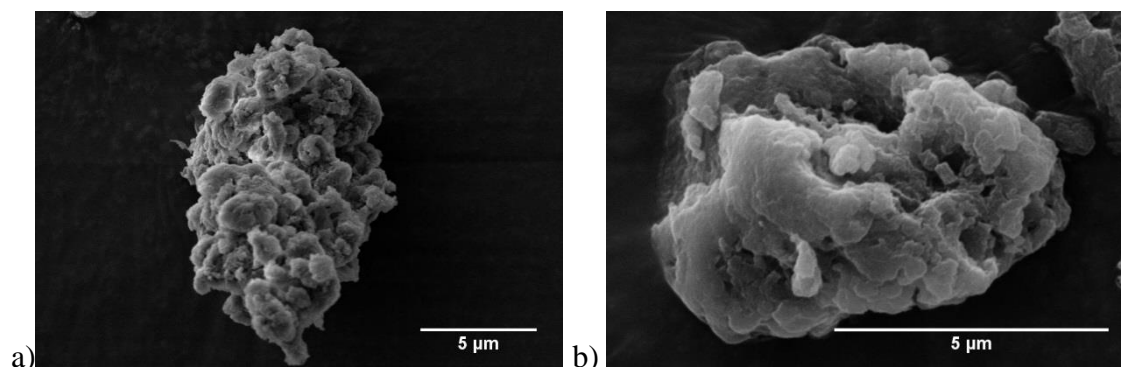


Abbildung 35: REM-Aufnahmen von a) aus Aceton getrocknetem und b) aus Wasser konventionell getrocknetem Glucan, bei hoher Auflösung.

Eine optische Auswertung der Partikelgröße ist aufgrund der vielen Unstimmigkeiten in den gezeigten Bildern nicht vorgenommen worden. Stattdessen wurden die wässrigen Partikel ohne getrocknet worden zu sein in Wasser verdünnt, mit Ultraschall behandelt und anschließend mit der DLS-Methode vermessen. Abbildung 36 zeigt die gemessene Intensität in Relation zur Partikelgröße für das in basischem Wasser dispergierte Glucan.

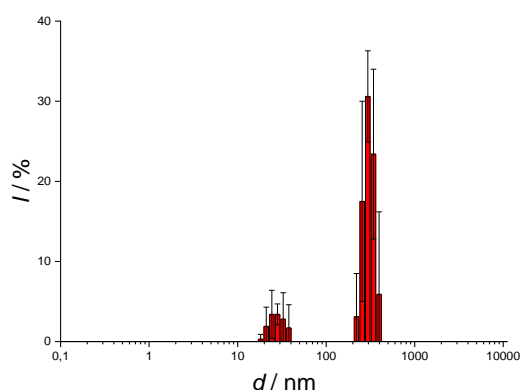


Abbildung 36: Messung der Intensität in Abhängigkeit von der Partikelgröße; Glucan in Wasser bei pH=8.

Ungewöhnlich wirkt zunächst die Aufnahme von zwei Signal-Bereichen, die entweder auf Anisotropie der Partikel oder zwei unterschiedliche Formen hindeuten. Die kleineren Partikel liegen im Bereich von 10 nm bis 30 nm, während die größeren eine Maximal-Intensität im Bereich zwischen 200 nm und 300 nm aufweisen. Werden die vom Hersteller angegebenen Daten mit hinzugenommen (siehe Abschnitt 3.2.3.2), so lassen sich die kleineren Teilchen den Primärpartikeln zuordnen, während die größeren deren Aggregate darstellen. Allerdings darf hier der große Fehler nicht ignoriert werden, der aufgrund der raschen Sedimentation vieler größerer Partikel zustande kam und die Messung entsprechend beeinflusste.

Für die Darstellung in Abbildung 37a) wurde das Glucan mittels Lösungsmitteltausch in Aceton getrocknet und anschließend wieder in Aceton, Ethanol und Wasser eingerührt, im Ultraschallbad für 5 Minuten dispergiert und anschließend mit der DLS vermessen. Die interne Software ist in der Lage mittlere Partikelgrößen anzugeben, die hier gezeigt sind. Zusätzlich wurde den Partikeln etwas Salzsäure bzw. Kalilauge hinzugefügt, um Messwerte bei verschiedenen pH-Werten zu erhalten. Es wird zunächst deutlich, dass die Partikelgrößen bei oben angegebener Vorbehandlung nicht im Nanometer, sondern Mikrometer-Bereich liegen. Das ist auf darauf zurückzuführen, dass hier Agglomerat-Größen vermessen wurden und nicht die Primärpartikel oder Aggregate. Außerdem kann aufgrund der hohen Fehlergrenzen keine signifikante Aussage zum Einfluss der pH-Werte in dieser Messreihe getroffen werden. Relativ zueinander findet sich jedoch deutlich wieder, dass die aus Aceton dispergierten Partikel deutlich kleiner sind, als in den anderen beiden Lösungsmitteln. Gleichzeitig sollte angemerkt werden, dass die Messmethode den hydrodynamischen Radius angibt, der wahrscheinlich in Wasser höher ausfällt als in Ethanol oder Aceton.

In Abbildung 37b) werden einige von der mittels DLS bestimmten mittleren Partikelgrößen ausgewählter Silica- und Ruß-Proben mit der in Abbildung 36 gemessenen Glucan-Probe verglichen. Dazu wurde jeweils der mittlere Aggregatdurchmesser dargestellt.

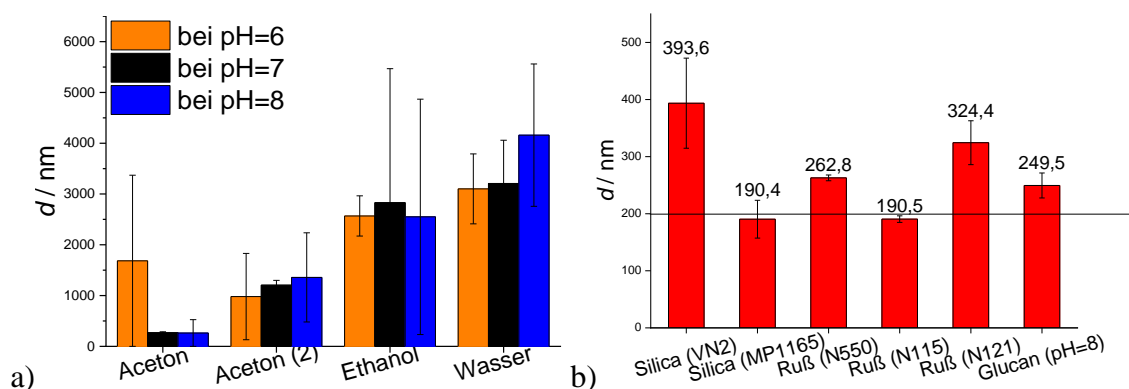


Abbildung 37: Ergebnisse der DLS-Messungen für a) in verschiedenen Medien suspendierte Glucan Proben sowie b) in Wasser suspendierten Standard Silica und Ruß Typen.

Eine stabile Suspension konnte unter Bereitstellung der ansonsten gleichen Bedingungen auch für die gezeigten Silica und Ruß-Partikel nicht vermieden werden, wodurch der Fehlerbereich auch hier entsprechend groß ausfällt. Die zwei angegebenen Silica Typen unterscheiden sich laut Hersteller hauptsächlich in der Primärpartikelgröße, wobei VN2 mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 16.5 nm größer ist als MP1165. Der gleiche

Trend setzt sich wahrscheinlich auch in wässriger Form fort. Die hydrodynamischen Durchmesser der VN2-Aggregate sind doppelt so groß wie die der Silica MP1165. Ähnlich verhält es sich mit den vermessenen Ruß-Typen. Der Ruß N550 hat mit 56 nm größere Primärpartikel als der N115 mit ca. 27 nm großen Primärpartikeln. Der hydrodynamische Durchmesser des N550 ist ebenfalls größer als der der N115 Partikel. Der dritte Ruß N121 unterscheidet sich in der Primärpartikelgröße nicht vom Ruß N115, besitzt aber eine höhere Ölabsorptionszahl (OAN, engl. *oil absorption number*), woraus eine geringere Polarität der Oberfläche abgeleitet werden kann. Die geringe Polarität führt wiederum zur geringeren Kompatibilität mit dem Lösungsmittel Wasser, wodurch sich die Ruß-Partikel zu größeren Aggregaten zusammenfügen.

Der Wert für den hydrodynamischen Durchmessers des Glucan-Aggregats liegt eher in der Nähe des Rußes N550. Die oberflächlichen Hydroxyl-Gruppen sind im Gegenteil dazu eher für eine Erhöhung der Polarität verantwortlich.

6.1.2.1 Resuspension und Löslichkeit

Die gezeigten Messungen werfen die Frage nach der Resuspension und Löslichkeit der Partikel auf. Da die chemisch verwandte Cellulose in gängigen Lösungsmitteln sowie in gemäßigten basischen und sauren Umgebungen unlöslich ist, wurde das Glucan auf seine Löslichkeit getestet. Dazu wurde es zunächst in basischer Umgebung mithilfe von Ultraschall dispergiert. Abbildung 38 zeigt REM-Aufnahmen der Partikel, die auf diese Weise behandelt wurden.

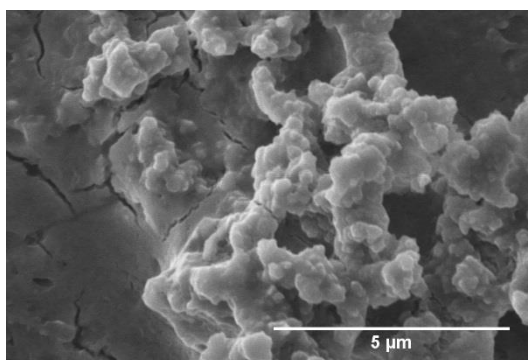


Abbildung 38: REM-Aufnahme einer Glucan Probe, die in basischem Wasser resuspendiert und mit Ultraschall behandelt wurde.

Es sind kleine, annähernd runde Plättchen mit einem ungefähren Durchmesser von 280 nm (auf Grundlage der abgebildeten Darstellung vermessen) aufeinandergestapelt sichtbar. Zudem finden sich homogen wirkende, glatte Schichten, die keine Nano- oder

Mikrostruktur vermuten lassen. Die Größe und das Erscheinungsbild der Nanopartikel sind wahrscheinlich unter Hinzunahme der in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Untersuchungen den aggregierten Primärpartikeln zu bewerten. Gleichzeitig weisen die glatten Schichten darauf hin, dass wohlmöglich ein Teil des Glucans gelöst vorlag und als *Bulk*-Material getrocknet ist.

Als nächstes wurde eine Probe in Aceton überführt, getrocknet und erneut in Aceton suspendiert und getrocknet. Diese wird im folgenden Kapitel als resuspendierte Probe bezeichnet. Abbildung 39 zeigt die TGA-Messkurven einer einmalig in Aceton suspendierten und getrockneten Probe verglichen mit derselben Probe, die erneut suspendiert und getrocknet wurde.

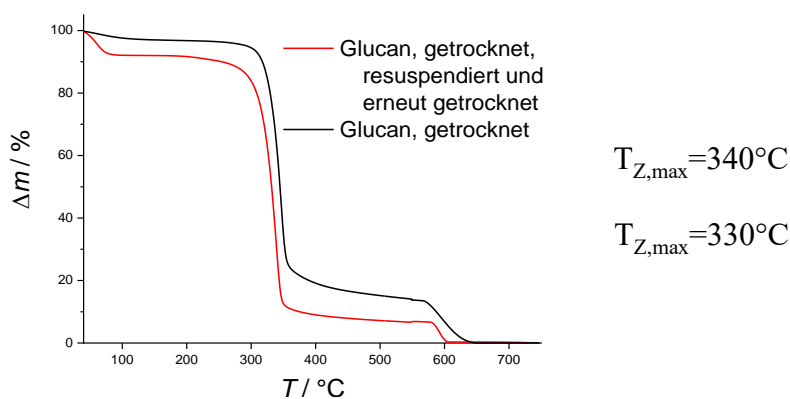


Abbildung 39: TGA-Messkurven von einer getrockneten Glucan Probe im Vergleich zu derselben Probe, die resuspendiert und erneut getrocknet wurde.

Es fällt auf, dass sich bei der resuspendierten Glucan Probe ein höherer Anteil von leicht flüchtigen Bestandteilen bildet, was in dem Fall auf adsorbiertes Wasser oder Aceton zurückzuführen ist. Ebenso verschiebt sich die Zersetzungstemperatur von 340°C auf 330°C . Daraus kann geschlossen werden, dass die durchschnittliche molare Masse der Glucan-Partikel gesunken ist, was wiederum auf eine zwar geringe, aber teilweise existierende Löslichkeit in Aceton zurückgeführt werden kann.

Eine Berechnung der BET-Oberfläche für die diskutierten Partikel ist in Tabelle 3 zusammengefasst. Während die Probe vor der Resuspension in Aceton noch eine Oberfläche von $126\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ besaß, verliert sie 37 % durch erneutes suspendieren.

Da für die Suspension in Aceton keine Ultraschallenergie verwendet wurde und die Trocknung bei 40°C im Vakuum erfolgte, kann an dieser Stelle eine teilweise thermische

Zersetzung höchstwahrscheinlich ausgeschlossen werden. Stattdessen ist eine vom Lösungsmittel hervorgerufene, höhere Aggregation denkbar.

Tabelle 3: Sorptionsmessungen mit Stickstoff an getrocknetem Glucan und anschließend resuspendiertem Glucan; Als Ausgangsmaterial wurde in Aceton getrocknetes Glucan verwendet.

Probe	$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\langle W_{\text{ad}} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Glucan	126	7.4
Glucan, erneut suspendiert und getrocknet	79	7.4

6.1.2.1 Thermisches Verhalten

Die Klärung des thermischen Zerfalls des Glucans ist insbesondere im Hinblick auf die mögliche Verarbeitung mit Kautschuk besonders von Bedeutung. Abbildung 40 stellt den Verlauf der thermischen Zersetzung der NFC II und des Glucans einander gegenüber.

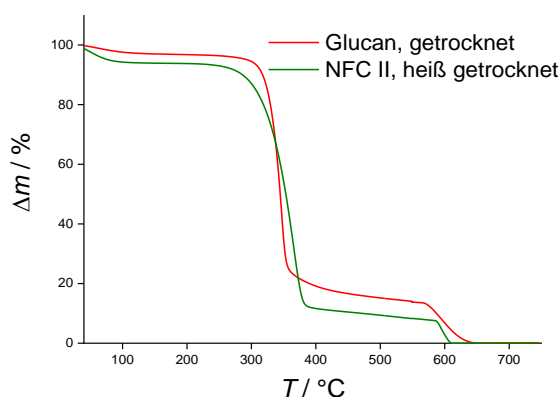


Abbildung 40: Vergleich der TGA-Messkurven von herkömmlich getrocknetem Glucan und NFC II.

Beide Kurven sind sich recht ähnlich. Da sich die Substanzen nur geringfügig in ihrer Struktur unterscheiden, sollten auch die Zersetzungserzeugnisse beider Materialien die gleichen sein.

Um die Zersetzungstemperatur der Polysaccharide besser beurteilen zu können, wurde zusätzlich ein Vergleich zu ausgewählten Kautschuken gezogen und in Tabelle 4 zusammengefasst. Den Werten ist zu entnehmen, dass NFC II und Glucan ähnliche Zersetzungstemperaturen aufweisen wie NR und NBR. Auffällig ist hierbei der hohe Anteil leicht flüchtiger Substanzen beider Polysaccharide im Vergleich zu den Kautschuken.

Tabelle 5 zeigt die aus den TGA-Kurven berechneten Zersetzungsraten für jeweils die gleiche Glucan-Probe bei isothermer Durchführung. Für die Ermittlung der

Zersetzungsraten wurden drei Temperaturen untersucht. Als mittlere Temperatur während eines Mischvorgangs wurden 90 °C angenommen, typische Vulkanisationstemperaturen liegen bei 170 °C und lokale Aufheizvorgänge führen gelegentlich zu Temperaturen von 200 °C.

Tabelle 4: Übersicht der Zusammensetzung und Zersetzungstemperaturen (T_{Zmax}) des Glucans im Vergleich zur Nanocellulose und ausgewählten Polymeren.

Probe	Leicht flüchtige Bestandteile / Gew.%	Anorganische Bestandteile / Gew.%	T_{Zmax} / °C
NFC II (heiß getrocknet)	4	<1	345
NBR	<1	2	465
NR	<3	0	380
Glucan (direkt getrocknet)	7	<1	340

Tabelle 5: Errechnete Zersetzungsraten ($\Delta m \cdot t^{-1}$) für die thermische Zersetzung unter Sauerstoff von in Aceton getrocknetem Glucan für verschiedene Temperaturen.

T / °C	$\Delta m \cdot t^{-1}$ / Gew.%·h⁻¹
90	0.0001
170	0.0204
200	0.2040

Bei 90 °C ist die Zersetzungsrate sehr gering, d.h. es ist davon auszugehen, dass bei dieser Temperatur die thermische Zersetzung zumindest nicht zu gasförmigen Bestandteilen führt. Mit steigender Temperatur steigt erwartungsgemäß auch die Zersetzungsrate. Allerdings weist das Glucan auch bei 200 °C eine Zersetzungsrate von nur 0.2 Gew.% pro Stunde auf. Die Verarbeitung bei bis zu 200 °C sollte daher kurzzeitig kein Problem darstellen.

Abbildung 41 zeigt die entsprechende optische Veränderung der Partikel bei einer zweiwöchigen Lagerung unter Sauerstoffatmosphäre und Temperaturen von 90 °C, 110 °C und 140 °C. Während bei 90 °C keine Veränderung festzustellen ist, so lässt sich bei höheren Temperaturen eine Braunfärbung beobachten. Diese ist auf die Maillard-Reaktion oder das „Karamellisieren“ zurückzuführen.^[159] Bei ersterer reagiert die endständige Carbonylgruppe des Polysaccharids mit einer Aminogruppe (z.B. aus Verunreinigungen),

wobei durch Folgereaktionen verschiedene Zwischenprodukte entstehen, die das Material braun färben. Beim Karamellisieren laufen verschiedene Reaktionen ab, z.B. wird die Kette zerkleinert und kleine Moleküle freigesetzt.



Abbildung 41: Photographische Abbildungen des in Aceton getrockneten Glucans, welches jeweils über 14 Tage bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert wurde.

Gleichzeitig reagieren die Polysaccharid-Ketten miteinander, indem sie kondensieren, cyclisieren oder sich anderweitig umlagern. Sollten diese Reaktionen auch innerhalb der Elastomermatrix stattfinden, so könnte das eine Reduzierung der Hydroxyl-Gruppen und bestenfalls eine geringere Polarität bewirken, was in erhöhter Wechselwirkung zum Kautschuk resultieren würde. Ebenso könnte die Zerkleinerung der Molekülketten zur Reduzierung der Partikelgröße und dadurch zu einer höheren Oberfläche, die mit dem Kautschuk in Wechselwirkung treten kann, führen.

Von den bei verschiedenen Temperaturen gelagerten Glucan Proben wurden IR-Spektren angefertigt und bezüglich der funktionalen Gruppen und Molekülstruktur ausgewertet (siehe Abbildung 42).

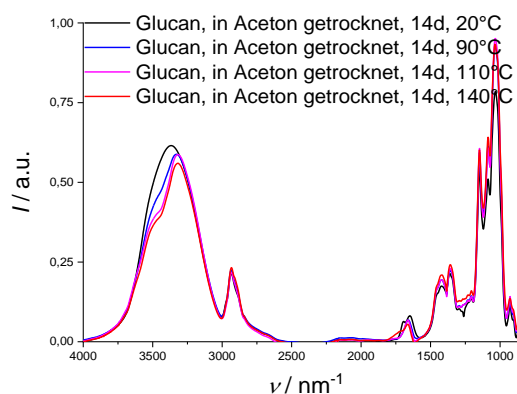


Abbildung 42: IR-Spektren von in Aceton getrocknetem Glucan, welches jeweils über 14 Tage bei unterschiedlichen Temperaturen gelagert wurde.

Die Spektren sind direkt übereinander dargestellt, um deren Ähnlichkeit zu unterstreichen. Es ist daher nicht davon auszugehen, dass zusätzliche Funktionalitäten in wesentlicher Zahl gebildet wurden. Die relative Intensität der OH-Bande um 3600 cm^{-1} weist einen deutlichen Abfall auf, wenn die mit steigender Temperatur behandelten Proben betrachtet werden. Das

ist wahrscheinlich durch die Abspaltung des an der Oberfläche adsorbierten Wassers zu erklären. Dieses dürfte durch Wasserstoffbrückenbindungen in der Struktur inkorporiert vorliegen. Bei höheren Temperaturen ist auch die Diffusion des Wassermoleküle innerhalb der Partikel beschleunigt, wodurch die Effizienz der „Trocknung“ steigt.

Die thermische Behandlung des Glucans führt dem Ergebnis nach zu einer Wasserabspaltung. Dadurch könnte angenommen werden, dass die Struktur, ähnlich wie bei Cellulose Nanofasern, durch Entfernen von Wasser stärker aggregiert und entsprechend „zusammenbricht“. Das würde zu größeren Partikeln führen und gleichzeitig bedeuten, dass auch die spezifische Oberfläche sinkt.

Tabelle 6 zeigt die Ergebnisse der Sorptionsmessungen von in Aceton getrocknetem Glucan. Durch eine 14-tägige Lagerung bei 90 °C büßt das Glucan über 30 % seiner spezifischen Oberfläche ein. Dies lässt sich im Rahmen der oben genannten Vorgänge verstehen.

Tabelle 6: Vergleich der Ergebnisse von Sorptionsmessungen von in Aceton getrocknetem Glucan und derselben Probe nach 14-tägiger Lagerung bei 90 °C. (Messung mit Stickstoff)

Probe	as / m ² ·g ⁻¹	⟨W _{ad} ⟩ / kJ·mol ⁻¹
Glucan	126	7.4
Glucan, gelagert bei 90 °C für 14d	83	7.4

6.1.2.1 Partikeloberfläche

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die Morphologie, Partikelgröße sowie das Aggregationsverhalten der Glucan-Partikel diskutiert. Ebenso wurde festgestellt, dass es zur Aggregation kommt, wenn die Partikel höheren Temperaturen ausgesetzt werden. In Folge dieser Aggregation sinkt die spezifische Oberfläche. Die Existenz isoliert vorliegender Primärpartikel konnte bisher nur vermutet werden, im Wesentlichen deuteten alle Ergebnisse auf 200 nm bis 300 nm große Aggregate hin. Aufgrund der chemischen Ähnlichkeit zur Cellulose kann bezüglich der Oberflächen-Reaktivität dieselbe Analogie erwartet werden. Dazu sind in Abbildung 43 die Energieverteilungskurven des Glucans mit a) Stickstoff sowie mit b) 1-Buten gezeigt.

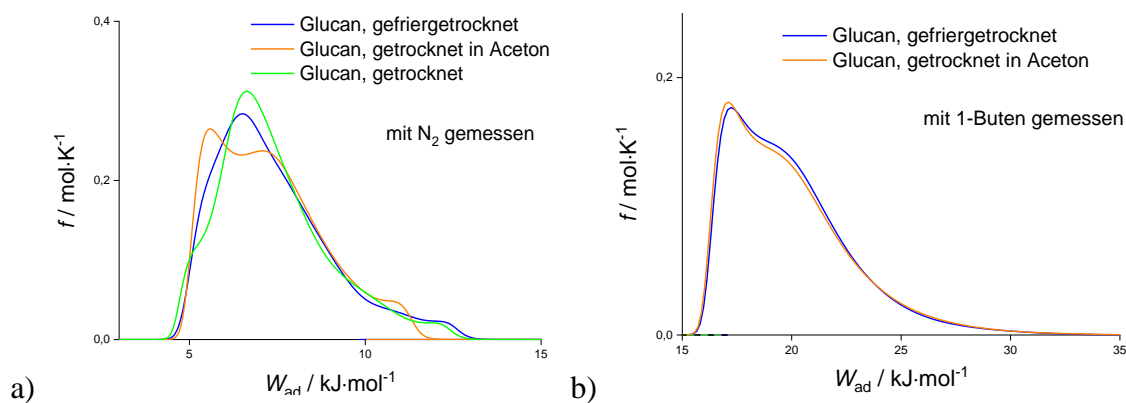


Abbildung 43: Energieverteilungskurven für verschiedene Glucan Proben; a) gemessen mit Stickstoff und b) gemessen mit 1-Buten.

Wird zunächst der Verlauf mit Stickstoff gemessenen der Adsorptionsenergieverteilung betrachtet, so fällt auf, dass die in Aceton getrockneten Partikel drei Maxima aufweisen, während die anderen beiden aus Wasser getrockneten Partikel nur zwei Maxima besitzen. Wird die Messung mit 1-Buten betrachtet, liegen die Adsorptionsenergien der in Wasser und in Aceton getrockneten Partikel übereinander ohne jeden Unterschied.

Die verschiedenen Energieverteilungsfunktionen der in Aceton getrockneten Partikel weisen darauf hin, dass aktive Zentren vorhanden sind, die für das größere 1-Buten nicht zugänglich sind. Derselbe Effekt wurde bei Ruß N550 beobachtet, jedoch nicht bei den NFC.

Eine Übersicht über die gemessenen spezifischen Oberflächen mit Stickstoff und 1-Buten im Zusammenhang mit der mittleren Adsorptionsenergie zeigt Tabelle 7. Für alle dargestellten Substanzen ergeben sich deutlich geringere spezifische Oberflächen gemessen mit 1-Buten als gemessen mit Stickstoff. Das erklärt sich, wie vorhin erläutert, durch die geringere Zugänglichkeit des 1-Butens zu bestimmten Bindungsstellen, wie z.B. Mikroporen. Hinzukommt, dass die mittlere Adsorptionsenergie der mit Stickstoff gemessenen Partikel deutlich kleiner ausfällt, als die, der mit 1-Buten gemessenen. Das wird dadurch erklärt, dass das 1-Buten Molekül aufgrund seiner Größe mehr Kontaktfläche zur Oberfläche bietet.

Die unterschiedlichen Energien lassen sich entsprechend ihrer Kompatibilität zum Adsorptiv einordnen. Demnach ist die mittlere Adsorptionsenergie von 1-Buten auf Ruß (N550) am größten. Der Wert für Silica liegt darunter, während die Werte der Glucane, unabhängig von der Trocknungsart, unter Silica liegen. Entsprechend der Annahme, dass

die Oberflächen-Reaktivität des Glucans analog zur NFC sein würde, entsprechen die bestimmten Bindungsenergien einander.

Tabelle 7: Übersicht der Messwerte aus den Sorptionsmessungen für Glucan Proben und ausgewählte Ruß und Silica.

Probe	Stickstoff		1-Buten	
	$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\langle W_{\text{ad}} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$a_s / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$\langle W_{\text{ad}} \rangle / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Glucan, getrocknet	1	6.8	0.3	18.6
Glucan, gefriergetrocknet	57	7.4	43	19.9
Glucan, resuspendiert in Wasser, dann gefriergetrocknet	59	7.4	-	-
Glucan, getrocknet in Aceton	157	7.3	93	19.9
Glucan, getrocknet in MEK	155	7.4	113	19.6
Glucan, getrocknet in Ethanol	67	7.4	40	19.8
Ruß (N550)	40	8.2	28	23.5
Silica (VN2)	137	7.9	88	22.3

Vergleichbar zu den NFC hängt auch die spezifische Oberfläche des Glucan von der Trocknungsart ab. Beispielsweise besitzt das konventionell, in Wasser getrocknete Glucan eine kaum messbare spezifische Oberfläche, wobei schonende Trocknungsverfahren, wie z.B. die Gefriertrocknung zu erheblich höheren Werten führen. Insbesondere durch den Lösungsmitteltausch von Wasser zu Aceton oder MEK kann eine wesentlich größere spezifische Oberfläche erhalten werden. Offensichtlich werden gebundene Wassermoleküle durch Aceton Moleküle (oder andere Lösungsmittel) ersetzt und verhindern die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Partikeln und somit auch einen Strukturkollaps. Der geringere Wert der spezifischen Oberfläche der in Ethanol getrockneten Partikel ist wahrscheinlich auf einen höheren Restwassergehalt zurückzuführen.

Abbildung 44 zeigt die aufgezeichneten IR-Spektren des Glucans, welcher in verschiedenen Lösungsmitteln getrocknet wurde. Bezüglich der Auswertung der einzelnen Signale wird hier auf die Auswertung der NFC Spektren verwiesen, da sich die Lage der Signale entsprechend der chemischen Ähnlichkeit nicht unterscheidet.

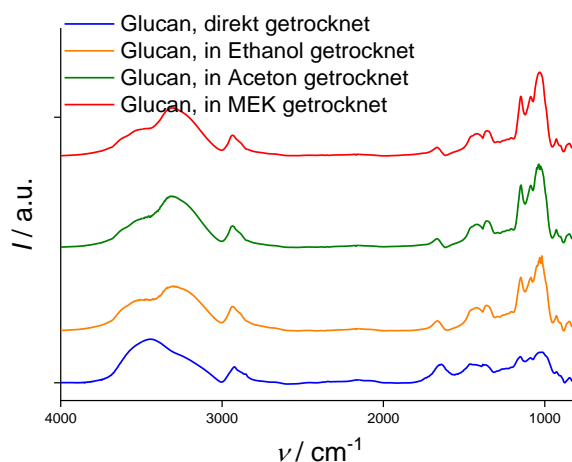


Abbildung 44: IR Spektren des Glucans, welches in Wasser und in unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln getrocknet wurde.

Es zeigt sich allerdings auch kein sichtbarer Unterschied der Lage der Signale, wenn die unterschiedlich getrockneten Glucane verglichen werden. Das könnte als Hinweis für die Erhaltung der chemischen Struktur sein. Der einzige deutliche Unterschied lässt sich hierbei wieder bei der OH-Schwingung um 3600 cm⁻¹ beobachten. Deren auf das C-O-C-Signal um 1100 cm⁻¹ bezogene Intensität ist bei der direkt in Wasser getrockneten Probe wesentlich höher als die Intensität für die durch Lösungsmitteltausch getrockneten Partikel.

6.1.2.2 Kristallinität

Das Glucan unterscheidet sich, wie vorhin festgestellt, chemisch nur strukturell von der untersuchten NFC. Daraus ist anzunehmen, dass sich viele der Eigenschaften überschneiden. Aufbauend auf der Tatsache, dass Cellulose semi-kristallin aufgebaut ist, wurde auch ein XRD-Diffraktogramm des Glucan aufgezeichnet. Dazu wurde das Glucan einerseits in Wasser gefriergetrocknet, andererseits in Aceton und MEK getrocknet. In Abbildung 45 sind die gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme der getrockneten Glucan-Proben gegenübergestellt. Diese wurden in a) direkt nach der Trocknung durch Lösungsmitteltausch (siehe Abschnitt 4.1.1.1) aufgezeichnet sowie in b) nach zusätzlicher Behandlung bei 100 °C für 1 Stunde.

Abbildung 45a) weist für die durch Lösungsmitteltausch getrockneten Proben deutliche Signalverschiebungen im Vergleich zu den gefriergetrockneten Proben auf. In b) hingegen liegen alle Signale übereinander.

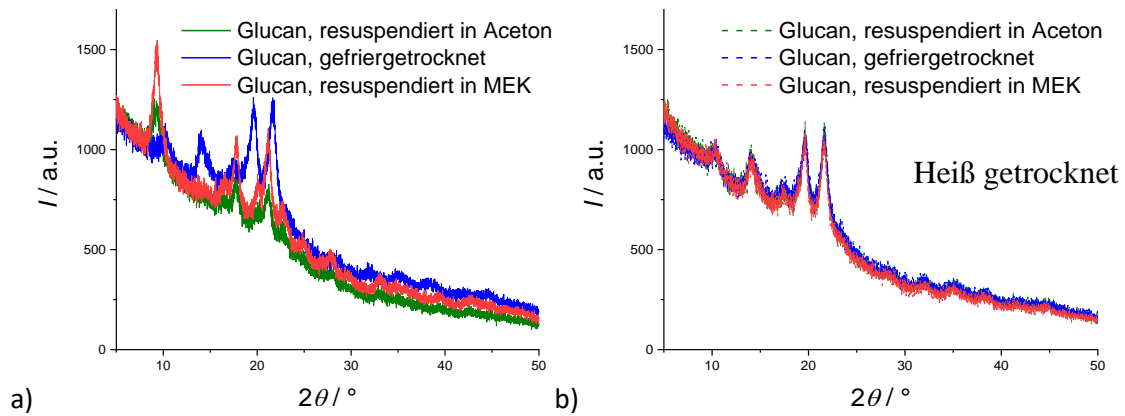


Abbildung 45: Röntgenpulverdiffraktogramme von Glucan, das aus wässriger, Aceton-haltiger und MEK-haltiger Suspension kalt (a) und heiß (b) getrocknet wurde.

Die verschobenen Signale könnten ein Hinweis auf eine strukturelle Veränderung durch Lösungsmittelmoleküle sein. Da sich diese Veränderung bei höheren Temperaturen wieder umkehrt, kann dabei angenommen werden, dass die Wasser-Moleküle durch organische Moleküle in der Struktur ersetzt werden und, wahrscheinlich vollständig, wieder entfernt werden können.

Die Auswertung der Kristallinität war aufgrund fehlender Referenzdaten nicht möglich. Die nicht-lineare Basislinie, das hohe Rauschen sowie die geringe Anzahl an Signalen lässt analog zur NFC auf einen hohen amorphen Anteil schließen.

6.2 Charakterisierung der Latices

6.2.1 Stabilität und Koagulationsverhalten

Dieser Teil der Arbeit umfasst die Charakterisierung von drei Sorten von Kautschuk-Latices. Der Nitril-Butadien-Kautschuk-Latex ergibt sich als Zwischenprodukt bei der Herstellung des entsprechenden Kautschuks (Emulsionspolymerisation). Im Gegensatz dazu handelt es sich bei dem Isopren-Isobutylene-Sekundärlatex (BIIR-Latex) um eine aus dem festen Kautschuk hergestellte wässrige Polymeremulsion (siehe Abschnitt 4.2). Der NR Latex hingegen ist eine natürlich vorkommende, wenn auch stabilisierte und aufkonzentrierte, Polymeremulsion, deren Polymermoleküle innerhalb von proteinstabilisierten Partikeln vorliegen. Zum Letzteren wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit am DIK die Abhängigkeit einiger Latex Eigenschaften von der Ammoniak-Konzentration untersucht. Einige der Ergebnisse werden hier neu aufgearbeitet und ergänzend diskutiert.

In Tabelle 8 ist eine Übersicht einiger charakteristischen Eigenschaften aller hier verwendeten Latices dargestellt. Der mittlere hydrodynamische Partikeldurchmesser (bestimmt mittels DLS) aller Latexteilchen befindet sich deutlich unter 1000 nm. Daher kann angenommen werden, dass es sich hierbei um kolloidal disperse Nanoemulsionen handelt.

Tabelle 8: Übersicht charakteristischer Eigenschaften für die verwendeten Latex-Typen; Mithilfe von DLS ermittelte hydrodynamischer Durchmesser eines Latexteilchens (d), gravimetrisch bestimmter Feststoffanteil (m), mittels TGA bestimmte Zersetzungstemperatur (T_{Zmax}) und aus temperaturabhängigen DMA Messkurven ermittelte Glasübergangstemperatur (T_G).

Latex Typ	d / nm	m / Gew. %	T_{Zmax} / °C	T_G / °C
BIIR	200 ^[128]	7	410	-38
NBR	85	20	450	-17
NR OA	250 ^[141]	60 ^[141]	380	-55
NR LA	250 ^[141]	62 ^[141]	380 ^[141]	-55
NR HA	200 ^[141]	62 ^[141]	380	-55

Der synthetische NBR-Latex weist mit 85 nm die mit Abstand kleinsten Partikel auf. Die Größe der NR-Latexteilchen unterscheidet sich leicht, wobei der höchste Ammoniak-

Anteil zum niedrigsten Wert von 200 nm führt. Die Partikelgröße des BIIR-Sekundärlatex liegt ebenfalls bei 200 nm.

Die Feststoffkonzentration des NR-Latex ist mit rund 60 Gew.% mit Abstand am höchsten verglichen zu den beiden synthetischen Latices. Mit 20 Gew.% enthält die NBR-Emulsion allerdings noch mehr emulgierten Feststoff als der Sekundärlatex des BIIR mit nur 7 Gew.%. Die Unterschiede der Feststoff-Anteile der drei NR-Latices sind vernachlässigbar gering, sodass angenommen werden kann, dass der Ammoniak-Anteil die Feststoffkonzentration nicht beeinflusst.

Die Zersetzungstemperaturen der drei aus den entsprechenden Latices gefällten Kautschuke liegen im Bereich von 380 °C bis 450 °C, was insgesamt einer ähnlichen Größenordnung entspricht und nur knapp über der Zersetzungstemperatur der betrachteten Polysaccharide mit rund 340°C liegt.

Die Glasübergangstemperatur des aus den entsprechenden Latices gefällten Naturkautschuks liegt mit -55 °C weit unter denjenigen, der anderen betrachteten Kautschuke, und unterscheidet sich nicht in Abhängigkeit des Ammoniakgehalts. Mit nur -17 °C liegt der T_G des gefällten NBRs deutlich über dem T_G des aus dem Sekundärlatex gefälltem BIIR mit -38 °C. Diese Werte können entsprechend der Beweglichkeit ihrer Molekülketten interpretiert werden. Der NBR mit der vergleichsweise hohen Glasübergangstemperatur weist die geringste Kettenbeweglichkeit und somit die steifsten Polymermoleküle auf. Der NR scheint demnach über vergleichbar hohe Kettenbeweglichkeit zu verfügen, während die Beweglichkeit der BIIR-Moleküle in der Mitte der Anderen liegt.

Mithilfe der Lichtstreu-Apparatur konnte die Koagulation der Latices gemessen werden, indem die Intensität des durch die Probe gestreuten Laserstrahls gebündelt am Detektor aufgezeichnet und in Abhängigkeit von der Zeit in Form der gemessenen Spannung einer Photodiode dargestellt wurde (siehe Abbildung 46). Das Koagulationsverhalten der emulgierten Latexteilchen kann so beobachtet und ihre Stabilität im Lösungsmittel (Wasser) beurteilt werden.

Dazu zeigt Abbildung 46a) die Koagulation der verschiedenen NR Latices. Vor der Zugabe des Koagulationsmittels wird eine Anfangsspannung gemessen. Diese hängt allein von der Partikelgröße und ihrer Konzentration ab, die sich bei den gezeigten Latices nur

unwesentlich unterscheiden. Nach der Zugabe des Koagulationsmittels, in diesem Fall eine verdünnte Magnesiumchlorid-Lösung, erhöht sich zunächst die detektierte Spannung minimal, da durch die Verdünnung eine geringere Trübung vorherrscht und mehr Licht durch die Probe gelangt. In dieser Zeit findet wahrscheinlich eine Durchmischung der Ionen im Latex statt. Gleich darauf sollten die Proteine beginnen zu denaturieren, während die Oberflächenladungen neutralisiert werden.

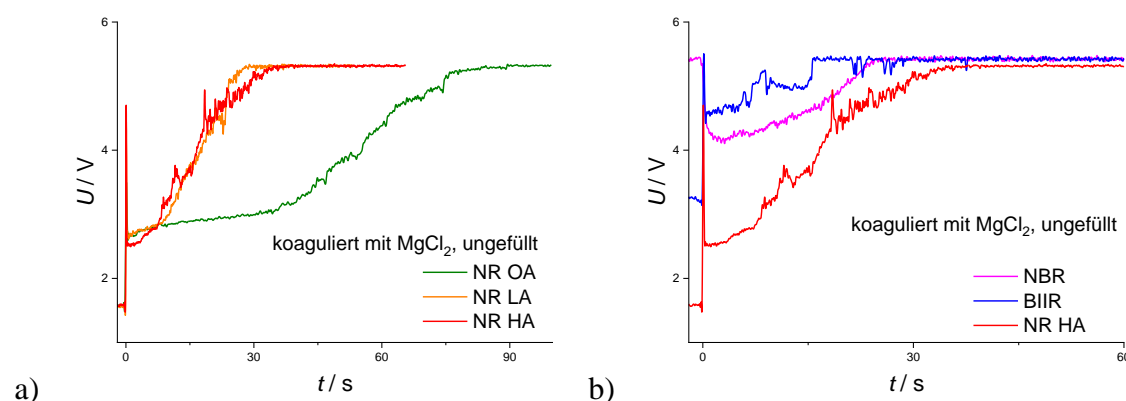


Abbildung 46: Zeitlicher Verlauf der Spannungsänderung während eines Koagulationsvorgangs. a) NR-Latex, verdünnt auf $10 \mu L \cdot mL^{-1}$, b) NBR-, NR HA-Latex, verdünnt auf $10 \mu L \cdot mL^{-1}$, BIIR-Latex unverdünnt; Koagulation mit $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} MgCl_2$.

Ab einem bestimmten Zeitpunkt steigt die detektierte Spannung deutlich stärker an, was vermutlich dem Zeitpunkt entspricht, bei dem der isoelektrische Punkt an der Grenzfläche der Partikel erreicht ist und diese beginnen zu agglomerieren. Nach einer Weile nähert sich die Spannung einem Sättigungswert, wobei keine Unterschiede mehr aufgezeichnet werden. Hier ist davon auszugehen, dass die Koagulation der Latexteilchen vollständig verlaufen ist und sich die Polymermoleküle zu einem größeren „Klumpen“ aufgrund der geringeren Dichte der Kautschuke an der Oberfläche der Restwasser-Lösung abgesetzt haben. Bei den durchgeführten Messungen wurde ein Aufbau gewählt, bei dem das Sättigungssignal der Trübung der Restlösung entspricht.

Werden nun die aufgezeichneten Spannungskurven der unterschiedlichen NR-Latices hinsichtlich des Koagulationsverhaltens interpretiert, so fällt insbesondere auf, dass die Koagulation des NR OA mit etwa 80 s mehr als die doppelte Zeit benötigt als die, die mit Ammoniak stabilisierten NR LA und NR HA mit jeweils etwa 30 s. Dieses Erkenntnis bedeutet wiederum, dass die alkalisch stabilisierten Latices gegenüber diesem Koagulationsmittel weniger stabil sind, als der NR OA. Da es sich hier nicht um einzelne Messungen, sondern um eine 5-fach Messung pro Kurve handelt, die in diesem Fall zusätzlich an mehreren Tagen wiederholt wurden, ist das unerwartete Ergebnis nicht auf

Messabweichungen zurückzuführen. Das schnellere Eintreten der Koagulation könnte dadurch begründet werden, dass die Ammoniak-Zugabe eine höhere Empfindlichkeit der Latexpartikel gegenüber dem sauren Magnesiumchlorid bewirkt. Eine weitere Erklärung könnte von den herstellungsbedingten Veränderungen der Proteinkonzentration in den ammoniakstabilisierten Latices herrühren.

Abbildung 46b) zeigt das Koagulationsverhalten der Latices NR HA, NBR und BIIR (Abbildung 46b)). Wie bereits erwähnt, ist die Anfangssteigung von der Größe und Konzentration der vorliegenden Latexpartikel abhängig, was sich hier aufgrund der zuvor diskutierten unterschiedlichen Feststoffanteile und Partikelgrößen entsprechend BIIR und NR HA wiederfindet. Der NBR Latex weist hingegen die gleiche Anfangsspannung wie Sättigungsspannung auf. Aufgrund der sehr kleinen Partikelgröße wird verglichen zu den anderen Latices die geringste Menge Licht gestreut und kann entsprechend in höchster Intensität gebündelt detektiert werden.

Im Gegensatz zum NBR ist das aufgezeichnete Spannungssignal der NR und BIIR Latices durch eine hohe Streuung der Messpunkte definiert. Das könnte dadurch verursacht worden sein, dass die Partikel ungleichmäßig agglomerierten. Wenn sich beispielsweise bereits ein Mikroteilchen gebildet hat, während alle anderen Partikel noch in dispergierter Form vorliegen, so würde dieses Teilchen das einstrahlende Licht stärker reflektieren, wodurch insgesamt vorübergehend eine geringere Lichtdurchlässigkeit bzw. höhere Trübung verursacht würde und in einer leicht abfallenden Spannung resultierte. Bei einer breiten Partikelgrößenverteilung ist durchaus vorstellbar, dass auch die agglomerierten Partikel weiterhin breit verteilt sind. Eine Bestätigung dieser Vermutung liefert das gleichmäßige Spannungssignal des synthetischen NBR-Latex, dessen Partikelgrößenverteilung die schmalste aller drei Latices sein müsste.

Letztendendes ist zur Beurteilung der Stabilität der Polymeremulsionen die gesamte Koagulationszeit heranzuziehen. Die Koagulation des NR HA dauert bei der eingesetzten Verdünnungsstufe und mit verdünnter Magnesiumchlorid-Lösung in etwa 35 s, während der NBR Latex bei derselben Verdünnungsstufe etwa 25 s benötigt und BIIR bereits nach 15 s die Sättigungsspannung erreicht. Werden die Latices untereinander verglichen, so ergibt sich der NR HA als die gegenüber Magnesiumchlorid stabilste Form, während der Sekundärlatex des BIIR sehr instabil erscheint.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die gezielte Destabilisierung durch Zugabe einer verdünnten Magnesiumchlorid-Lösung bei BIIR durchaus zu einer ausreichend schnellen Koagulation führt. Da der NBR länger und der NR HA doppelt so lange bis zur vollständigen Koagulation benötigt, stellt sich die Frage, wie die Koagulation denn schließlich beschleunigt werden kann. Diese Frage soll nun im Folgenden am Beispiel des NR HA geklärt werden.

In Abbildung 47 ist die Koagulationszeit in Abhängigkeit der Verdünnungsstufe des NR HA Latex aufgetragen. Als Koagulationszeit wurde hier der Zeitpunkt definiert, bei dem die maximale Spannung zum ersten Mal erreicht wurde. Als Latexkonzentration ist das eingesetzte Latexvolumen gegenüber dem zugegebenen Wasservolumen definiert.

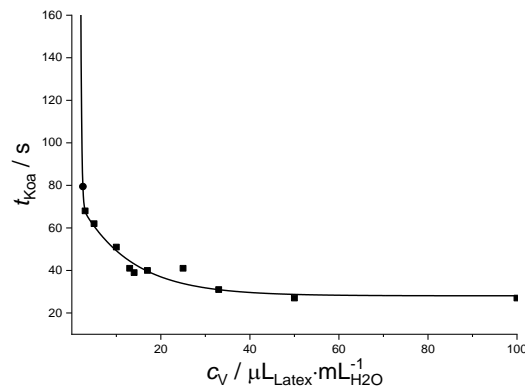


Abbildung 47: Ermittelte Koagulationszeiten t_{koa} in Abhängigkeit der Latexkonzentration c_v . NR HA Latex, Koagulation mit $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$.

Bei sehr kleinen Latexteilchen-Konzentrationen kommt keine Koagulation zustande und die Koagulationszeit ist unendlich hoch. Wird die Konzentration erhöht, so erhöht sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit und es sinkt entsprechend die Koagulationszeit. Die Abbildung deutet zwar eine Sättigung an, es ist aber davon auszugehen, dass die Koagulationszeit bei sehr hohen Konzentrationen gegen 0 s tendiert, was gleichbedeutend mit einer instabilen Emulsion ist. Höhere Latex-Konzentrationen können mit dieser Methode nicht gemessen werden, da sonst keine Lichtdurchlässigkeit gegeben ist. Die gezeigte Konzentrationsabhängigkeit, relativ betrachtet, müsste entsprechend für alle Latices unter vergleichbaren Bedingungen gelten.

Weiterhin sind in Abbildung 48 die Koagulationsverläufe des NR HA Latex gezeigt, wobei unterschiedliche Koagulationsmittel derselben Konzentration zur Destabilisierung verwendet wurden. In a) wurden dazu vier verschiedene Alkali- bzw. Erdalkali-Salze

eingesetzt, in b) wurde Magnesiumchlorid mit verschiedenen Säuren versetzt und in angesäuerter Form hinzugegeben.

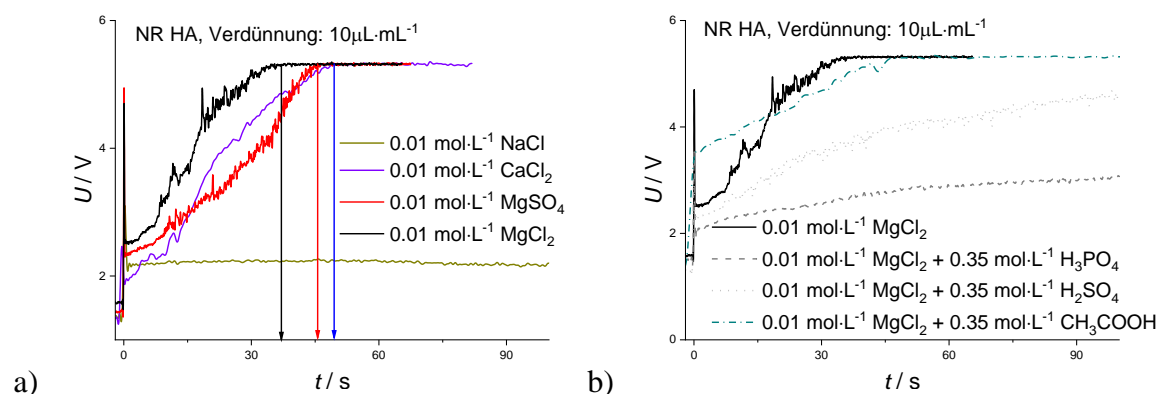


Abbildung 48: Zeitlicher Verlauf der Spannungsänderung während eines Koagulationsvorgangs. NR-Latex, verdünnt auf 10 µL·mL⁻¹, a) Koagulation mit 0.01 mol·L⁻¹ unterschiedlicher Salze, b) Koagulation mit 0.01 mol·L⁻¹ angesäuertem MgCl₂.

Nun sollen die Koagulationsmittel Natriumchlorid (NaCl), Calciumchlorid (CaCl₂), Magnesiumchlorid (MgCl₂·6H₂O) und Magnesiumsulfat (MgSO₄) bei einer Konzentration von 0.01 mol·L⁻¹ auf ihre Wirkung bei Zugabe zum NR HA verdünnt auf 10 µL·mL⁻¹ diskutiert werden (a). Zunächst fällt auf, dass Natriumchlorid nicht zu einer Koagulation führt, was sich in einem unveränderten Signal äußert. Calciumchlorid und Magnesiumchlorid weisen zwar die gleichen Verläufe auf, Magnesiumchlorid führt jedoch zu kürzeren Koagulationszeiten. Bei Zugabe des Magnesiumsulfats ändert sich der Verlauf der Kurve, wodurch eine etwas höhere Koagulationszeit resultiert verglichen mit Magnesiumchlorid.

Zur Erklärung könnten die verwendeten Ionen selbst herangezogen werden, da bei diesem Vergleich der Unterschied lediglich in deren Größe und Art besteht. Das Magnesium-Ion hat im Vergleich zum Calcium und Natrium die höchste Ladungsdichte, während das Chlorid-Anion kleiner als das Sulfat-Anion ist. Möglicherweise sind diese Faktoren für das unterschiedliche Koagulationsverhalten verantwortlich, es steht jedoch fest, dass Magnesiumchlorid zur schnellsten Reaktion führt.

In Abbildung 48b) wurden dem Magnesiumchlorid jeweils 0.35 mol·L⁻¹ Phosphorsäure (pK_s = 2.13), Schwefelsäure (pK_s = -3) und Essigsäure (pK_s = 4.75) hinzugegeben und wieder zur Koagulation des auf 10 µL·mL⁻¹ verdünnten NR HA Latex verwendet. Es wurden nicht die reinen Säuren verwendet, obwohl aus vorherigen Arbeiten^[128] hervorgeht, dass hier die höchsten Koagulationszeiten hervorgehen, da sich während der späteren

Kautschukverarbeitung weitere Schwierigkeiten ergeben. Beispielsweise führen Reste verbleibender Säuren zur Hemmung der Vernetzungsreaktion mit Schwefel-Systemen sowie geringer thermischer Beständigkeit.

Der Zusatz von Essigsäure führt zu einer sofort einsetzenden Koagulation, die insgesamt eine etwas längere Zeit bis zur vollständigen Koagulation des NR HA benötigt als die reine Magnesiumchlorid-Lösung. Die Zugabe der anderen beiden Säuren scheint nicht nur einen anderen Verlauf der Koagulation zu verursachen, sondern deutet eine unvollständige Koagulation an. Letzteres wird vermutet, da zwar Sättigungsspannungen erreicht werden, die sich jedoch weit unterhalb des Wertes für die als Restwasserlösung angenommene Spannung bewegen.

Zusammenfassend ergibt sich für die Koagulation des NR HA anhand der gezeigten Auswertung die effizienteste Koagulation, wenn eine essigsaure Magnesiumchlorid-Lösung verwendet wird. Wird die Konzentrationsabhängigkeit des NR HA Latex hinzugezogen, so ist eine Konzentration von $50 \mu\cdot\text{mL}^{-1}$ nicht zu unterschreiten, um eine höhere Stabilisierung der Partikel zu vermeiden.

Entscheidend für die Herstellung von Nanokompositen ist jedoch der Koagulationsvorgang, wenn bereits Füllstoff enthalten ist. Entsprechend der theoretischen Überlegung, sollen die Kautschukmoleküle den Füllstoff in der ursprünglichen, wässrigen Struktur während des Koagulationsvorgangs umschließen. So könnte die gegensätzliche Polarität umgangen werden und eine theoretisch bestmögliche Dispersion erreichbar sein.

Wird dieser Faktor zum vorhin diskutierten Koagulationsvorgang des NR HA Latex hinzugezogen, so fällt auf, dass der Latex automatisch durch die Zugabe der wässrigen Polysaccharid-Suspension verdünnt wird. Außerdem stellt sich die Frage, wie sich das Koagulationsverhalten ändert, wenn die Zugabe der Polysaccharide erfolgt ist. Abbildung 49a) stellt die Koagulationszeiten des BIIR Latex in Abhängigkeit der NFC II Konzentration dar. Weiterhin sind in Abbildung 49b) die Koagulationszeiten des NR HA in Abhängigkeit der NFC II Konzentration gezeigt.

Wird zunächst die Koagulation des BIIR Sekundärlatex bei zugesetzter NFC II betrachtet, so ergibt sich eine stark sinkende Reaktionszeit nach Zugabe des Füllstoffs. Erhöhte Konzentrationen scheinen die Koagulationszeit nur unwesentlich zu beeinflussen. Im Gegenteil dazu, zeigt sich am Beispiel der Koagulation des NR HA/NFC II Systems eine

Art lokales Minimum. Genauer gesagt führen kleine Konzentration des Füllstoffs zur leichten Reduzierung der Koagulationsgeschwindigkeit, während ab einer bestimmten Konzentration, in diesem Fall etwa 5 Vol.% NFC II, die Koagulationszeit mit steigender NFC II-Konzentration wieder ansteigt. Die hohen Messfehler dieser Messung lassen zwar keine Interpretation bezüglich der absoluten Werte zu, sodass die Existenz des „lokalen Minimums“ fraglich bleibt. Fest steht jedoch, dass die gezeigten Latices gegensätzliche Koagulationsverhalten bezüglich der NFC II Konzentration aufweisen.

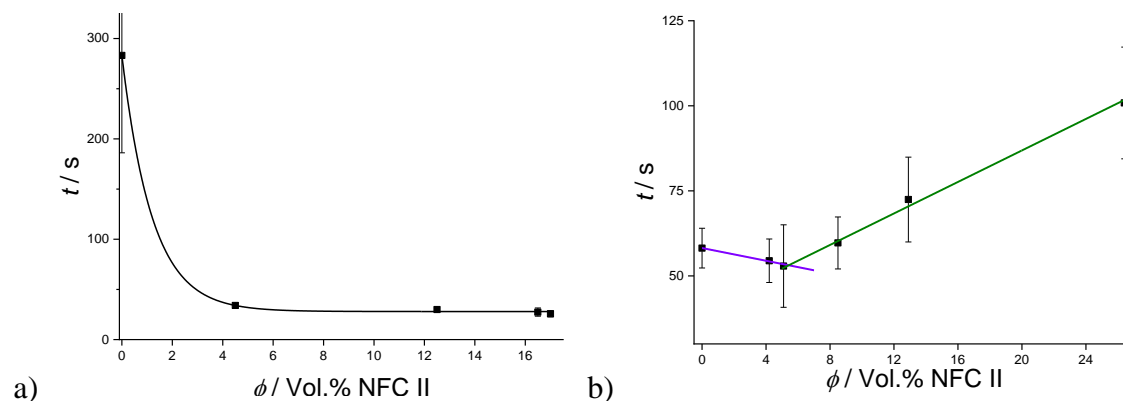


Abbildung 49: Koagulationszeit in Abhängigkeit von der NFC II-Konzentration. a) BIIR-Latex, verdünnt auf $20 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$, b) NR HA-Latex, verdünnt auf $10 \mu\text{L}\cdot\text{mL}^{-1}$. Koagulation mit $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$.

Diese Messungen verdeutlichen die Komplexität des Koagulationsvorgangs. Die Ergebnisse werden zur Wahl des Koagulationsmittel qualitativ herangezogen, eine quantitative Übertragung ist aufgrund der hochkonzentrierten Suspensionen nicht messbar.

Stattdessen wurde die Koagulation bei Anwesenheit von NFC anhand der optischen Auswertung vorgenommen. Klare Rückstände deuten auf eine vollständige Koagulation hin, während Trübungen immer auf verbliebene Partikel zurückgeführt wurden.

6.2.2 Reproduzierbarkeit der Herstellung ungefüllter Vulkanisate

Die Wahl des Koagulationsmittels ist einerseits entscheidend für die Geschwindigkeit und den Mechanismus des Koagulationsvorgangs. Andererseits können dadurch die Eigenschaften der resultierenden Vulkanisate und entsprechend des späteren Werkstoffs beeinflusst werden. Zur Einschätzung dieser Abhängigkeit und der Reproduzierbarkeit der koagulierten, ungefüllten Kautschuke sollen im Folgenden deren Vulkanisate auf ihre wichtigsten Auffälligkeiten diskutiert werden.

Die Herstellung der ungefüllten Elastomere erfolgte jeweils aus dem getrockneten Koagulat, wobei möglichst alle Randbedingungen (Mischzeit, Vernetzungsmittel, Temperatur, Koagulationsmittel) bei der Herstellung den der NFC II Komposite angepasst wurden. Details zum Verfahren und die Rezepturen sind in den Abschnitten 4.3.2 Schmelzmischen, 4.4 Vernetzung sowie 9.5 Verwendete Rezepturen zu finden.

In Abbildung 50 sind die Speichermoduli G' in Abhängigkeit der Auslenkung für die unvulkanisierten Compounds des NR und BIIR Latex gezeigt. Zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit, wurden die BIIR Latices an insgesamt drei, an unterschiedlichen Tagen hergestellte, Sekundärlatices mit jeweils dem gleichen Schwefelsystem (S/MBTS) vermischt und anschließend analysiert. Zum Vergleich wird auch der BIIR Kautschuk, vor Überführung in die Latexform, ebenfalls gezeigt (Abbildung 50a)). Insbesondere bei kleinen Auslenkungen sind geringe Unterschiede zwischen den Proben zu vermerken, die insgesamt jedoch um einen geringen Bereich gestreut sind.

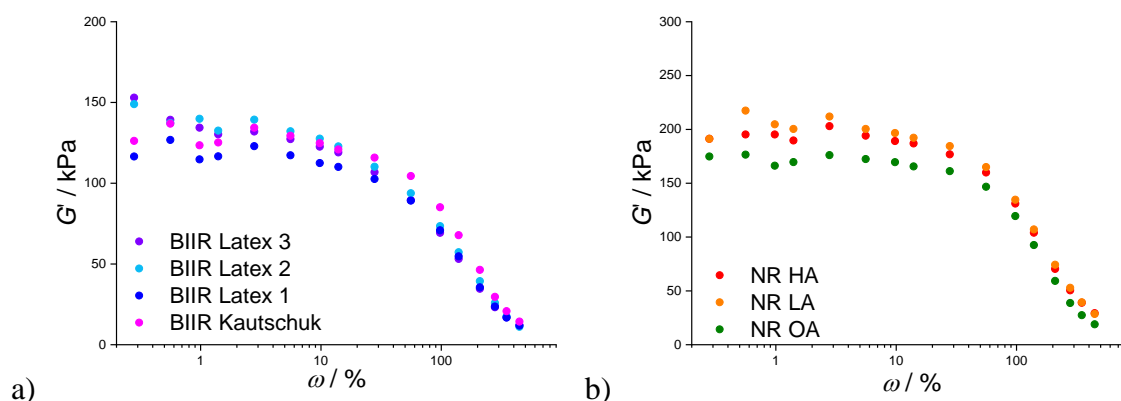


Abbildung 50: Gemessener Speichermodul G' bei 80 C und 1 Hz (RPA) für a) an verschiedenen Tagen hergestellte BIIR-Latices und b) NR-Latices mit unterschiedlichem Ammoniakgehalt.

Der Speichermodul der drei mit dem Vernetzungsmittel (S/CBS) versetzten, aber nicht vulkanisierten NR-Latex Typen zeigt allerdings auch geringe Unterschiede. Auffällig ist vor allem der NR OA, der keinen zugesetzten Ammoniak enthält, und insbesondere bei kleinen Auslenkungen geringere Speichermoduli verglichen zu NR HA und NR LA aufweist. Diese Abweichung ist allerdings als sehr gering zu bewerten, wonach sich der Speichermodul als kautschuk-spezifisch ergibt, der im Wesentlichen nicht von der Ammoniakkonzentration abhängig ist.

Ein anderes Resultat zeigen die Rheometer-Messungen in Abbildung 51. In Abbildung 51a) sind die Vulkanisationsverläufe der o.a. BIIR Proben mit dem des nicht als Sekundärlatex gefällten BIIR Kautschuk verglichen. Zunächst fällt auf, dass sich die t_{100} -Zeiten sehr stark

voneinander unterscheiden. Während das maximale Drehmoment des BIIR-Kautschuks nach etwa 25 Minuten erreicht ist, so benötigt der gefällte Sekundärlatex dafür über 40 Minuten. Diese Verzögerung ist auf die Hemmung der Vernetzungsreaktion zurückzuführen, die möglicherweise durch das Koagulationsmittel hervorgerufen wird. Die Unterschiede könnten aber auch durch die unterschiedliche Qualität der Dispersion der Vernetzungsmittel verursacht worden sein. Unabhängig davon erreichen nach vollständiger Reaktion zwei der Latices das gleiche Drehmoment wie der ursprüngliche Kautschuk ihn aufweist.

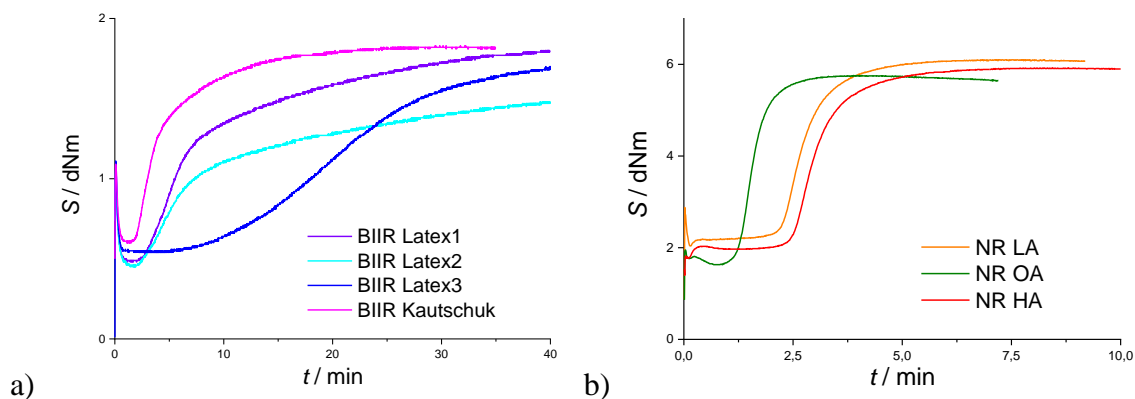


Abbildung 51: Gemessene Rheometerkurven a) bei 170°C für an verschiedenen Tagen hergestellte BIIR-Latices und b) bei 160°C für NR-Latices mit unterschiedlichem Ammoniakgehalt.

Dahingegen weist die zeitliche Änderung des Drehmoments des vernetzenden NR Kautschuks keine Unterschiede in den Kurvenverläufen auf. Stattdessen kann wieder eine Abhängigkeit vom Ammoniakgehalt festgestellt werden. Erneut ergibt sich eine zu den theoretischen Überlegungen gegenteilige Aussage. Der steigende Ammoniak-Anteil verlängert die Inkubationszeit, anstatt sie, wie es für basische Systeme üblich ist, zu beschleunigen. Ansonsten unterscheiden sich die Werte der Drehmomente nur unwesentlich voneinander. Bezüglich des NBR-Latex fielen die Unterschiede beider angesprochenen Messungen ebenfalls sehr gering aus, sodass auf die Darstellung hier verzichtet wird.

Stattdessen sind in Tabelle 9 die gemittelten Werte für die Differenz des höchsten und kleinsten Speichermoduls G' ($\Delta G'$, RPA) und des maximalen und minimalen Drehmoments S (ΔS) des jeweiligen gefällten Latex inklusive des so bestimmten Fehlerbereichs angegeben. Abgesehen vom BIIR betragen die Fehlerbereiche nicht mehr als 2-4 %, dennoch wurden für alle Kautschuke die jeweils gemittelten Werte zur Auswertung herangezogen.

Tabelle 9: Differenz des Speichermoduls ($\Delta G'$, RPA) sowie des Drehmoments (ΔS) für die verwendeten Latices.

	$\Delta G' / \text{kPa}$	$\Delta S / \text{dNm}$
NBR	141 ± 3	6.2 ± 0.5
BIIR	130 ± 18	1.2 ± 0.1
NR OA	158 ± 2	4.07 ± 0.05
NR LA	165 ± 3	3.92 ± 0.05
NR HA	166 ± 6	3.94 ± 0.05

Weiterhin sind in Tabelle 10 einige der gemittelten mechanischen Kennwerte für die ungefüllten Vulkanisate dargestellt. Darunter werden die Dichte, Härte sowie spezifische Kennwerte der Zug-Dehnungskurven für die verwendeten Vulkanisate inklusive des dazugehörigen Fehlerbereichs gezeigt.

Tabelle 10: Zusammenfassung gemittelter Dichten (ρ), Härten (d), Reißdehnungen (ϵ_{Bruch}), Reißfestigkeiten (σ_{Bruch}) sowie Spannung bei 50 % Dehnungen ($\sigma_{\epsilon=50\%}$) für die verwendeten Latices.

	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$d / \text{Shore A}$	$\epsilon_{\text{Bruch}} / \%$	$\sigma_{\text{Bruch}} / \text{MPa}$	$\sigma_{\epsilon=50\%} / \text{MPa}$
NBR	1.01 ± 0.002	44.0 ± 0.1	770 ± 30	6.0 ± 1.3	0.30 ± 0.02
BIIR	0.974 ± 0.003	22 ± 3	540 ± 100	3.0 ± 0.7	0.69 ± 0.03
NR OA	0.9485 ± 0.0001	34.1 ± 0.3	603 ± 19	13 ± 0.7	0.519 ± 0.001
NR LA	0.9414 ± 0.0001	32.0 ± 0.1	589 ± 8	13 ± 0.6	0.523 ± 0.006
NR HA	0.9426 ± 0.0007	32.1 ± 0.2	560 ± 30	13 ± 0.5	0.56 ± 0.03

Erwartungsgemäß ist der Messfehler der ermittelten Dichten (ρ) sehr klein, da diese materialspezifisch sind und sich nicht durch die genannten Faktoren beeinflussen lassen dürften. Die entsprechenden Standardabweichungen sind generell klein, sodass Reproduzierbarkeit bezüglich dieser Indikatoren gegeben ist. Lediglich die gemittelte Härte der aus den BIIR Sekundärlatices resultierenden Vulkanisaten ist durch einen hohen Fehlerbereich geprägt. Die Verwendung der jeweils gemittelten Werte in den folgenden Abschnitten soll außerdem die Messunsicherheiten minimieren.

6.3 Darstellung von NFC/BIIR Kompositen

6.3.1 Vorversuche zur Oberflächenmodifizierung mit Silanen

Aufgrund der ähnlichen Oberflächenchemie der Nanocellulose und Silica sollte im Rahmen dieser Arbeit die bekannte Silan-Technologie auf die Polysaccharid-Oberfläche übertragen werden. Als Vorversuch wurde dazu zunächst nur die sprühgetrocknete kristalline NCC-s mit zwei Arten von Silanen im nasschemischen Verfahren zur Reaktion gebracht. Es wurde einerseits das 3-Aminopropyl(triethoxy)silan (APTES) und andererseits das Triethoxyoctylsilan (OCTSI) verwendet. Letzteres würde bei ausreichendem Substitutionsgrad eine Hydrophobierung der Oberfläche bewirken, während Ersteres aufgrund der höheren Polarität eine höhere Kompatibilität zum Polysaccharid zeigen sollte.

Die Oberflächenmodifizierung fand in nicht-wässriger Suspension statt. Dazu wurden die NCC-s im Vorfeld wie in Abschnitt 4.1.2.1 erläutert in geeignetem organischem Lösungsmittel (Toluol bzw. Ethanol) resuspendiert und anschließend mit dem jeweiligen Silan versetzt und zur Reaktion gebracht. Für entsprechende Analysen wurde das Produkt gewaschen und konventionell getrocknet.

Für Abbildung 52a) wurden während der Reaktion der NCC-s mit APTES bei 80 °C nach 1, 2, 3 oder 4 Stunden Reaktionszeit entsprechende Proben entnommen, getrocknet und verglichen. In diesen Zeitintervallen lässt sich mittels IR-Spektroskopie keine Änderung der Lage oder Intensität der Schwingungsbanden feststellen. Auch die Darstellung der IR-Spektren der unmodifizierten NCC-s gegenüber den modifizierten (siehe Abbildung 52b)) lässt keine Unterschiede erkennen. Das könnte einerseits dadurch erklärt werden, dass während der Waschvorgänge die vergleichsweise instabile, aber zuvor gebildete C-O-Si Bindung hydrolysiert wurde, sodass tatsächlich kein Siloxan mehr am Polysaccharid gebunden ist. Andererseits würde in jedem Fall eine starke Überlagerung der relevanten Signale stattfinden. Beispielsweise liegen sowohl die Schwingungen der Si-O-Si, der Si-O-C als auch der C-O-C im Bereich zwischen 1100 cm^{-1} und 980 cm^{-1} , sodass im intensivsten Bereich des Polysaccharids auch die Signale der modifizierten funktionellen Gruppen hinzukämen. Weiterhin ist die Anzahl der neuen Gruppen gegenüber dem Polymer-Gerüst selbst weit unterlegen, sodass deren Intensitäten keinen nennenswerten Beitrag zur Signalintensität liefern. Daher wurden die Intensitäten der Signale hinzugezogen, um mögliche Unterschiede qualitativ festzustellen.

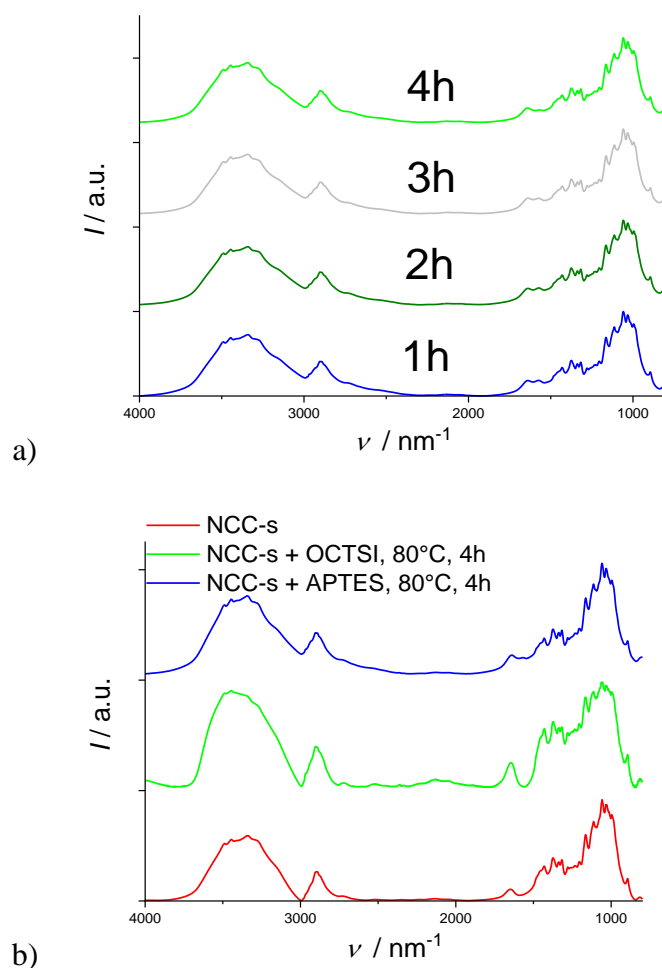


Abbildung 52: IR-Spektren von a) NCC-s nach Reaktion mit APTES bei 80°C und b) NCC-s nach Reaktion mit APTES und mit OCTSI.

Da die absoluten Intensitäten nicht kalibriert wurden, ist für eine quantitative Relativ-Aussage eine Normierung zu einem definierten Signal I_0 notwendig. In diesem Fall wurde die Intensität des zur Gerüstschwingung des „Zuckers“ bei $\nu=1160\text{cm}^{-1}$ gehörigen Signal verwendet. Die relativen Intensitäten von ausgewählten Signalen sind in Tabelle 11 aufgeführt, welche im Folgenden näher diskutiert werden.

Tabelle 11: Normierte Intensitätsbanden des IR-Spektrums von NCC-s mit und ohne Modifizierung.

	$I/I_0(\nu=3440)$	$I/I_0(\nu=3340)$	$I/I_0(\nu=2895)$	$I/I_0(\nu=1110)$
NCC-s	0.9	1.0	0.4	1.2
NCC-s-OCTSI	1.0	1.0	0.8	1.0
NCC-s-APTES	1.0	1.0	0.9	1.0

Die Unterschiede der normierten Intensitäten fallen ebenfalls sehr gering aus. Die Problematik des Nachweises einer erfolgreichen Modifizierung ist in der Literatur nicht

unbekannt. Beispielsweise dürfte bei einer erfolgreichen Modifizierung mit APTES aufgrund der hinzugekommenen Amin-Gruppe bei 3340 cm^{-1} und 3440 cm^{-1} eine deutliche Intensitätszunahme zu erwarten sein. Dass dies jedoch nicht der Fall ist, wurde darauf zurückgeführt, dass die freien Aminogruppen weitestgehend alle über Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Polysaccharid verbunden sind und so erst bei höheren Energien bzw. geringeren Wellenzahlen zu finden sind. Demnach hebe sich der Rückgang der OH-Gruppen durch die entsprechende Reaktion mit den Silanolen und das Hinzukommen der neuen Amin-Funktionalität auf. ^[160]

Bei $\nu=2895\text{ cm}^{-1}$ hingegen ist ein starker Intensitätsanstieg beider modifizierter Partikel zu verzeichnen. Dies weist auf eine erhöhte Anzahl an CH_2 -Gruppen, die durch eine Funktionalisierung mit APTES oder OCTSI angebunden sind.

Das Signal bei $\nu=1110\text{ cm}^{-1}$ ist mitunter den OH-Gruppen eines Glukose-Moleküls zuzuordnen. Dieses weist einen Rückgang der Intensität mit erfolgter Oberflächenreaktion auf. Dies könnte ein Hinweis für die erfolgreiche Substitution dieser Gruppen durch Silanole sein.

Weitere Methoden, die aus der Literatur zum Nachweis der Oberflächenmodifizierung von Nanocellulose bekannt sind, führten hier ebenso wenig zu eindeutigen Ergebnissen. Resuspendierungs- bzw. Sedimentationsversuche wurden als unverlässlich empfunden und werden hier nicht dargestellt.

Da die Oberflächenmodifizierung in dieser Arbeit in erster Linie zur Erhöhung der Kompatibilität der Cellulose zum Kautschuk beitragen soll, wurde die Funktionalisierung im Weiteren analog zu Silica direkt im Kautschuk durchgeführt. Der Nachweis einer gelungenen Reaktion soll im nachfolgenden zusammen mit den verstärkenden Eigenschaften der Kautschuk Komposite diskutiert werden.

6.3.2 Herstellungsmethoden

6.3.2.1 Schmelzmischen

Zur Herstellung von Elastomer Kompositen wird im Stand der Technik und insbesondere bei industriellen Prozessen die Methode des Schmelzmischens verwendet. Die Verteilung des Füllstoffs findet hierbei nur über mechanische Scherkräfte statt, die durch die Wahl der Temperatur, des Füllgrads der Mischkammer sowie der Rotorgeschwindigkeit beeinflusst

werden können. Nanodispersion wird hier allerdings nur erreicht, wenn die Scherkräfte ausreichend hoch sind, um die Füllstoffagglomerate aufzubrechen. Dieses ist zum Beispiel bei den meisten Rußen und einigen Silica-Typen der Fall.

Aufbauend darauf wurden auch die sprühgetrockneten NFC-s I und NCC-s mechanisch in den BIIR Kautschuk eingemischt. Da allerdings bereits in wässriger Umgebung keine Nanodispersion erreicht werden konnte, war es wenig überraschend, dass die Scherkräfte allein nicht zur Zerstörung der Agglomerate führen konnten. Das äußerte sich dadurch, dass der ungefüllte Kautschuk durch die Zugabe des festen Polysaccharids in seinen Eigenschaften eher verschlechtert wurde. Ähnlich, jedoch vielversprechender verhielt es sich mit den gefriergetrockneten NFC-f I, die deshalb im Folgenden näher diskutiert werden sollen.

Abbildung 53 zeigt die optische Aufnahme von BIIR Vulkanisaten gefüllt mit 10 phr (bzw. 8 vol.%) NFC-f I ohne und mit Zusatz von Dispergier-Hilfsmitteln. Ohne Weiteres führt die Herstellung der Komposite über das Schmelzmischen zu sichtbaren millimetergroßen Agglomeraten, die als weiße Punkte (NFC-f I) auf braunem Hintergrund (BIIR Matrix) zu sehen sind. Offensichtlich werden die Agglomerate im Fall der Nanocellulose durch die Scherkräfte des Mixers allein nicht aufgebrochen. Dieses kann unter anderem auf die geringe Kompatibilität der Cellulose mit der Matrix zurückgeführt werden. Um das zu umgehen, wurde der Mischung beispielhaft ein technisches Aminosilan (Handelsbezeichnung A1130 der Firma MOMENTIVE) und Polyethylenglykol mit einer Molaren Masse von $200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (PEG 200) zugegeben.

Das Aminosilan sollte analog zur Silica-Silan Technologie mit den Hydroxyl-Gruppen der Cellulose reagieren und so die Polarität senken. Es wurde die Aminofunktionalisierung gewählt, um eine höhere Mischbarkeit mit der Cellulose zu erreichen. Das PEG 200 wurde zum einen als weichmachende Substanz hinzugefügt, um die Kettenflexibilität des BIIR zu erhöhen und zum anderen die Polarität der gesamten Matrix zu erhöhen.

So wurde erhofft, eine höhere Durchmischung der Cellulose in der Kautschukmatrix zu erreichen. Die Abbildung 53b) zeigt im Vergleich zum Vulkanisat ohne den Zusatz der genannten Hilfsmittel (a)) zwar einen optisch deutlichen Rückgang der millimetergroßen NFC-f I Agglomerate, jedoch weist deren Vorhandensein dennoch auf eine sehr schlechte Verteilung, d.h. nicht nanoskopische Verteilung hin.

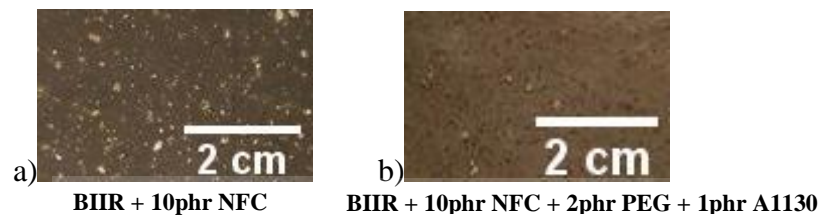


Abbildung 53: Photographische Abbildung der Vulkanisat-Oberfläche von BIIR Kautschuk mit 10 phr NFC-f I ohne (a) und mit Vordispersion in PEG 200 und zusätzlicher *in situ* Silan-Modifizierung (b).

Die schlechte Dispersion dieses Füllstoffs führte im Kautschuk nicht zu den gewünschten Verstärkungseffekten. Im Gegenteil erhielt der Kautschuk durch die Zugabe der NFC-f I eine reduzierte Reißfestigkeit und Reißdehnung verglichen zum ungefüllten System. Das ist wahrscheinlich auf induzierten Fehlstellen, wie Hohlräume zwischen Matrix und Füllstoff, aufgrund der schlechten Verteilung zurückzuführen.

Aufbauend darauf, wurde die NFC-f I in PEG 200 vordispersiert, um sie dem Kautschuk anschließend hinzuzugeben. Durch die intensive Viskositätserhöhung der Suspension wurden für die gewünschte Menge NFC-f I sehr große Mengen des Weichmachers benötigt. Andernfalls wäre einerseits die Handhabung der Suspension sehr umständlich und andererseits die gewünschte Vordispersion nicht möglich gewesen.

Gleichzeitig sind große Mengen des Weichmachers allerdings nicht mit dem stark unpolaren BIIR kompatibel, wodurch die einzusetzende Menge des NFC-f I auf nur 2 vol% NFC-f I mit 21 vol% PEG 200 beschränkt war. Die daraus resultierenden Vulkanisate wiesen ein homogenes Erscheinungsbild auf, was für eine verbesserte Dispersion sprach.

Abbildung 54 zeigt die Zug-Dehnungskurven des mit den vordispersierten 2 vol.% NFC-f I versetzten BIIR und die entsprechende Referenz ohne die Cellulose, dafür nur mit 21 vol.%. Beide Kurven unterscheiden sich nur wenig voneinander, was wahrscheinlich dem sehr geringen Füllstoffanteil zuzuschreiben ist. Eine leichte Erhöhung der anfänglichen Steigung und eine höhere Reißdehnung sind dennoch für den gefüllten BIIR festzustellen.

Die leichte Verbesserung Zug-Dehnungseigenschaften deutet zwar auf eine vergleichsweise gute Dispersion hin, dennoch ist die Vordispersion in PEG 200 zumindest für das hier gewählte System nicht geeignet. Würde es einen Weichmacher geben, der eine gute Kompatibilität zum BIIR besitzt und gleichzeitig in der Lage ist die Nanocellulose zu

dispergieren, wären die hohen Weichmachermengen dennoch für die Verarbeitbarkeit problematisch.

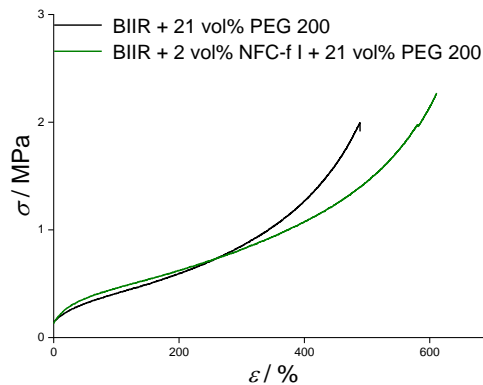


Abbildung 54: Zug-Dehnungskurve des BIIR-Kautschuks gefüllt mit NFC-f I und ohne bei Dispersion in PEG 200.

Deshalb wurde als nächstes ein Dispersionshilfsmittel gewählt, das während des Mischvorgangs verdampft und deshalb in seiner Menge unlimitiert ist. Als geeignet schien dazu Ethanol, da es für die Vordispersion mit Cellulose ausreichend polar ist, bei nur 78 °C in die Gasphase übergeht und auch bei großen Mengen eine relativ geringe Gefahr für Mensch und Umwelt während des Mischvorgangs darstellt.

Die NFC-f I wurden in ausreichend großen Mengen Ethanol vordispergiert, indem sie bei 10 000 rpm 15 Minuten lang am *high shear mixer* behandelt wurden. Durch die entstehende Hitze musste Ethanol nachgegeben werden, sodass etwa 400 mL Suspension zur Dispersion von 8 vol.% NFC-f I und 100 mL zur Dispersion von 4 vol.% hergestellt wurden.

Im Innenmischer wurden eine hohe Starttemperatur von 100°C und eine hohe Rotorgeschwindigkeit von 100 U/min gewählt. Aufgrund des hohen Volumens der Suspension mussten die Suspension in mehreren Portionen zugegeben werden. Die Zugabe sollte dabei möglichst gleichmäßig erfolgen, wobei für eine durchschnittliche Zugabegeschwindigkeit ungefähr 10 mL·min⁻¹ benötigt wurde. Jeweils 4 Minuten vor Ablauf der Zeit wurde das Vernetzungssystem hinzugegeben. Die gesamte Mischzeit betrug 30 min (4 vol.%) und 60 min (8 vol.%).

In Abbildung 55 sind die Rheometerkurven dieser Mischungen gezeigt. Mit steigendem Füllstoffgehalt steigt auch das Drehmoment der gefüllten Mischungen insgesamt an. Gleichzeitig steigt auch die Differenz des maximalen und minimalen Drehmoments (ΔS).

Weiterhin steigt auch die Inkubationszeit mit steigendem Füllstoffgehalt an, was möglicherweise auf eine saure Wirkung und entsprechende Verzögerung der Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist. Gegenüber dem ungefüllten Material scheint durch die so zugegebenen NFC-f I eine Eigenschaftsänderung hervorgerufen worden sein, die an dieser Stelle als positiv verstärkend bewertet werden kann.

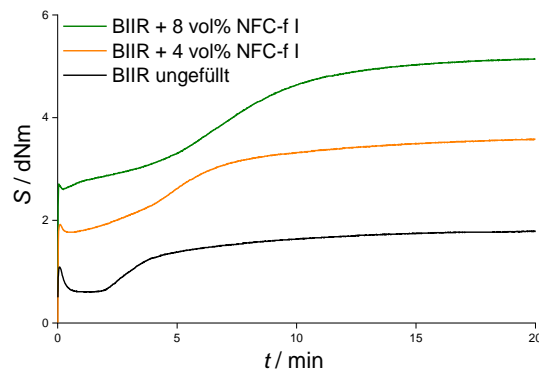


Abbildung 55: Rheometer Kurven von BIIR Vulkanisaten. Ungefüllt und gefüllt mit in Ethanol vordispersierter NFC-f I.

Die Zug-Dehnungskurven der gleichen Mischungen bzw. deren Vulkanisate sind in Abbildung 56 dargestellt. Verglichen werden hierbei der ungefüllte BIIR, ein BIIR mit mechanisch zugesetzten 10 vol% N550, die vorhin genannte mit 8 vol% NFC-f I gefüllte BIIR-Mischung und zusätzlich die gleiche Mischung ein weiteres Mal hergestellt und mit dem Aminosilan APTES versetzt.

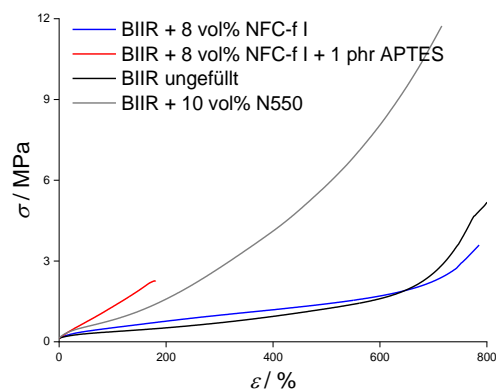


Abbildung 56: Zug-Dehnungskurven verschieden gefüllter BIIR Vulkanisate im Vergleich zum ungefüllten BIIR.

Die nicht-silanisierten NFC-f I führen im Vergleich zum N550 im Wesentlichen nicht zu einem verstärkenden Effekt. Die Silanisierung hingegen hat zur Folge, dass die gemessene Spannung bis ca. 200 % der Dehnung erheblich höher als der ungefüllte Kautschuk liegt

und innerhalb dieses Bereichs auch höher ist als der mit N550 gefüllte BIIR. Gleichzeitig wird die Reißdehnung im Vergleich zum ungefüllten Kautschuk um das Vierfache reduziert. Die reduzierte Reißdehnung in Kombination mit der reduzierten Reißfestigkeit könnten Hinweise auf vorliegende Fehlstellen sein.

Andererseits widersprechen die Ergebnisse der der klassischen Lehrmeinung, dass bessere Wechselwirkung den Payne-Effekt und damit den Modul reduziert. Die Silanisierung der NFC hat zur Folge, dass sich die Cellulose besser in der Matrix verteilt und dadurch erst in der Lage ist, ein durchgehendes Netzwerk zu bilden. Der Verlauf der Zug-Dehnungskurven der verteilten Cellulose scheint dem von Faser-verstärkten Elastomeren zu entsprechen: Ein anfangs nahezu linearer Anstieg, dann ein kurzer Kraftabfall und Bruch.

6.3.2.2 Latex Compounding

In Abschnitt 6.2.1 wurde bereits das Koagulationsverhalten der Latices erläutert und die Schwierigkeiten und Vorteile dieser Methode umrissen. Ein Nachteil des Latexmischens ist die unbestimmte verbleibende Füllstoffmenge in der Restlösung nach dem Koagulationsvorgang. Zur Bestimmung der konkreten Füllstoffkonzentration wurden daher für jede Mischung TGA-Messungen durchgeführt und anhand der Kurven auf die Menge des enthaltenen Füllstoffs geschlossen.

Einige Vorarbeiten zeigten in diesem Zusammenhang verbesserte Materialeigenschaften und höhere Verstärkungseffekte, wenn sie über die kontinuierliche Mischweise an der CDLC koaguliert wurden (siehe Abschnitt 3.3.2). Aufbauend darauf wurde die Methode im Zuge der Vorversuche analog auf die resuspendierten kristallinen NCC-s übertragen. Zusätzlich wurden die unter Abschnitt 6.3.1 erläuterten, mit OCTSI und APTES modifizierten NCC-s nach dem letzten Waschvorgang über das gleiche Verfahren eingearbeitet. Im Folgenden sollen die erwähnten gefüllten Proben im Vergleich zum ungefüllten, aber ebenfalls über die CDLC koagulierten BIIR diskutiert werden.

Dazu zeigt Abbildung 57a) den Speichermodul G' von ungefülltem und mit 4 vol% NCC-s gefülltem, nicht-vulkanisiertem BIIR. Verglichen zum ungefüllten BIIR bewirkt die Zugabe der NCC-s eine Zunahme von G' bei kleinen Verformungsamplituden. Da in dieser Darstellung nur eine Füllstoffkonzentration gezeigt ist, kann an dieser Stelle noch keine Aussage über die Perkolationsschwelle getroffen werden.

Hingegen ist dem Vergleich der Speichermoduli zu entnehmen, dass die OCTSI-Modifizierung den Speichermodul für die jeweilige Amplitude leicht erhöht, während die APTES-Modifizierung diesen deutlich absenkt, sodass die Speichermoduli des NCC-APTES gefüllten Kautschuks kaum einen Unterschied zum ungefüllten zeigen. Nach der Theorie sollte die Modifizierung der Oberfläche die Wechselwirkungen der Partikel untereinander reduzieren, was in einer Reduzierung des Speichermoduln resultiert. Interessanterweise trifft dies jedoch nur für die NCC-APTES im BIIR und nicht für die NCC-OCTSI zu. Dies könnte einerseits ein Hinweis auf erfolgreiche APTES Modifizierung und gleichzeitig nicht erfolgreiche OCTSI-Modifizierung sein. Letzteres würde durch gebildete Siloxan-Partikel einen höheren Speichermodul verursachen.

Die zugehörigen Rheometerkurven sind Abbildung 57b) gegenübergestellt.

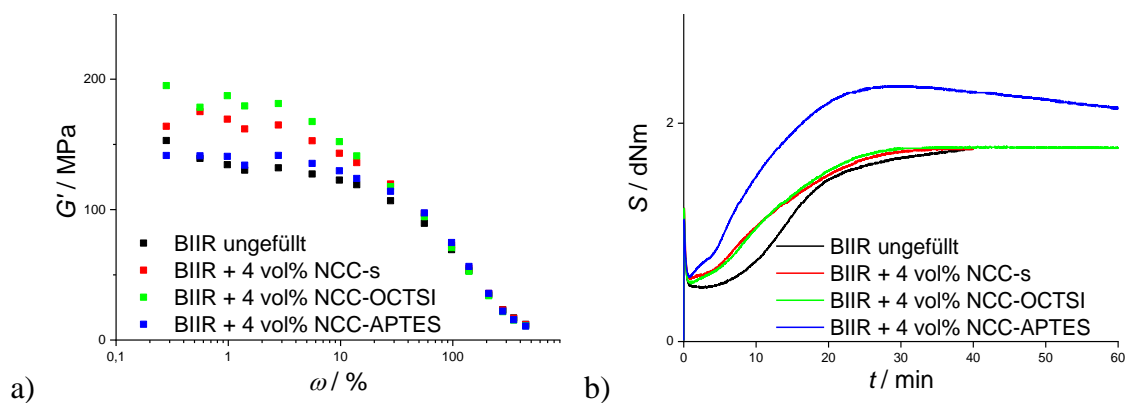


Abbildung 57: Gemessener a) Speichermodul G' und b) das Drehmoment S für verschiedene BIIR Systeme.

Die NCC-s führt im BIIR nicht zu einer wesentlichen Zunahme des Drehmoments, jedoch wird die Inkubationszeit reduziert. Wieder ist es die APTES-Modifizierung, die zum höheren Gesamtdrehmoment und auch des ΔS führt. Im Gegenteil dazu zeigt die NCC-OCTSI keinen Unterschied zur unmodifizierten NCC-s.

Die Zug-Dehnungskurven der BIIR Komposite sind in Abbildung 54 gezeigt. Hier führt die Zugabe der unmodifizierten NCC-s im Vergleich zum ungefüllten BIIR zu einer leicht erhöhten Reißfestigkeit und gleichzeitig leicht reduzierten Reißdehnung. NCC-OCTSI zeigt hingegen keinen Unterschied zum ungefüllten BIIR, während die APTES Modifizierung insgesamt höhere Spannungswerte bei den entsprechenden Dehnungen verursacht wie es auch ausgehend von der Messung der nicht vulkanisierten Systeme (RPA) zu erwarten ist.

Werden alle gezeigten Messungen zusammen betrachtet, so ergibt sich, dass die NCC-s grundsätzlich nur eine sehr geringe Materialverstärkung hervorruft, die sich in diesem Fall in leicht erhöhten Reißfestigkeiten äußert. Die Modifizierung mit OCTSI war vermutlich nicht erfolgreich, wodurch sich möglicherweise einige Siloxan-Partikel gebildet haben. Durch die wahrscheinlich gelungene Modifizierung mit APTES konnte der Speichermodul gesenkt werden, sodass von einer besseren Dispersion ausgegangen werden kann. Möglicherweise ist die dadurch höhere Kontaktfläche mit dem Polymer für die verbesserten Materialeigenschaften verantwortlich. Eine Reaktion der Amino-Gruppe mit dem BIIR ist aufgrund seiner geringen Funktionalität weitestgehend auszuschließen.

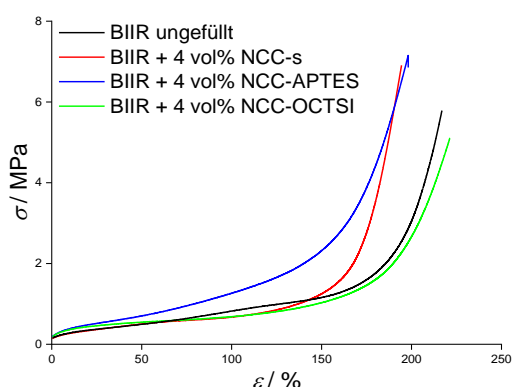


Abbildung 58: Zug-Dehnungskurve von verschiedenen BIIR Systemen.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse der mittels CDLC hergestellten NCC-s BIIR Komposite sollten die nanofibrillierten Partikel auf die gleiche Weise eingearbeitet werden. Dazu zeigt die Abbildung 59a) die Speichermoduli des ungefüllten BIIR verglichen zum NFC-1 I gefüllten BIIR. Vergleichsweise ist auch diejenige NFC-1 I gefüllte BIIR Probe dargestellt, die über das statische Latex Compounding hergestellt wurde (BIIR 8 vol.% NFC-1 statisch).

Wie zuvor erläutert, steigt mit zunehmender Füllstoffkonzentration der Speichermodul an. Prinzipiell ist ab einer gewissen Menge die Perkolationschwelle zu erwarten, die an dieser Stelle jedoch nicht weiter kommentiert werden soll. Trotz der erwarteten besseren Dispersion und deshalb geringeren Speichermoduli bei gleicher Konzentration, ist kein Unterschied zwischen der dynamisch koagulierten und statisch koagulierten Kompositmischung zu sehen.

Der Kraus-Plot in Abbildung 59b) deutet dennoch daraufhin, dass das Latexmischen, in diesem Fall CDLC, zu einem erheblich höheren Verstärkungsfaktor als der mechanisch

gemischten Komposite führt. Wie in Abschnitt 5.2.4 erläutert, wird dieser aus der Steigung der Regressionsgerade berechnet und ist proportional zu dessen Betrag. Er soll an dieser Stelle der Arbeit noch nicht weiter kommentiert werden.

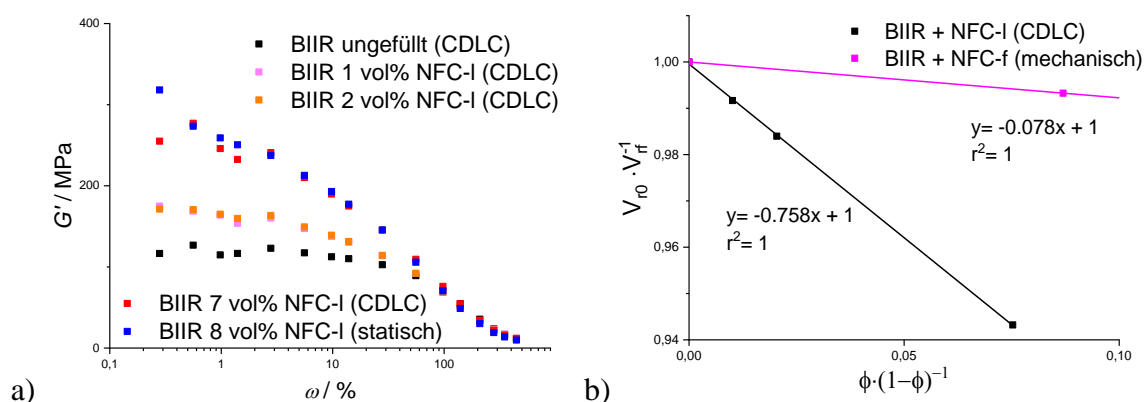


Abbildung 59: a) Speichermoduli (RPA) von unvernetztem, ungefülltem BIIR und unvernetzten mit NFC-I I gefüllten BIIR, Einarbeitung des Füllstoffs erfolgte jeweils über das statische Latex Compounding oder die CDLC; b) Kraus-Plot der mit NFC-I I gefüllten BIIR Vulkanisate, Einarbeitung des Füllstoffs erfolgte entweder über die CDLC oder über das Schmelzmischen (mechanisch).

Dieser Trend setzt sich auch bei der Betrachtung des Zug-Dehnungsverhaltens in Abbildung 60 fort. Während die mechanisch eingearbeitete NFC-f I bei einer Konzentration von 8 vol% im BIIR zu keiner wesentlichen positiven Änderung führt, so zeigen sich bei den mittels Latex-Compounding eingearbeiteten NFC-I I der gleichen Konzentration schon erhebliche Unterschiede.

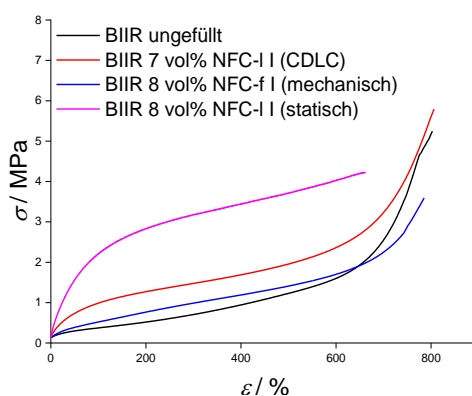


Abbildung 60: Zug-Dehnungskurven verschiedener BIIR gefüllt mit NFC I, mechanisch eingemischt und dynamisch (CDLC) und statisch über das Latex Compounding.

Verglichen zum ungefüllten Kautschuk führen beide gefüllten koagulierten BIIR Komposite zu einem enormen Anstieg der Spannung, insbesondere bei kleinen Dehnungen. Die Reißdehnung und Reißfestigkeit werden hierbei nur unwesentlich beeinflusst. Es kann also festgehalten werden, dass die Nanocellulose im Wesentlichen die Spannung bei

kleinen Dehnungen beeinflusst. Je höher bei gleichbleibender Reißdehnung dieser Effekt ausfällt, desto besser sollte die Verteilung der NFC-I innerhalb der Kautschukmatrix sein.

Bei dieser Betrachtung führt entgegen der Erwartung die CDLC Mischmethode jedoch nicht zu einer besseren Dispersion als das statische Latexcompounding. Die „schlechtere“ Dispersion der NFC-I durch das CDLC Verfahren kann auf die technischen Schwierigkeiten zurückgeführt werden. Die hohe Viskosität der NFC-I bei bereits über 2 vol% in Wasser führt zu erschwertem und vor allem unregelmäßigem Durchfluss durch die Reaktordüsen der CDLC. Dadurch verstopfen die Durchgänge innerhalb eines Mischdurchgangs, sodass dieser nicht nur mehr Zeit benötigt, sondern in diesem Fall auch die Sedimentation der NFC-I innerhalb der Vorratsbehälter eine Rolle spielt. Breitere Düsen zur Umgehung dieser Schwierigkeiten würden wahrscheinlich der feineren Mikrodispersion entgegenwirken.

6.3.3 Unterschied der NFC-I I zu NFC II

Weiterhin wurde in dem Abschnitt 6.1.1 bereits erläutert, dass die zuvor nicht getrockneten NFC-Suspensionen von verschiedenen Herstellern zur Verfügung standen. Hierzu gehörten einerseits die bereits diskutierten NFC-I I, wobei an dieser Stelle der Vergleich zu dem anderen Typ NFC II gezogen werden soll.

Dazu sind in Abbildung 61a) die Rheometerkurven des ungefüllten und gefüllten BIIR gezeigt. Es werden die über das statische Latexcompounding eingearbeiteten NFC-I I mit den gleichermaßen gemischten NFC II verglichen und der Vergleich zum ungefüllten und zum Ruß-gefüllten BIIR (BIIR-N550) gezogen. Alle Füllstoffe liegen dabei in den gleichen Konzentrationen vor.

Verglichen zum ungefüllten BIIR weist der BIIR-N550 ein insgesamt höheres Drehmoment, ein höheres ΔS und eine deutlich verkürzte Inkubationszeit auf. Letztere ist auf die Reaktionsbeschleunigung durch funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Rußpartikel zurückzuführen, wobei in diesem Fall aufgrund der beschleunigenden Wirkung von basischen Verbindungen von Stickstoff-haltigen Funktionalitäten auszugehen ist. Der gleiche Trend findet sich auch bei beiden NFC-gefüllten Messungen wieder. Allerdings ist die Inkubationszeit der NFC-I I höher als die der NFC II und diese wiederum höher als die des N550. Weiterhin zeigt sich für die NFC-I I verglichen zum BIIR-N550 in etwa das gleiche ΔS , wobei das Drehmoment insgesamt etwas niedriger liegt.

Interessanterweise ist das minimale Drehmoment der NFC II gefüllten Kautschukprobe auf dem gleichen Niveau wie das der BIIR-N550, wobei das maximale Drehmoment etwas höher liegt als die besagte Vergleichsprobe, was einem höheren ΔS entspricht. Dieses ist proportional zum Verstärkungsparameter nach Wolff, wodurch sich diesem Ergebnis nach, eine höhere Verstärkung durch die NFC II als durch N550 ergäbe.

In Abbildung 61b) ist der Kraus-Plot der drei gefüllten Systeme gezeigt. Wie bereits erläutert, ist die Steigung der linearen Regression proportional zum Verstärkungsparameter. Sowohl der NFC-I I als auch der NFC II gefüllte BIIR weisen nahezu die gleichen Verstärkungsfaktoren auf. Demnach ist die Lösungsmittelquellbeständigkeit der NFC-gefüllten BIIR unabhängig vom Typ der NFC oder ihrer Qualität.

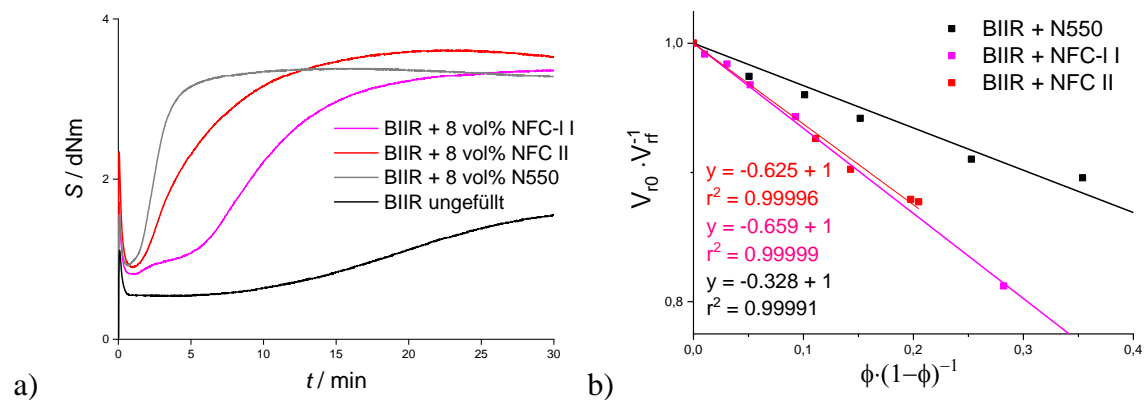


Abbildung 61: Rheometerkurven des ungefüllten BIIR verglichen mit gefüllten Systemen. b) Kraus-Plot für BIIR Systeme gefüllt mit N550, NFC-I I und NFC II.

Die Zug-Dehnungskurven der drei Systeme sind in Abbildung 62 a) und b) für verschiedene NFC-I I und NFC II Konzentrationen gegenüber dem ungefüllten und Ruß-gefüllten BIIR gezeigt. Wird zunächst nur der Kurvenverlauf des BIIR-N550 in Abbildung 62 b) betrachtet, so fällt auf, dass verglichen zum ungefüllten BIIR eine erhebliche Erhöhung der Reißfestigkeit und der Spannung resultiert während die Reißdehnung unverändert bleibt. Wird der bereits diskutierte Verlauf der NFC-I bei 8 vol.% hinzugenommen, so zeigt sich eine deutlich höhere Spannung bei kleinen Dehnungen, die zumindest bis etwa 350 % oberhalb der Werte des mit 10 vol.% gefüllten N550 Vulkanisats liegt. Bei den hier gezeigten noch höher gefüllten Vulkanisaten mit 22 vol.% NFC-I I ist die Spannung bei kleinen Dehnungen vergleichsweise höher.

Im Gegenteil dazu führt der Zusatz der NFC II zu einer ähnlich hohen Spannung bei kleinen Dehnungen, jedoch auch zu einer erhöhten Reißfestigkeit, bei gleichbleibender Dehnung.

Auch hier führen höhere Mengen der NFC II zu insgesamt höheren Steifigkeiten, allerdings wird die Reißdehnung nur auf etwa 300 % herabgesenkt.

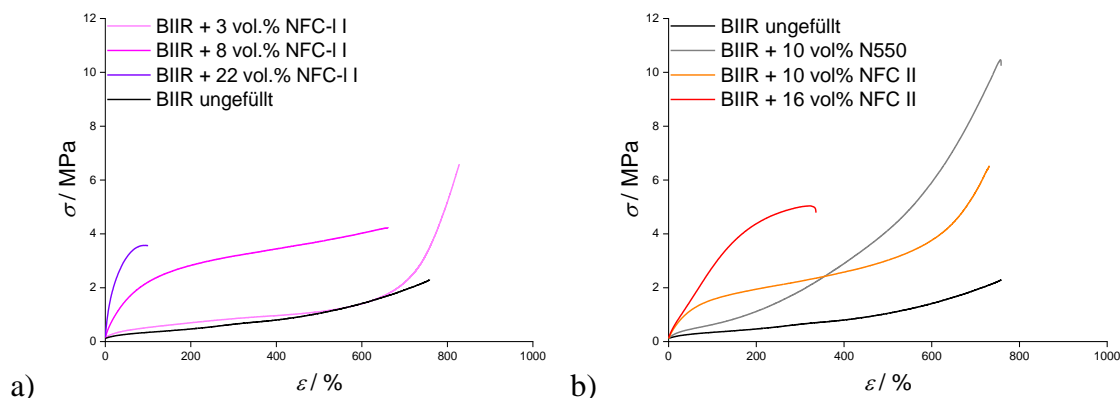


Abbildung 62: Zug-Dehnungskurven gefüllter und ungefüllter BIIR Systeme. a) BIIR und verschiedene Konzentrationen der NFC-I I; b) BIIR und verschiedene Konzentrationen der NFC II, Vergleich zum BIIR-N550.

6.3.4 Zusammenfassende Betrachtung

Das Schmelzmischen eignet sich, zumindest in der betrachteten Art und Weise, nur bedingt für die Herstellung gut dispergierter Nanocellulose/Kautschuk Systeme. Die Dispersion der Nanocellulose lässt sich durch vorhergehende Suspendierung in geeigneten organischen Flüssigkeiten, hier insbesondere Ethanol, deutlich verbessern. Ein Kautschuk mit höherer Polarität würde in diesem Zusammenhang die Dispersion begünstigen. Allerdings würden dennoch lange Mischzeiten und hohe Temperaturen für nur 8 vol.% NFC-f I benötigt werden, sodass ein Polymerabbau kaum zu verhindern wäre (beispielsweise durch mechanische und oxidative Alterung). Dieser könnte bei der geringen Füllstoffmenge und der damit verbundenen Verstärkung nicht kompensiert werden.

Weiterhin bleibt die Menge der „einmischbaren“ Cellulose limitiert, da bereits geringen Mengen NFC zu hohen Viskositäten führen, sodass sehr hohe Volumina benötigt werden. Zur Umgehung dieser Faktoren wäre beispielsweise eine Verarbeitung in einem Doppelschneckenextruder denkbar, wobei die Suspension kontinuierlich hinzugegeben werden könnte, was eine höhere Zugabe Geschwindigkeit ermöglicht.

Das Latexcompounding führt im Vergleich zum mechanischen Mischen zu einer deutlich besseren Dispersion. Am Beispiel der NFC-I I konnte außerdem gezeigt werden, dass das statische Koagulieren aufgrund der hohen Viskosität der NFC-Suspension zu besserer Dispersion führt als das dynamische CDLC Verfahren.

Der Qualitätsunterschied zwischen den NFC-Typen macht sich auch in den Komposit-Eigenschaften bemerkbar. Der verstärkende Effekt der NFC II ist insbesondere bei der Zug-Dehnungsprüfung als vorteilhafter zu betrachten. Die Ursache für die „bessere“ Verstärkung ist wahrscheinlich einerseits die größere BET-Oberfläche der NFC II verglichen zu NFC-I I und andererseits die deutlich kleineren Aggregate. Beide Faktoren führen zu einer größeren Kontaktfläche zwischen Polymer und Füllstoff, sodass eine höhere Effizienz zu erwarten ist.

Weiterhin scheint die Oberflächenmodifizierung der Cellulose grundsätzlich einen Einfluss auf die Eigenschaften der Komposite zu haben, der mindestens in einer besseren Dispersion resultiert. Allerdings fehlen die Methoden, um den konkreten Nachweis der gelungenen Modifizierung zu erbringen. Weiterhin ist nicht klar, ob die reversible C-O-Si-Bindungen während des unbedingt notwendigen Waschvorgangs hydrolysiert werden. Aus diesem Grund wurde in den folgenden Kapiteln eine *in situ* Modifizierung im Kautschuk vorgenommen.

Im Hinblick auf die positiven Ergebnisse der APTES Modifizierung im BIIR Kautschuk wurden weitere Mischungen ebenfalls mit diesem Silan hergestellt. Für die weiteren Kautschuke NBR und NR wurden aufgrund der Doppelbindungen Schwefelsilane genutzt, um möglicherweise kovalente Polymer-Füllstoff-Bindungen herzustellen.

6.4 Verstärkung mit nanofibrillierter Cellulose (NFC II)

In den folgenden Kapiteln soll die Verstärkungswirkung von NFC II in BIIR, NBR und NR diskutiert werden. Als Referenz dienen jeweils das ungefüllte Elastomer und ein N550/Kautschuk Komposit. Weiterhin wird ein Hybridsystem beider Füllstoffe in jeweils derselben Matrix betrachtet und deren möglicherweise vorhandene, fehlende oder aufhebende Wechselwirkung erläutert.

Eine Konzentrationsreihe der Vulkanisate mit dem Hybrid-Füllstoffsystem besteht dabei aus einer konstant gehaltenen Menge NFC II, die analog zu den übrigen NFC II Proben silanisiert wurde, und einer sich erhöhenden Menge des anschließend mechanisch eingearbeiteten Rußes N550. Die Konzentrationsangaben des Hybrids beziehen sich jeweils auf die Summe der Mengen beider Füllstoffe und werden zum Vergleich in Volumenprozent angegeben.

Details zur Herstellung und Zusammensetzung der diskutierten Mischungen werden ebenfalls in den nachfolgenden Kapiteln erläutert, sind jedoch ausführlich in den Abschnitten 9.5 „Verwendete Rezepturen“ und 4.3 „Herstellung der Komposite“ zu finden.

6.4.1 NFC/BIIR Komposite und Hybridsysteme mit Ruß

Wie in den vorliegenden Kapiteln erläutert, wurden auch für diese Untersuchungen die NFC II über die statische Koagulation mit dem Sekundärlatex des BIIR hergestellt (siehe Abschnitt 4.3.1.1). Die anschließende *in situ*-Silanisierung des getrockneten Komposits im Innenmischer (siehe Abschnitt 4.3.2) erfolgte mithilfe des bifunktionellen, technisch eingesetzten Bis(triethoxysilylpropyl)-Tetrasulfids (TESPT), da dieser laut Hersteller eine höhere Mischbarkeit mit der BIIR-Matrix selbst aufweist. Aufgrund der besseren Durchmischung im Kautschuk wird erfolgreiche Modifizierung auch bei kurzer Mischzeit erwartet.

Eine Übersicht über die im folgenden diskutierten Proben und deren eingesetzte Mengen ist in Tabelle 12 dargestellt. Die Referenzmaterialien werden hier der Übersicht halber nicht gezeigt.

Tabelle 12: Überblick über die eingesetzten Füllstoffmengen und Zusammensetzung der BIIR-Komposite.

	c(NFC) / phr	c(Ruß) / phr	Massenverhältnis (NFC:Ruß)	c(Gesamt) / vol. %
BIIR + NFC II	6	0	-	4.5
BIIR + NFC II	13	0	-	10
BIIR + NFC II	23	0	-	16.5
BIIR + NFC II	24	0	-	17
BIIR + NFC II	10	0	1:0	8
BIIR + NFC II	10	5	2:1	10
+ N550				
BIIR + NFC II	10	15	0.7:1	14
+ N550				

6.4.1.1 Lösungsmittelquellbeständigkeit

Der Butylkautschuk ist im Allgemeinen bekannt für seine Impermeabilität gegenüber Gasen, jedoch ist seine Beständigkeit gegenüber organischen Flüssigkeiten und Ölen aufgrund der chemischen Struktur nur sehr beschränkt. Ein wichtiger Faktor für die verstärkende Eigenschaft wäre hierbei also die Erhöhung der Beständigkeit gegenüber unpolaren Lösungsmitteln. Eine Möglichkeit dieser Eigenschaft einen konkreten Wert zu geben ist die Beurteilung der Quellung des Komposits. Mithilfe der zeitlichen Auflösung der gravimetrischen/volumetrischen Veränderung des Probekörpers bei der Zugabe eines organischen Lösungsmittels kann auch der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

Diese Messungen wurden für den gefüllten und ungefüllten BIIR nach beiden Methoden, demnach volumetrisch und gravimetrisch jeweils in Toluol, durchgeführt. Darauf wurde anschließend nach Crank^[148] der genäherte Diffusionsparameter gemäß Gleichung (13) berechnet (siehe Abschnitt 5.2.5). Die erhaltenen Daten sind bereits umgerechnet in Abbildung 63 gezeigt.

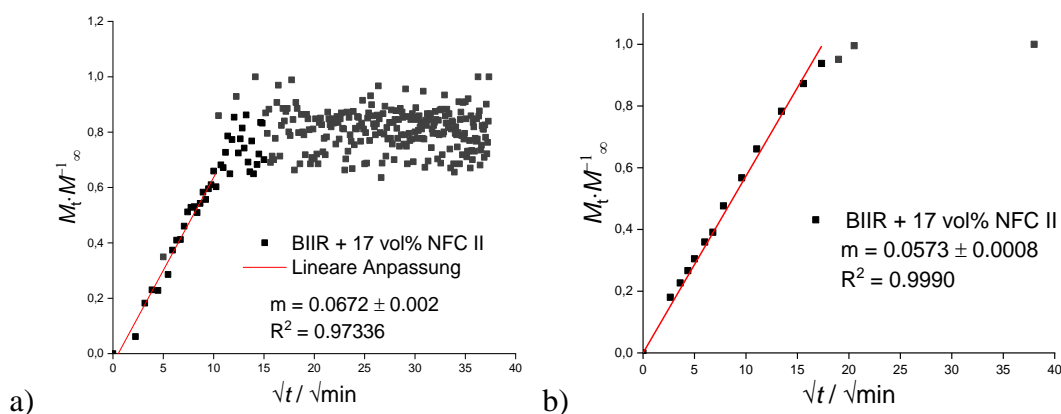


Abbildung 63: Vergleich der Auswertungen zur Bestimmung der Steigung m und Berechnung des Diffusionskoeffizienten. a) Werte aus volumetrischer Messung, b) Werte aus gravimetrischer Messung.

Die exemplarisch gezeigten Auswertungen nach zwei Methoden sollen verdeutlichen wie hoch die systematische Unsicherheit bei der Auswertungsmethode nach Crank ist. Anhand der so bestimmten Steigung lassen sich die Diffusionskoeffizienten berechnen. Aufgrund der vergleichsweise hohen Unterschiede beider zur Auswertung nutzbaren Steigungen (0.0684 und 0.0573) ergeben sich auch entsprechende Abweichungen in den Diffusionskoeffizienten.

Dennoch wurden aus den Anfangssteigungen die Diffusionskoeffizienten berechnet und in Tabelle 13 zusammengefasst. Obwohl es eine Konsequenz der vorhin erläuterten

unterschiedlichen Steigungen darstellt, scheint es nicht sinnvoll, dass die Diffusionskoeffizienten beider Messungen und mehr als eine Dekade voneinander abweichen. Die theoretische Überlegung, die dieser Methode zugrunde liegt, geht von einem Festkörper aus, der sich während der Diffusion des Lösungsmittels in den Festkörper nicht ausdehnt und dessen Volumen entsprechend konstant bleibt („poröser Zylinder“). Insbesondere Elastomere sind aufgrund der Vernetzung jedoch dafür bekannt bei Lösungsmittelaufnahme aufzuquellen, ohne dass sich der Probekörper auflöst. Vielmehr nehmen Elastomere gar nichts auf, ohne dass sie dabei quellen, wodurch eine Volumenzunahme des Elastomers gleich der Massenzunahme ist.

Tabelle 13: Vergleich der volumetrisch und gravimetrisch bestimmten Diffusionskoeffizienten für den ungefüllten und gefüllten BIIR.

	$D_{\text{gravimetrisch}} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_{\text{volumetrisch}} / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
BIIR + 17 vol% NFC II	$5.9 \cdot 10^{-8} \pm 0.05 \cdot 10^{-8}$	$6.4 \cdot 10^{-7} \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$
BIIR + 10 vol% NFC II/N550	$5.3 \cdot 10^{-8} \pm 0.04 \cdot 10^{-8}$	$6.6 \cdot 10^{-7} \pm 0.2 \cdot 10^{-7}$
BIIR + 20 vol% N550	$7.6 \cdot 10^{-8} \pm 0.06 \cdot 10^{-8}$	$26.4 \cdot 10^{-7} \pm 0.1 \cdot 10^{-7}$

Trotz aller methodischen Abweichungen kann den Messungen entnommen werden, dass die NFC II in der BIIR-Matrix verglichen zu den Ruß-gefüllten Vulkanisaten erheblich geringere Diffusionskoeffizienten aufweisen. Der Diffusionskoeffizient des NFC II/ N550 Hybridsystems im BIIR ist ähnlich dem des mit reiner NFC II gefüllten Systems. Dies bedeutet, dass das voluminöse Netzwerk der NFC II die Lösungsmittelmoleküle daran hindert in die Kautschukmatrix einzudringen bzw. durch die Anbindung an das Polymer das freie Volumen reduziert.

Zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameters C wurde zusätzlich die Gleichgewichtsquellung durchgeführt (siehe Abschnitt 5.2.4). Die Auswertung erfolgte nach Kraus, um mögliche Einflüsse der Vernetzungsdichte zu eliminieren. Abbildung 64 stellt den so bestimmten Kraus-Plot dar. Aus der Steigung m kann der Wechselwirkungsparameter C berechnet werden, beide Werte sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

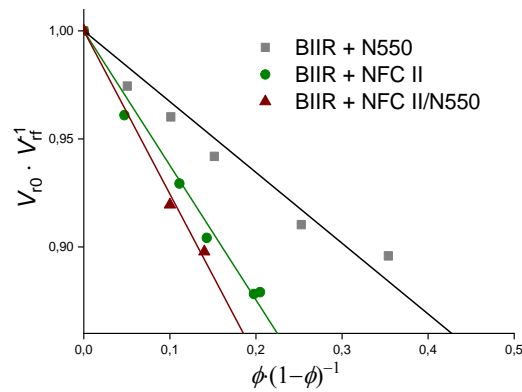


Abbildung 64: Kraus Plot für gefüllte BIIR Systeme.

Tabelle 14: Berechnete Kraus-Parameter für die gefüllten BIIR-Systeme.

	m	C
BIIR + NFC II	0.66 ± 0.01	2.0 ± 0.01
BIIR + N550	0.33 ± 0.08	1.4 ± 0.08
BIIR + NFC II/N550	0.74 ± 0.02	2.2 ± 0.04

Der Wechselwirkungsparameter C des Ruß-gefüllten Systems weist den geringsten Wert auf, während das Hybrid-System die höchste Wechselwirkung aufweist. Das mit reiner NFC II gefüllte Elastomer liegt dazwischen. Die so errechneten Werte können als Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen betrachtet werden. Höhere Werte entsprechen demnach einem stärkeren verstärkenden Effekt der Elastomermatrix.

Der höhere Parameter für die Cellulose-gefüllten Vulkanisate entsprechen nach dieser Interpretation demnach einer stärkeren Wechselwirkung mit den Kautschukmolekülen als es die Ruß-Partikel tun. Unter der Berücksichtigung, dass die NFC-enthaltenden Vulkanisate mit Silan versetzt wurden, um u.a. eine kovalente Verbindung zwischen NFC und Polymerketten zu ermöglichen, ist es plausibel, dass die chemischen Wechselwirkungen höher sind. Weiterhin weist der Füllstoff NFC eine Anisotropie auf, die zusammen mit der größeren spezifischen Oberfläche entsprechend mehr Kontaktfläche bietet, um mit dem Polymer zu interagieren.

Die Erkenntnisse beider angeführten Messungen führen zu der Erkenntnis, dass NFC II, zumindest, wenn sie auf die hier dargestellte Art und Weise hergestellt wird und mit dem hier gezeigten Ruß-System verglichen wird, einen höheren verstärkenden Einfluss auf den

BIIR hat. Auch geht aus den Messungen der Wechselwirkungsparameter hervor, dass die Effizienz durch Kombination beider Füllstoffe noch erhöht werden kann.

6.4.1.2 Viskoelastizität und mechanische Belastbarkeit

Für gefüllte Systeme ist besonders der Payne-Effekt von Bedeutung, da dessen Messung einerseits eine Einschätzung über die Dispersion des Füllstoffs in der Kautschukmatrix und andererseits die Bestimmung der Perkolationsschwelle erlaubt. Zum Vergleich verschiedener Füllstoffsysteme wurde der Payne-Effekt definiert als die auf den ungefüllten Kautschuk normierte Differenz des Speichermoduls bei der kleinsten und größten gemessenen Amplitude ($\frac{\Delta G'_f}{\Delta G'_{uf}}$).

Für die gefüllten Systeme ist in Abbildung 65 der Payne-Effekt graphisch in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration dargestellt.

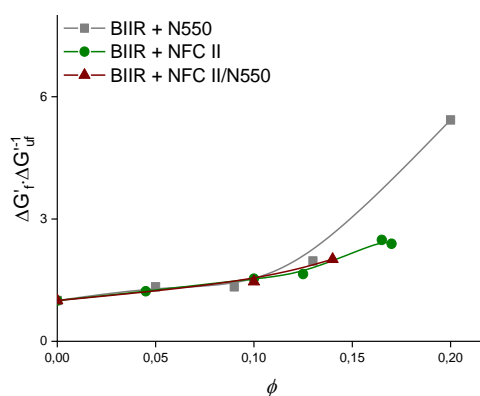


Abbildung 65: Berechneter Payne-Effekt für nicht-vulkanisierte Mischungen, aus RPA-Messungen.

Es ist im betrachteten Füllgrad-Bereich kein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Füllstofftypen, NFC II, N550 und NFC II & N550 (Hybrid), zu erkennen. Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die gewählten Konzentrationen unterhalb der Perkolationsschwelle liegen.

Weiterhin zeigt Tabelle 15 die aus den aufgezeichneten Rheometer-Daten die nach Wolff berechneten Verstärkungsparameter α (siehe Abschnitt 5.2.2, Gleichung (6)). Auch hier zeigt sich kein wesentlicher Unterschied. Allerdings muss bei dieser Messung berücksichtigt werden, dass die Werte auf einer sehr einfachen Annahme beruhen und hier möglicherweise nur begrenzt aussagekräftig sind.

Tabelle 15: Berechnete Verstärkungsfaktoren nach Wolff für BIIR gefüllt mit NFCII, N550 und dem Hybridsystem aus NFCII und N550.

	α
BIIR + NFC II	18 ± 1
BIIR + N550	19 ± 1
BIIR + NFC II/N550	19 ± 1

Deshalb wurden weitere Messungen zur Beurteilung des verstärkenden Effekts anhand anderer Effekte durchgeführt. Beispielsweise wurden Zug-Dehnungsversuche durchgeführt, welche nach Füllstoff-System sortiert in Abbildung 66 a) bis c) wiedergegeben werden.

Alle Füllstoffe haben gemeinsam, dass sie mit steigendem Füllgrad den Anfangsmodul des Kautschuks erhöhen. Wie bereits im Rahmen der Vorversuche festgestellt, ergeben Ruß-gefüllte BIIR hohe Reißfestigkeiten im Vergleich zum ungefüllten Kautschuk. Die Reißdehnung nimmt zwar bei allen Systemen mit steigendem Füllgrad ab, jedoch bei dem mit NFC II kombinierten BIIR sehr viel ausgeprägter als bei dem Ruß-gefüllten Proben.

In Abbildung 66d) sind die Zug-Dehnungsverläufe aller drei Füllstoffsysteme, N550, NFC II und Hybridsystem, gezeigt. Während der mit 20 vol.% N550 gefüllte BIIR bis etwa 300 % Dehnung einen Wert von 3 MPa erreicht, so führt NFC II schon bei Dehnungen von etwa 100 % zu Spannungen von 2 MPa. Nach etwa 300 % Dehnung steigt die Spannung der Ruß-gefüllten Probe stetig bis zu einer Reißfestigkeit von über 12 MPa, während der NFC II gefüllte Elastomer abflacht und schon bei etwa 4 MPa reißt. In dieser Darstellung ergibt der mit dem Hybridsystem gefüllte BIIR eine nahezu optimale Kombination beider Füllstoffeffekte. Bereits bei kleinen Dehnungen werden hohe Spannung erreicht, während oberhalb von (in diesem Fall) 300 % eine stetige Zunahme folgt, bis die Probe bei ungefähr 9 MPa reißt.

Diese Darstellung lässt die Vermutung zu, dass die Eigenschaften beider Füllstoffe erfolgreich kombiniert werden können, je nach den gewünschten Anforderungen. So könnte die deutlich höhere Steifigkeit verursacht durch die NFC II mit der hohen Reißfestigkeit des Rußes in einem Material vereint werden.

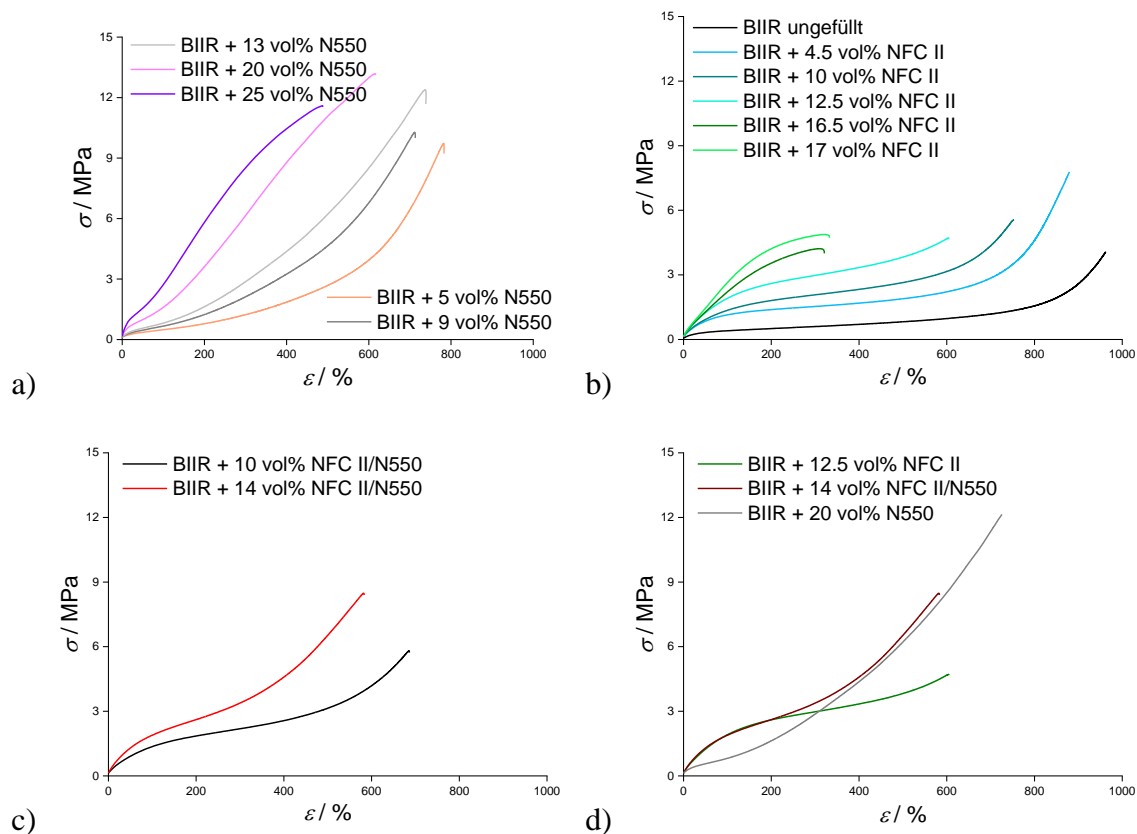


Abbildung 66: Zug-Dehnungskurve für BIIR Vulkanisate gefüllt mit a) N550, b) NFC II und c) und d) dem Hybridsystem aus NFC II/ N550

Um die Materialsteifigkeit deutlicher darzustellen, wird der Young-Modul aus der Anfangssteigung einer jeden Kurve bestimmt (siehe Abschnitt 5.2.9). Die so berechneten Moduli sind in Abbildung 67a) im Vergleich zur gemessenen Materialhärte in Shore A (Abbildung 67b) gezeigt.

Die NFC II gefüllten Vulkanisate weisen insgesamt höhere Young-Moduli bzw. Materialsteifigkeiten verglichen zu den Ruß-gefüllten Proben auf. Die konzentrationsabhängige Darstellung lässt möglicherweise jedoch weitere Interpretationen zu. Mit zunehmender Ruß-Konzentration steigt die Steifigkeit erst ab einer gewissen Konzentration, dafür rapide an (Perkolationsschwelle). Im Gegensatz dazu nimmt der Modul für NFC-Vulkanisate deutlich langsamer zu, wobei sich die Werte für hohe Konzentrationen annähern. Die Steifigkeiten der Hybridsysteme liegen erwartungsgemäß zwischen den Werten der reinen Füllstoffe.

Die hohe Steifigkeit und vor allem deren Erhöhung mit zunehmender Konzentration ist ein Indiz für das Vorhandensein eines Cellulose-Netzwerks, welches bei kleinen Dehnungen materialverstärkend wirkt und bei einer gewissen Dehnung (hier ca. 300 %) aufbricht.

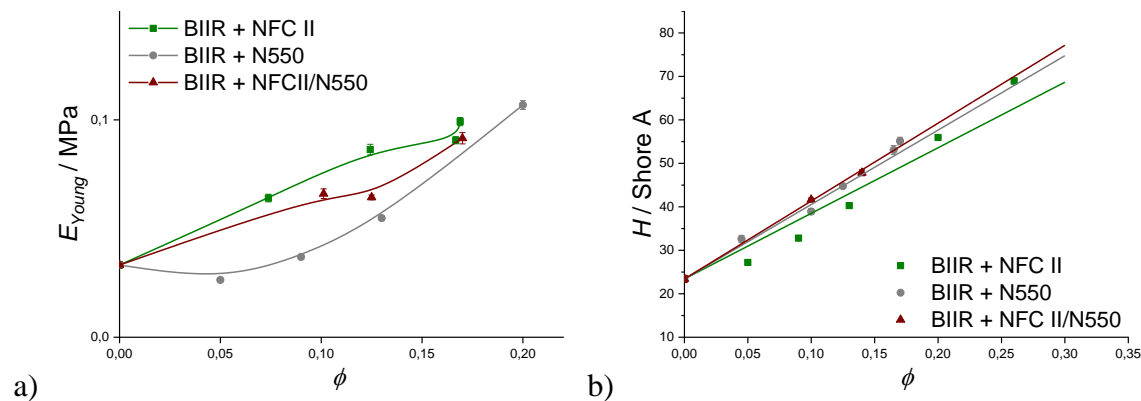


Abbildung 67: a) Berechneter Young-Modul als Maß für die Steifigkeit einer Probe und b) gemessene Härten für den gefüllten BIIR.

Die hohe Steifigkeit und vor allem deren Erhöhung mit zunehmender Konzentration ist ein Indiz für das Vorhandensein eines Cellulose-Netzwerks, welches bei kleinen Dehnungen materialverstärkend wirkt und bei einer gewissen Dehnung (hier ca. 300 %) aufbricht.

Die Steifigkeit eines Materials geht häufig auch mit einer erhöhten Härte einher. Im Gegensatz dazu, weisen die NFC-gefüllten Komposite leicht niedrigere Werte auf. Da die Härte der Hybridmaterialien in der Größenordnung des Rußes liegt, ist anzunehmen, dass diese Eigenschaft allein vom Ruß dominiert wird.

Weiterhin soll dynamisch-mechanische Analyse herangezogen werden, um den Effekt des Füllstoffs auf viskoelastischen Eigenschaften hin zu überprüfen. Allerdings soll hier nur das Verhältnis des Verlustmoduls zum Speichermodul, der $\tan(\delta)$ diskutiert werden.

Dazu sind in Abbildung 68 die $\tan(\delta)$ Verläufe vom ungefüllten und NFCII gefülltem BIIR (Abbildung 68a)) und die des Hybridsystems (Abbildung 68b)) gezeigt.

Das Maximum des $\tan(\delta)$ fällt auch mit der Glasübergangstemperatur des Komposits zusammen. Aufgrund der leichten Verschiebung des Maximums bei den NFC II gefüllten Systemen zu etwas höheren Temperaturen ist von einer leichten Verschiebung des Glaspunktes auszugehen. Dies ist auf vorhandene Füllstoff-Polymer Wechselwirkungen zurückzuführen. Ein höherer Glaspunkt bedeutet, dass eine geringere Kettenbeweglichkeit vorliegt bzw. ein reduziertes freies Volumen.

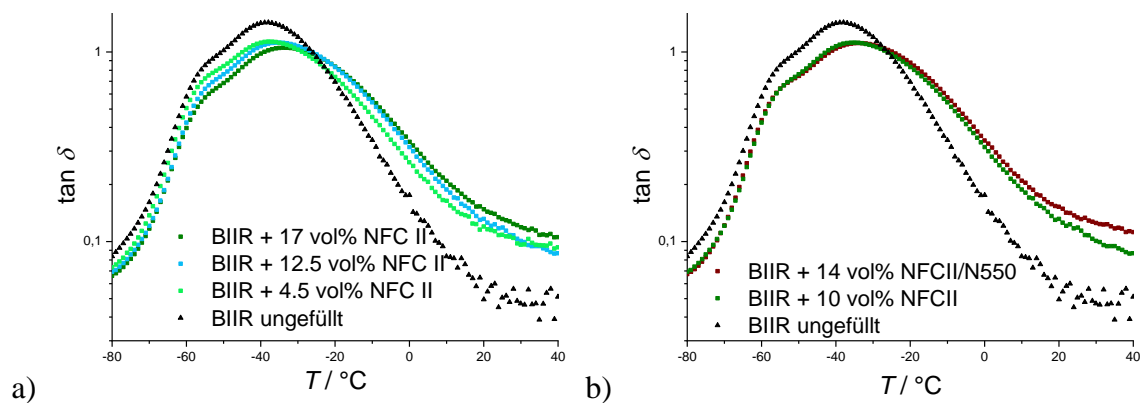


Abbildung 68: Tan(δ)-Verläufe für gefüllte und ungefüllte BIIR-Vulkanisate als Ergebnis der DMA-Prüfung.

6.4.1.3 TEM-Untersuchungen

In Abbildung 69 sind TEM Aufnahmen der gefüllten BIIR Kautschuken gezeigt. Abbildung 69a) und b) zeigt die Dispersion einer mit NFC-I I gefüllten und NFC II gefüllten Probe.

Der helle Hintergrund ist als BIIR-Matrix zu interpretieren, während der graue bzw. dunkle Bereich den NFC Clustern zugeordnet werden kann. Die kleineren, hellgrauen und sphärischen Bereiche sind weitere Bestandteile, wie Zinkoxid oder Verunreinigungen.

Die NFC-I I weist große sichtbare Fasern auf, deren Abmessungen auf dem Bild nicht erkennbar sind und aus diesem Grund nicht weniger als $5 \mu\text{m}$ lang sein dürften. Daraus kann geschlossen werden, dass die Phasen vorwiegend getrennt voneinander vorliegen. Ebenso liegt die Breite der als Fasern eingeordneten Bereiche bei über 500 nm . Die NFC II hingegen zeigt in dem betrachteten Bereich eine homogenere Verteilung, wobei die grauen Bereiche deutlich kleiner als die der NFC-I I sind und in voller Länge sichtbar vorliegen. Eine der Fasern weist Abmessungen von etwa $2 \mu\text{m}$ und eine Breite von 100 nm auf. Abbildung 69c) zeigt eines der beiden Hybridsysteme von NFC II und N550.

Die kleinen sphärischen, schwarzen Punkte können den Ruß-Partikeln zugeordnet werden. Wie bereits vermutet liegen die Cellulose-Phase und der N550 getrennt voneinander vor. Die gute Verteilung der Rußpartikel lässt auf gute Mikrodispersion schließen.

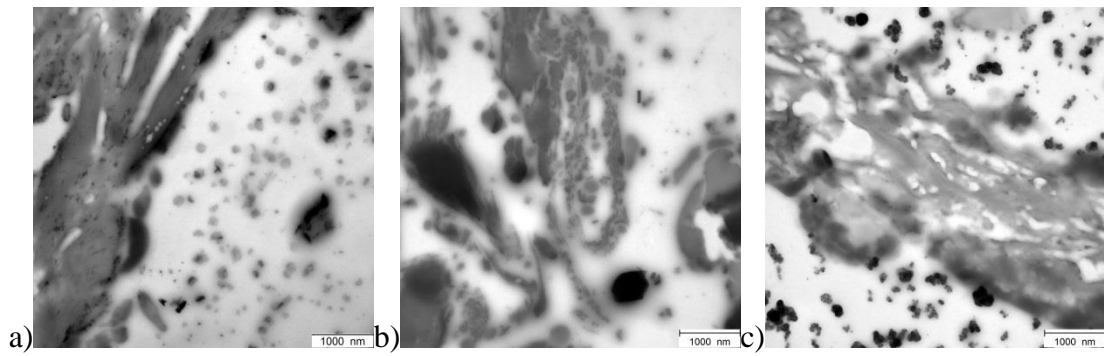


Abbildung 69: TEM-Aufnahmen von BIR Kautschuk gefüllt mit a) 22 vol% NFC-I I, b) 17 vol% NFC II, c) 14 vol% NFC II/N550

6.4.2 NFC/NR Komposite und Hybridsysteme

Zur Beurteilung des Verstärkungseffektes der NFC II wurden analog zum BIIR mehrere Vulkanisate verschiedener Konzentrationen zwischen 9 vol% und 26 vol% NFCII hergestellt. Ebenso wurde ein mit 17 vol% NFC II gefüllter NR zur Herstellung des Hybridsystems verwendet. Eine *in situ* -Silanisierung erfolgte auch hier für alle NFC II gefüllten Elastomere entsprechend den gezeigten BIIR Vulkanisaten. Aufgrund der etwas höheren Polarität des NR wurde das TESPT durch Mercaptopropyl(trimethoxy)silan (MRPS) ersetzt, um eine bessere Mischbarkeit mit NFC II zu erzielen. Tabelle 16 zeigt eine Übersicht über die in diesem Abschnitt diskutierten gefüllten NR Komposite sowie eingesetzte Konzentrationen. Die Referenzen werden hier nicht dargestellt.

Tabelle 16: Überblick über die eingesetzten Füllstoffmengen und Zusammensetzung der NR-Komposite.

	c(NFC) / phr	c(Ruß) / phr	Massenverhältnis (NFC:Ruß)	c(Gesamt) / vol%
NR + NFC II	41	0	-	26
NR + NFC II	18	0	-	13
NR + NFC II	15	0	-	11
NR + NFC II	11	0	-	9
NR + NFC II	25	0	1:0	17
NR + NFC II + N550	25	5	5:1	19
NR + NFC II + N550	25	10	2.5:1	21
NR + NFC II + N550	25	20	1.25:1	24
NR + NFC II + N550	25	50	0.5:1	32

6.4.2.1 Mechanische Belastbarkeit

NR Kautschuke sind unter anderem bekannt für ihre sehr guten mechanischen Eigenschaften, die sich beispielsweise aufgrund der in einer hohen Reißfestigkeit zeigen. Dazu sind in Abbildung 70a) bis c) die aufgezeichneten Zug-Dehnungskurven der drei

gefüllten NR Systeme gezeigt, während in d) der Young Modul in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration dargestellt ist.

Verglichen zum BIIR, bewirkt auch im NR-Kautschuk die Zugabe des N550 eine deutliche Erhöhung der Reißfestigkeit, wobei eine leichte Abnahme der Reißdehnung zu verzeichnen ist. Hingegen zeigen auch hier die NFC II sehr hohe Materialsteifigkeiten bei unveränderter Reißfestigkeit und stärker reduzierter Reißdehnung.

Weiterhin ist zu vermerken, dass das Hybridsystem beider Füllstoffe nicht wie im BIIR zur Kombination der erläuterten Eigenschaften führt. Stattdessen ist durch die höhere Ruß-Zugabe lediglich eine weitere Erhöhung der Materialsteifigkeit sowie eine sinkende Reißdehnung bei gleichbleibender Reißfestigkeit zu verzeichnen.

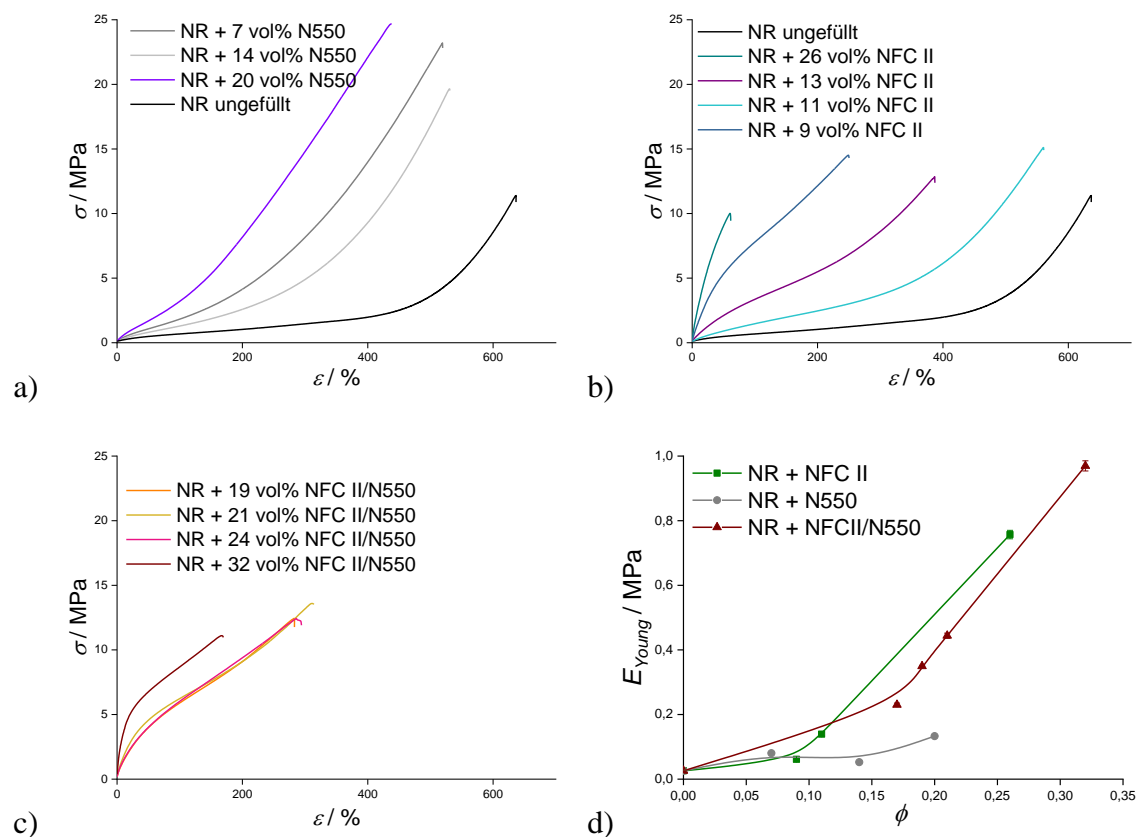


Abbildung 70: Aufgezeichnete Zug-Dehnungskurven für a) N550 gefüllte und b) NFC II gefüllte, c) gefüllt mit NFCII/N550 BIIR Komposite. d) Graphische Darstellung des berechneten Young-Moduls zur Beurteilung der Steifigkeit für alle drei gefüllten NR-Konzentrationsreihen.

Insbesondere durch die Betrachtung des Young-Moduls die verstärkende Wirkung der NFC II im NR deutlich. Während im BIIR die Young-Moduli mit steigender Füllstoffkonzentration weniger stark anstiegen als die des Rußes, sodass sich beide Werte mit zunehmenden Konzentrationen annäherten, weist im NR die NFC II ab etwa 10 vol.%

einen enormen Anstieg der Steifigkeit mit steigender Konzentration auf. Die so erreichten Moduli sind mit technischen Rußen wahrscheinlich nicht möglich.

In Abbildung 71 sind ergänzend dazu einerseits a) die Materialhärte und andererseits b) die Rückprallelastizität für die gefüllten Systeme dargestellt. Entsprechend zur höheren Steifigkeit weisen die NFC II enthaltenden Komposite leicht erhöhte Shore-A-Härten im Vergleich zum N550 auf.

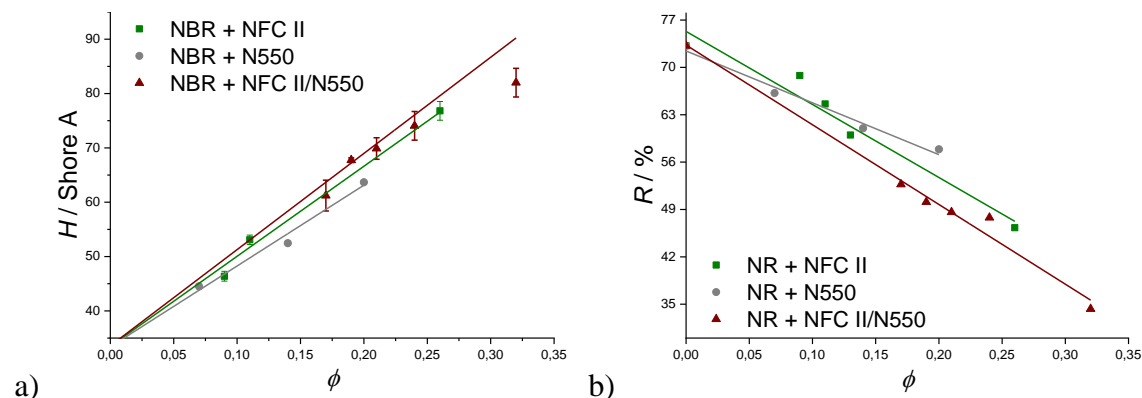


Abbildung 71: a) Gemessene Härte und b) Rückprallelastizität für die gefüllten NR Systeme.

NR-Kautschuke sind weiterhin für die vergleichsweise hohe Rückprallelastizität bekannt. Die Zugabe eines Füllstoffs führt aufgrund der Energiedissipation in der Regel zur Abnahme der Rückprallelastizität, sodass durch die Konzentration des Füllstoffs auch diese Eigenschaft beeinflusst werden kann.

Die angesprochene Reduzierung der Rückprallelastizität durch die steigenden Füllstoffmengen, kommt auch bei den hier gezeigten Messungen deutlich zur Geltung. Interessanterweise, weisen die NFC-haltigen Proben eine größere Reduzierung bei gleichem Volumenbruch im Vergleich zum Ruß auf. Dieser Effekt scheint zudem bei der Kombination beider Füllstoffe, also im Hybridsystem, verstärkt zu werden.

6.4.2.2 Lösungsmittelquellbeständigkeit

Es wurde erläutert, dass der Kraus-Plot eine geeignete Methode darstellt, um eine Aussage über Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen zu treffen. Abbildung 72 zeigt hierfür den Kraus-Plot für alle drei gefüllten NR-Konzentrationsreihen. Der Vollständigkeit halber ist in Tabelle 17 die Übersicht der ausgewerteten Parameter des Kraus-Plots dargestellt.

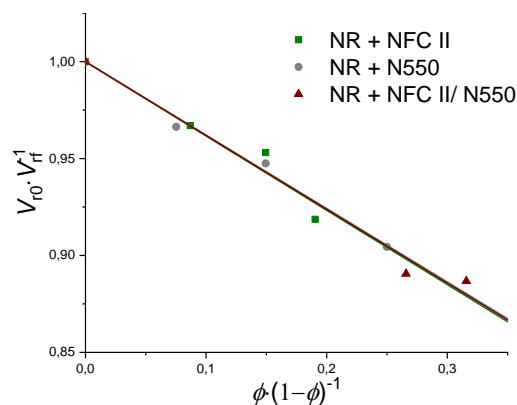


Abbildung 72: Kraus-Plot für gefüllte NR-Systeme.

Tabelle 17: Berechnete Kraus-Parameter für die gefüllten NR-Systeme.

	m	C
NR + NFC II	0.38 ± 0.03	1.47 ± 0.03
NR + N550	0.38 ± 0.01	1.48 ± 0.01
NR + NFC II/N550	0.38 ± 0.02	1.48 ± 0.02

Entgegen der Erwartung, dass sich analog zu den diskutierten BIIR Systemen, erhebliche Unterschiede des Verstärkungseffektes der drei Füllstoffsysteme zeigen würden, liegen die hier dargestellten Werte in etwa im selben Bereich.

Allerdings sei an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen, dass die gezeigten Messwerte, insbesondere der des Hybridsystems, sehr breit um die Regressionsgerade gestreut sind. Diese Abweichungen können allerdings nicht quantifiziert werden, denn sie sind höchstwahrscheinlich auf die Herstellung zurückzuführen. Wie in Kapitel 6.4.2.1 bezüglich der Zug-Dehnungskurven bereits angedeutet, können hohe Scherkräfte während des Mischvorgangs entstehen, die zu einem Polymerkettenabbau führen. Insbesondere bei der Quellungsmessung bei den Hybridsystemen könnte sich das bemerkbar machen.

Bezüglich der Lösungsmittelbeständigkeit von NR lässt sich also anhand dieser Werte nur die Aussage treffen, dass höhere Füllstoffkonzentration auch zur höheren Quellungs-Beständigkeit führt.

6.4.2.3 Viskoelastizität

In Abbildung 73 ist der Payne-Effekt der drei Füllstoff-Systeme dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber dient die Abbildung 73a) lediglich der Bestimmung der

Perkolationsschwelle des N550 und der NFC II im NR, wobei die gleichen Messwerte in Abbildung 73b) dem hybriden Füllstoffsystem gegenübergestellt sind.

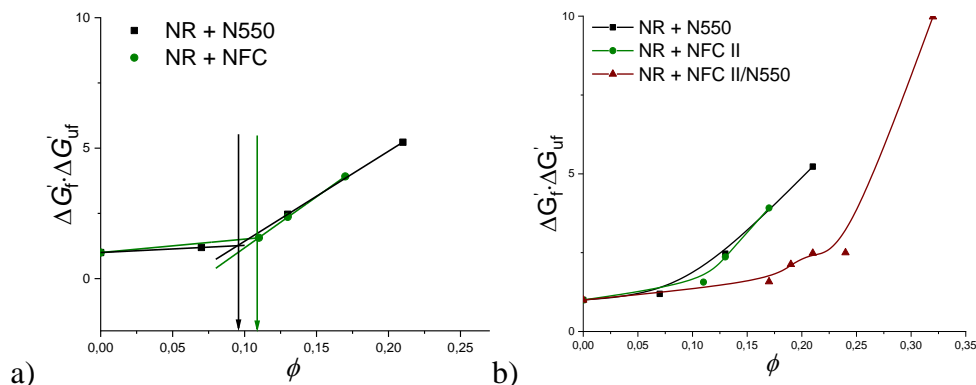


Abbildung 73: Graphische Darstellungen des Payne-Effekts von gefüllten NR-Mischungen a) zur Bestimmung der Perkolationsschwellen und b) zur Gegenüberstellung der drei Füllstoffsysteme.

Die Perkolationsschwelle c_P des Ruß-gefüllten NR liegt bei $c_P = 10$ vol%, während die NFC II bei $c_P = 11$ vol% liegt. Die höhere c_P für die NFC II gefüllten NR Vulkanisate könnte auf eine im Vergleich zu Ruß schlechtere Füllstoffverteilung hindeuten. Weiterhin ist die Anisotropie der NFC II voraussichtlich entscheidend für die Füllstoffverteilung.

Bei den hier dargestellten Perkolationsschwellen, handelt es sich den Volumenanteile im Kautschuk. Wird hierbei der Dichteunterschied mitberücksichtigt, so ergäbe sich bei beiden Füllstoffen in etwa bei der gleichen eingesetzten Masse die Ausbildung eines durchgehenden Netzwerks.

Die Bestimmung der Perkolationsschwelle für das Hybridsystem wäre bei den hier gezeigten Messungen nicht sinnvoll, da der Ruß den bereits mit 17 vol% NFC II-gefüllten Kautschuken beigemischt wurde, was bereits oberhalb der NFC II Perkolationsschwelle liegt. Allerdings zeigt das Hybridsystem einen weit schwächeren Payne-Effekt als die zur gleichen Konzentration gehörenden Reinsysteme. Eine Ausnahme stellt der Datenpunkt bei 32 vol.% dar.

Dieses Ergebnis allein für sich könnte auf eine optimierte Dispersion der Füllstoffe im Hybridsystem? durch die höheren Scherkräfte beim Mischen hindeuten. Allerdings ist im Hinblick auf die vorherigen Messungen bezüglich der Zug-Dehnungseigenschaften und Quellungsbeständigkeit mit recht hoher Wahrscheinlichkeit ein Polymerkettenabbau erfolgt.

Insbesondere aus diesen Gründen ist eine Betrachtung der viskoelastischen Eigenschaften der gefüllten NR Komposite auch nach der erfolgten Vulkanisation interessant. Der aus dynamisch-mechanischen Analysen hervorgehende $\tan(\delta)$ ist entsprechend in Abbildung 74a) bis c)) dargestellt.

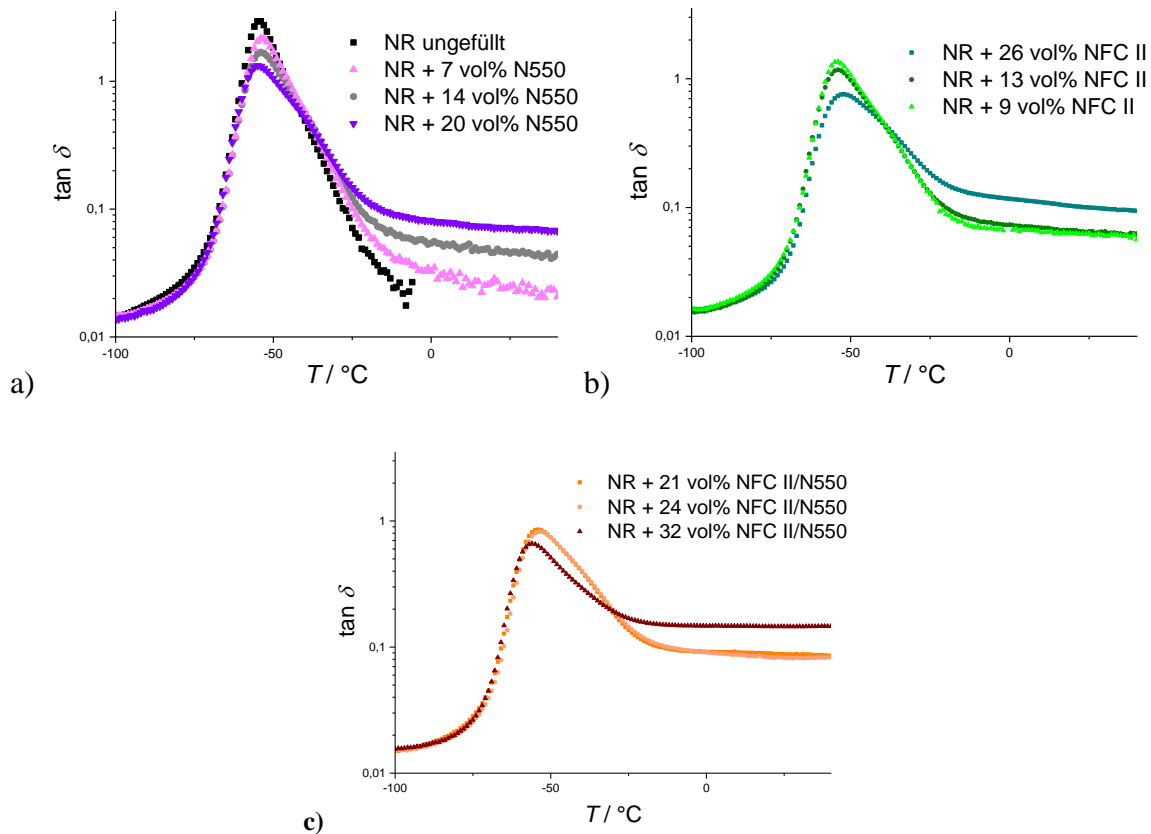


Abbildung 74: $\tan(\delta)$ -Verläufe für gefüllte und ungefüllte NR-Vulkanisate als Ergebnis der DMA-Prüfung. a) NR ungefüllt und gefüllt mit N550, b) NR gefüllt mit NFCII, c) NR gefüllt mit unterschiedlichen Rußkonzentrationen und dem Hybridsystem NFCII/N550.

Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ steht, wie bereits angesprochen, für das Verhältnis der dissipierten Energie (G'') und den Anteil der elastisch gespeicherten Energie (G'). Wenn der Anteil der dissipierten Energie schneller zunimmt als der Anteil der elastisch gespeicherten Energie, nimmt auch der Verlustfaktor zu. Mit zunehmendem Verlustfaktor steigt entsprechend das Dämpfungsvermögen der Materialien bei dynamischer Beanspruchung. Wird zunächst der mit N550 verstärkte NR betrachtet, ergibt sich eine Verschiebung des Maximums des $\tan(\delta)$ zu kleineren Werten mit steigender Füllstoffkonzentration. Dadurch ergibt sich ein höheres Dämpfungsvermögen bei dynamischer Beanspruchung für den ungefüllten NR verglichen zu den gefüllten Vulkanisaten.

Weiterhin ist bei höheren Temperaturen mit zunehmendem Füllstoffgehalt auch eine Erhöhung des $\tan(\delta)$ sichtbar. Bei höheren Temperaturen (im elastischen Bereich) ist

entsprechend die Materialdämpfung bei dynamischer Beanspruchung mit zunehmendem Füllgrad höher. Entsprechende Tendenzen finden sich auch bei den mit NFC II sowie gemischt gefüllten Kautschuken wieder.

Weiterhin findet, analog zum BIIR, auch beim NR in Kombination mit NFC II eine leichte Verschiebung der Glasübergangstemperatur zu höheren Werten statt. Die Glasübergangstemperatur erhöht sich demnach von -55 °C auf -52 °C , also um $+3\text{ °C}$, was bei den Ruß-gefüllten Vulkanisaten nicht der Fall ist. Die mit gemischt gefüllten NR weisen in geringeren Konzentrationen einen T_G von -54 °C auf, während hierbei der höchste Wert sogar einen Rückgang des T_G auf -56 °C aufweist. Entsprechend der Vermutung aus anderen Messungen bestätigt die reduzierte Glasübergangstemperatur ein weiteres Mal den Polymerkettenabbau während des Mischvorgangs.

6.4.2.4 TEM-Untersuchungen

Abschließend soll die Füllstoffverteilung des Hybrid-Systems anhand von optischer Auswertung von TEM Aufnahmen beurteilt werden. Dazu ist in Abbildung 75 das mit insgesamt 24 vol.% am geringsten gefüllte NR-Hybridssystem gezeigt.

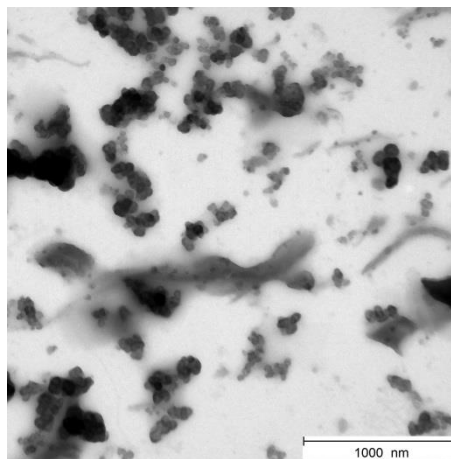


Abbildung 75: TEM-Aufnahme des NR-Kautschuks gefüllt mit dem Hybridssystem 24 vol% NFC II/N550.

Die zu Anfang des Kapitels vermutete bessere Wechselwirkung des NR Kautschuk im Vergleich zum BIIR Kautschuk mit Cellulose wird anhand der Abbildung bestätigt. Während im BIIR lediglich größere Agglomerate zu sehen waren, sind hier sehr dünne einzelne Fasern mit einer Länge von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ zu sehen. Die TEM-Auswertung lässt keine Interpretation über die Wechselwirkung beider Füllstoffe zu, allerdings weist die hier

gezeigte sehr gute Mikrodispersion beider Füllstoffe auf eine insgesamt gute Verteilung beider Komponenten hin.

6.4.3 NFC/NBR Komposite und Hybridsysteme

Im Gegensatz zu den anderen beiden Kautschuksorten besitzt NBR eine deutlich höhere Polarität, die durch den Acrylnitril-Anteil (hier: ACN = 33 %) hervorgerufen wird. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ist wie Sauerstoff in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Daher ist von einer erhöhten Wechselwirkung mit dem Polysaccharid NFC II auszugehen.

Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde auch für die NBR Komposite die NFC II mit MRPS silanisiert. Eine entsprechende Übersicht über die NFC II-haltigen Komposite und deren Mengen ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Überblick über die eingesetzten Füllstoffmengen und Zusammensetzung der BIIR-Komposite.

	c(NFC) / phr	c(Ruß) / phr	Massenverhältnis (NFC:Ruß)	c(Gesamt) / vol%
NBR + NFC II	37	0	-	25
NBR + NFC II	22	0	-	16
NBR + NFC II	18	0	-	14
NBR + NFC II	6	0	-	5
NBR + NFC II	15	0	1:0	12
NBR + NFC II	15	20	0.8:1	19
+ N550				
NBR + NFC II	15	50	0.3:1	29
+ N550				

6.4.3.1 Viskoelastizität

In Abbildung 76 ist die Auswertung des Payne-Effekts dargestellt, wobei die Abbildung 76a) nur der Darstellung der Perkolationsschwelle dient und in Abbildung 76b) diese Werte erneut aufgeführt und dem Hybridsystem gegenübergestellt sind.

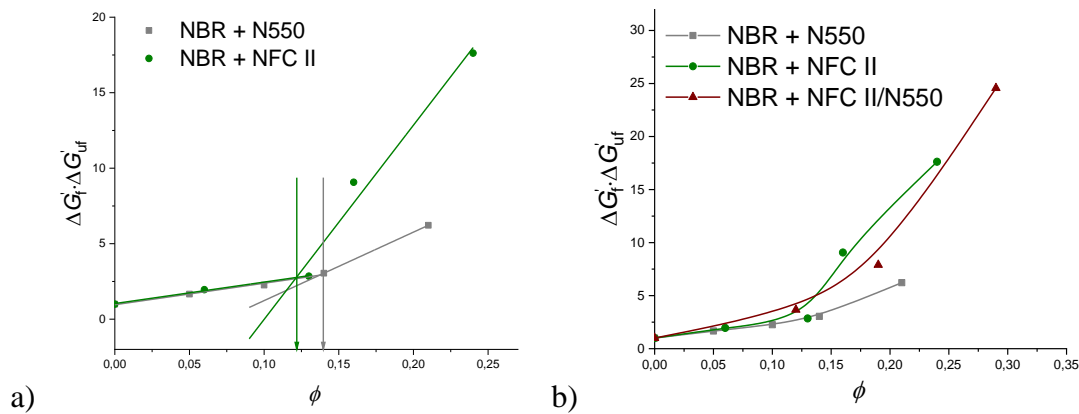


Abbildung 76: Graphische Darstellungen des Payne-Effekts von gefüllten NBR-Schmelzen a) zur Bestimmung der Perkolationschwellen und b) zur Gegenüberstellung der drei unvulkanisierten Füllstoffsysteme.

Als Perkolationschwellen ergeben sich für N550 $c_P = 14$ vol% (= 30 phr) und für NFC II $c_P = 12$ vol% (= 15 phr). Verglichen zum NR-Kautschuk weist das NFC II System hier den gleichen Wert auf, während fast doppelt so viel Ruß zur Perkolation benötigt wird. Unabhängig des Vergleichs zum anderen Kautschuksystem, deutet die niedrigere Perkolationschwelle der NFC II verglichen zu N550 ausgehend von einer erwarteten besseren Wechselwirkung der NFC II zur NBR Matrix auf eine bessere Dispersion hin.

Die Hybrid-Mischung hingegen liegt bezüglich des Payne-Effekts unter Berücksichtigung möglicher Abweichungen innerhalb der Werte des NFC II Systems. Auch wenn durch die Zugabe des Rußes während des Mischvorgangs des Hybridsystems höhere Scherkräfte induziert worden wären, so hätte das anhand der Auswertung des Payne Effekts, keine Auswirkungen auf die Gesamtfüllstoffverteilung bzw. die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen.

Tabelle 19 zeigt die berechneten Verstärkungsfaktoren nach Wolff für die gefüllten und NBR Compounds.

Tabelle 19: Aus den Rheometerdaten berechneter Verstärkungsfaktor α für gefüllte NBR Systeme.

	α
NBR NFC II	6.5 ± 0.4
NBR N550	6.1 ± 0.4
NBR NFC II/N550	6.1 ± 0.3

Alle drei Systeme ergeben auch für das NBR System nahezu die gleichen Verstärkungsfaktoren. Anhand der bisher gezeigten Ergebnisse, weist dieses Resultat eher auf das Unvermögen dieser Methode zur Beurteilung der Verstärkungswirkung innerhalb der gezeigten Systeme.

Weiterhin ist in Abbildung 77 ein Vergleich der Verlustfaktoren dargestellt. Verglichen zu den bisher betrachteten Kautschuksystemen, weisen auch die NBR Vulkanisate ähnliche Tendenzen auf.

Beispielsweise sinkt das Maximum des $\tan(\delta)$ mit zunehmenden Füllgrad, aufgrund des höheren Speichermoduls im Vergleich zum Verlustmodul, was in sinkender Dämpfung des Materials bei kleinen Temperaturen resultiert. Bei höheren Temperaturen, im elastischen Bereich, hingegen wird der umgekehrte Effekt beobachtet, sodass bei üblichen Gebrauchstemperaturen die Materialdämpfung mit zunehmenden Füllgrad zunimmt.

Eine Erhöhung des Glaspunktes bei Zugabe der NFC II findet im Falle des NBR nicht statt, im Gegenteil wird der Glaspunkt um 1 °C zu kleineren Temperaturen hin verschoben. Da sich die geringe Senkung des Glaspunktes mit verändertem Füllstoffgehalt oder -system allerdings nicht weiter verstärkt, ist dieser Effekt eher auf Abweichungen der Mischungszusammensetzung zurückzuführen.

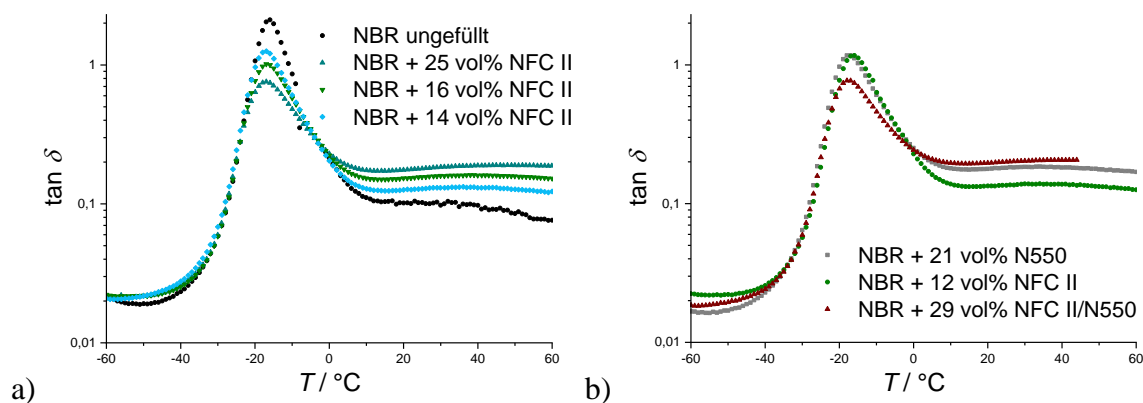


Abbildung 77: Tan(δ)-Verläufe für gefüllte und ungefüllte NBR-Vulkanisate als Ergebnis der DMA-Prüfung.

Werden beispielsweise 21 vol.% N550 gefüllte und 12 vol.% gefüllte NFC II verglichen, so zeigt sich trotz des geringeren Füllstoffgehalts der letzteren eine niedrigere Dämpfung bei mechanischer Belastung im Falle der kleineren Temperaturen. Gleichzeitig weisen die NFC II gefüllten Vulkanisate geringere Dämpfungen bei höheren Temperaturen verglichen

zum Ruß-System auf. Dieser Unterschied könnte für bestimmte Anwendungen vorteilhaft sein.

Wird weiterhin das mit 29 vol% (Verhältnis NFC II zu N550: 0.3:1) hochgefüllte Hybridsystem hinzugezogen, so weist es der Konzentration entsprechend einen niedrigeren Verlustfaktor nahe der Glasübergangstemperatur, gleichzeitig nahezu unverändert hohe Werte bei höheren Temperaturen auf. Durch die Veränderung der Verhältnisse beider Füllstoffe könnten demnach die Verlustfaktoren der Anwendung entsprechend justiert werden.

6.4.3.2 Lösungsmittelquellbeständigkeit

Abbildung 78 und Tabelle 20 zeigt die Auswertung nach Kraus und die daraus resultierenden Parameter zur Beurteilung der Füllstoff-Polymer Wechselwirkung. Werden hierzu zunächst nur die NFC II und N550 gefüllten Vulkanisate verglichen, so ergeben sich für erstere höhere Wechselwirkungen zum Polymer als für letztere. Das hybride System beider Füllstoffe zeigt gegenüber dem Ruß-gefüllten NBR höhere Verstärkung, erreicht jedoch nicht die der reinen NFC II.

Eine mögliche Erklärung für die besseren Wechselwirkungen zwischen der NFC II und des NBR könnte die größere spezifische Oberfläche sein (siehe Abschnitt 6.1.1.4). Eine höhere Oberfläche bietet mehr Möglichkeit, um mit der Kautschukmatrix zu Wechselwirken, woraus sich höhere Verstärkungseffekte ergeben. Die kleinere Perkolationschwelle wäre ein weiteres Argument für diese Interpretation.

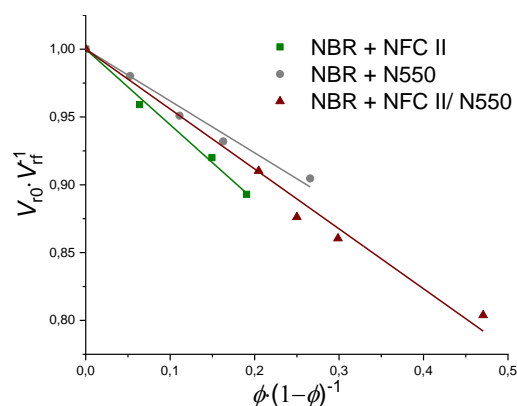


Abbildung 78: Kraus-Plot für gefüllte NBR-Systeme.

Tabelle 20: Berechnete Kraus-Parameter für die gefüllten NBR-Systeme.

	m	C
NBR + NFC II	0.56 ± 0.01	1.7 ± 0.01
NBR + N550	0.38 ± 0.02	1.4 ± 0.02
NBR + NFC II/N550	0.44 ± 0.02	1.5 ± 0.02

Der NBR gilt im Allgemeinen als recht stabil gegenüber, insbesondere unpolaren, organischen Lösungsmitteln, sodass er auch aus diesem Grund häufig in Dichtungen eingesetzt wird. Wenn die NFC II also in der Lage ist, diese geschätzte Eigenschaften noch weiter zu optimieren, so ist dies ein entscheidender Vorteil gegenüber anderen Füllstoffen.

6.4.3.1 Mechanische Belastbarkeit

Bei den meisten Anwendungen werden gewisse Mindestanforderungen bezüglich der mechanischen Belastbarkeit an das Material gestellt. In Abbildung 79a) bis c) sind zur Beurteilung des verstärkenden Effektes der NFC II bei mechanischer Beanspruchung die Zug-Dehnungsverläufe der Konzentrationsreihen gezeigt.

Verglichen zu den bisher gezeigten mit NFC II gefüllten Kautschuksystemen findet sich auch im NBR der gleiche Effekt wieder. Mit steigendem Füllgrad wird die Materialsteifigkeit erheblich erhöht, während die Reißdehnung abnimmt. Im Unterschied zu den bisherigen Kautschukmatrices, erhöht sich auch die Reißfestigkeit mit steigendem Füllgrad.

Insgesamt scheint der genannte Verstärkungseffekt entsprechend der vermutlich besseren Dispersion sehr viel ausgeprägter zu sein als bei den anderen Kautschuksystemen. Beispielsweise reduzieren 25 vol% NFC II die Reißdehnung des NBR von über 600 % (ungefüllt) auf nur 54 %, wobei die Reißfestigkeit von knapp 5 MPa (ungefüllt) auf 16 MPa verdreifacht wird. Obwohl N550 bei hohen Füllgraden zu Reißfestigkeiten von über 20 MPa und eine Reißdehnung von über 500 % garantiert, so sind bis 200 % keine Spannungen über 7 MPa zu verzeichnen. Durch die Zugabe des Rußes zum NFC II-gefüllten NBR lässt sich bei ähnlich hoher Steifigkeit die Reißdehnung und -festigkeit erhöhen.

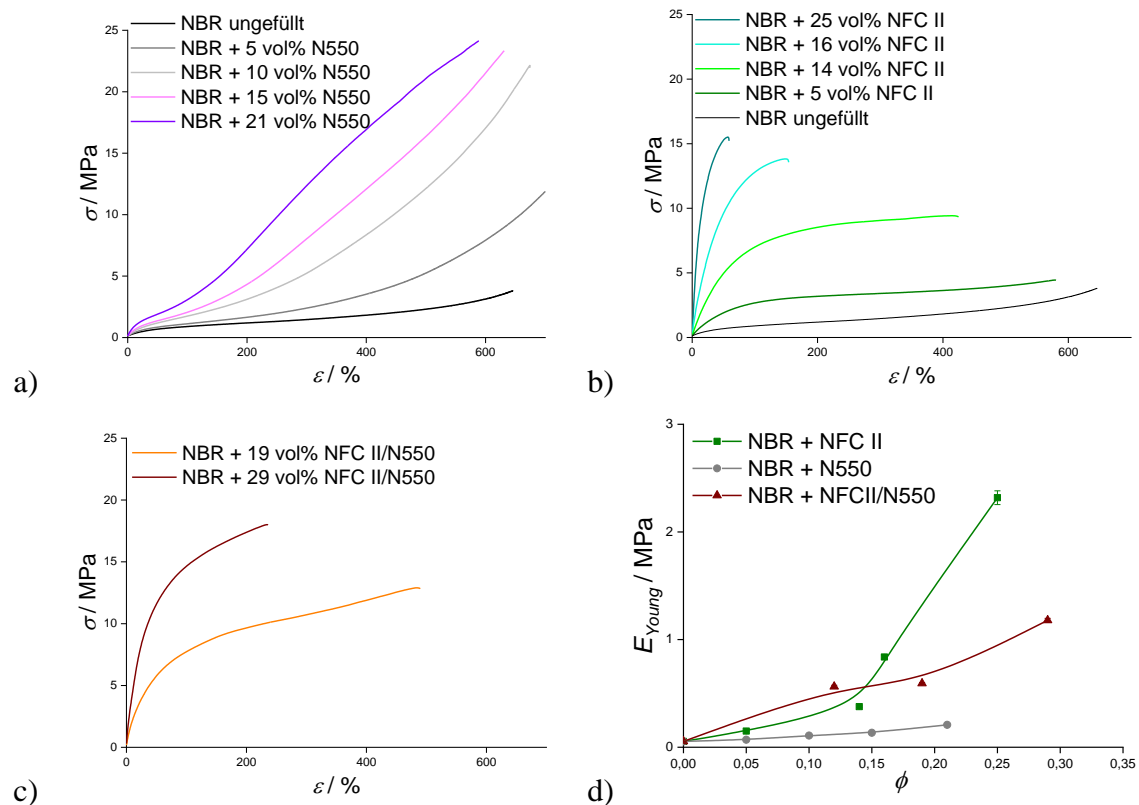


Abbildung 79: Aufgezeichnete Zug-Dehnungskurven von NBR gefüllt mit a) N550, b) NFC II, c) NFC II/N550 und d) graphische Darstellung der berechneten Young-Module.

Der Unterschied der Materialsteifigkeiten wird bei Betrachtung des Young-Moduls besonders deutlich. Wie bereits bei NR beobachtet, steigt die Materialsteifigkeit mit zunehmendem Füllgrad erheblich an, während Ruß in der vergleichenden Darstellung kaum eine Versteifung verursacht. Beide Füllstoffe zusammen in einem Hybridsystem ergeben eine Kombination beider Verläufe.

In Abbildung 80a) sind die Materialhärten der drei Systeme gezeigt. Trotz der breiten Streuung der Messwerte NFC II-gefüllter NBR Vulkanisate weisen diese eine insgesamt höhere Materialhärte auf. Die Zugabe des Rußes zum NFC II-NBR führt zu insgesamt höheren Materialhärten als die der rein mit Ruß gefüllten NBR Vulkanisate.

In Abbildung 80b) sind die Werte der Rückprallelastizitäten dargestellt. Im Gegensatz zum Ruß-gefüllten NBR wirkt sich die NFC II nur sehr schwach bis gar nicht auf die Materialdämpfung des NBR aus. Das hybride Füllstoffsystem zeigt wieder einen kombinierten Verlauf in Abhängigkeit der Konzentration.

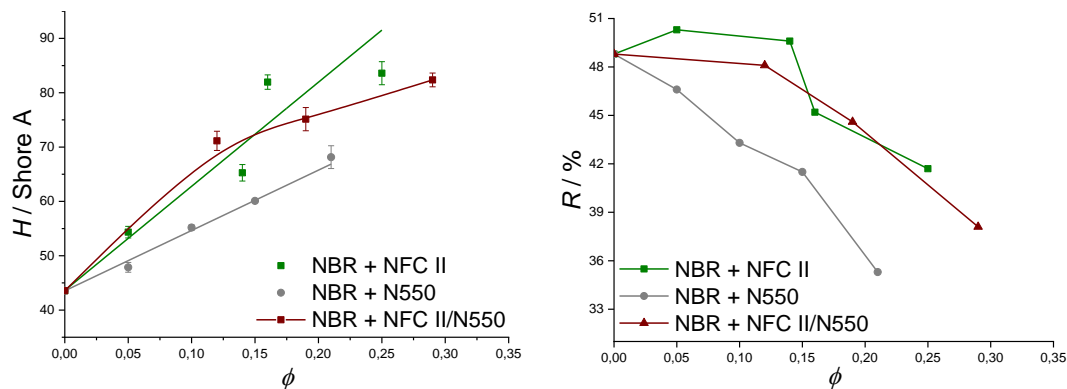


Abbildung 80: a) Gemessene Härte und b) Rückprallelastizität für die gefüllten NBR Systeme.

6.4.3.2 TEM-Untersuchungen

Die optische Beurteilung der Partikel im Mikromaßstab mittels TEM vom 29 vol% NFC II/N550 (Verhältnis NFCII zu N550: 0.3:1) gefüllten NBR kann der Abbildung 81 entnommen werden. Durch den hohen Füllgrad liegt hier ein nur sehr geringer Anteil an hellen Bereichen, die dem Polymer zugeordnet werden, vor. Die sichtbaren kleinen, schwarzen, kreisförmigen Bereiche entsprechen den Rußpartikeln, während die größeren, länglichen, grauen Bereiche der NFC II zugesprochen werden können.

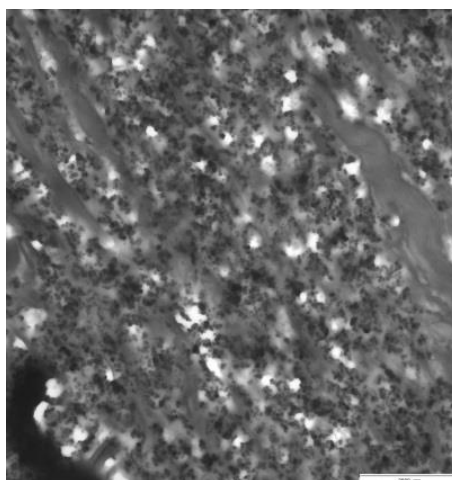


Abbildung 81: TEM-Aufnahmen des NBR-Kautschuks gefüllt mit dem Hybridsystem 29 vol% NFC II/N550.

Die Abmessung der abgebildeten Fläche entsprechen in etwa 5 μm der Breite und 13 μm der Höhe des etwa 0,02 μm dicken Probekörpers. Die in diesem Bereich vorliegenden größeren NFC II Fasern scheinen ausgerichtet vorzuliegen, obwohl keine beabsichtigte Ausrichtung der Füllstoffe durchgeführt wurde.

Weiterhin weist die diffuse Durchmischung beider Füllstoffe auf eine tatsächlich gute Dispersion hin.

6.4.4 Zusammenfassende Betrachtung

Das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit war es, das Materialgewicht der Komposite zu reduzieren, indem ein Füllstoff mit geringerer Dichte den Ruß ($\rho \approx 1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) substituiert. Weiterhin müsste zur Realisierung der Substitution die Verstärkung der Polymermatrix durch NFC II ($\rho \approx 1.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zumindest in ähnlicher Weise funktionieren wie die durch Ruß.

Die gemessenen Dichten der hergestellten Compounds in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration sind Abbildung 82 für alle Kautschukmatrices dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Materialdichte der mit Ruß gefüllten Elastomere mit zunehmendem Füllgrad schneller an als die der NFC II gefüllten Elastomere. Die Zunahme der Dichten ist hierbei ungefähr linear, da diese proportional zur Füllstoffkonzentration ansteigt. Kleinere Abweichungen sind wahrscheinlich auf das Herstellungsverfahren zurückzuführen.

Bei der Zugabe von Ruß zum NFC II-gefüllten System ist eine Abweichung von dieser Linearität zu beobachten. Ausgehend von jeweils den gleichen NFC II gefüllten Mischungen wurden gewisse Mengen Ruß hinzugefügt, sodass die Materialdichte der gefüllten Vulkanisate mit der Effizienz von Ruß-gefüllten Elastomeren zunehmen sollte, mit der Dichte einer NFC II gefüllten Mischung jedoch startet. Dadurch ergeben sich auch für das gemischte Füllstoffsystem geringere Materialdichten als für die Ruß-gefüllten.

Werden die Messungen aus den vorherigen Kapiteln zur Beurteilung der mit NFC II verstärkten Kautschuke herangezogen, so ist mithilfe des hier angewendeten Herstellungsverfahrens durchaus eine positive Veränderung der Eigenschaften des BIIR; NR oder NBR durch NFC II herbeizuführen. Abhängig von den jeweiligen Anwendungsanforderungen ist eine Kombination mit Ruß in Betracht zu ziehen. Aufgrund der höheren Polarität erweist sich insbesondere der NBR Kautschuk als hervorragend geeignet, um mit NFC verstärkt zu werden und den Rußanteil ggf. zu senken.

² Allgemeiner Durchschnitt verschiedener Rußtypen

³ Angabe des Herstellers CelluloseLab

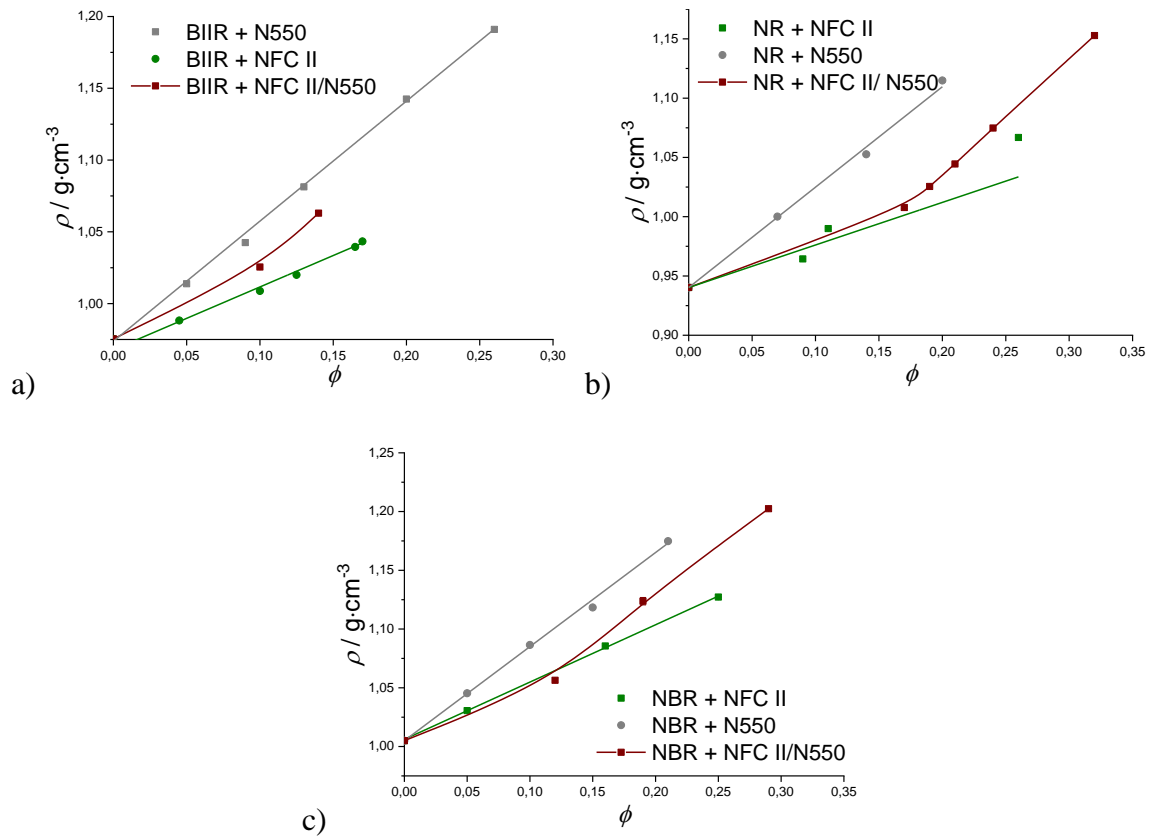


Abbildung 82: Gemessene Dichte von mit NFC II, N550 und NFCII/N550 gefüllten Vulkanisaten, die Matrix bilden jeweils a) BIIR, b) NR und c) NBR.

6.5 Verstärkung mit 1,3- α -Glucan

Nachdem die Verstärkung mit NFC II im letzten Kapitel ausführlich diskutiert wurde, soll im Folgenden als eine Alternative zu der als dreidimensionales Netzwerk vorliegenden Nanocellulose das 1,3- α -Glucan (Glucan) als möglicher Füllstoff erläutert werden. Die Herstellung der mit Glucan gefüllten Elastomere wurde analog aus den Erkenntnissen der NFC II durchgeführt, wobei auf die Herstellung von Hybridsystemen im Falle des Glucans verzichtet wurde.

Die zur NFC II ähnlich viskose 10 %-ige Glucan-Suspension wurde zusammen mit dem NBR-Latex statisch koaguliert, anschließend getrocknet und *in situ* silanisiert. Weiterhin wurde auch hier das MRPS eingesetzt und dabei der Vergleich zum Silan Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]-disulfide (TESPD) gezogen. Letzteres unterscheidet sich gegenüber dem im Zusammenhang mit BIIR genutzten TESPT nur in der Länge der Schwefelbrücke, die hier mit nur zwei Schwefel-Atomen laut Hersteller eine geringere Reaktivität aufweisen müsste.

Als Referenz wurde statt des Rußes aufgrund der chemischen Ähnlichkeit die technisch breit eingesetzte gefällte Kieselsäure der Firma Evonik Ultrasil VN2 (VN2) verwendet. Diese wurde mechanisch in einen koagulierten und getrockneten NBR eingearbeitet und ebenfalls mit TESPd silanisiert. Die Silanisierung mit MRPS erwies sich nicht als vorteilhaft gegenüber dem nicht-silanisierten Material und wird hier aus diesem Grund nicht aufgeführt.

Die geringe Schüttdichte und extrem hohe Viskosität der gefüllten Mischungen führten zu einer erschwerten Verarbeitbarkeit der Mischungen, sodass große Füllgrade ohne Einsatz von Weichmachern nicht zugänglich waren. Daher wurde allen Referenzmischungen 5 phr des im Zusammenhang mit NBR häufig genutzten Dioctylsebacat (DOS) beigemischt, um die Viskosität der Mischungen zu senken. Der Einfluss des Weichmachers wurde auch im Zusammenhang mit Glucan untersucht.

6.5.1 Lösungsmittelquellbeständigkeit

Zur Einschätzung der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen ist für ausgewählte Konzentrationsreihen die Auswertung nach Kraus in Abbildung 83 und Tabelle 21 dargestellt. Auffallend ist zunächst, dass die höchsten Wechselwirkungen zur NBR Matrix von MRPS-funktionalisierten Glucan gebildet werden und die geringsten von VN2. Dabei

entspricht der Wert des Glucan-MRPS-NBR Komposits dem des NFCII-MRPS-NBR Komposits. Die Ruß-gefüllten NBR Komposite wechselwirken diesen Ergebnissen nach ebenfalls effizienter als die gezeigte VN2-TESPD-NBR Reihe. Die Glucan-gefüllten Proben, die ebenfalls mit TESPD modifiziert wurden, weisen unabhängig vom zugesetzten Weichmacher die gleiche Verstärkung auf, während der Weichmacher in den Glucan-MRPS-NBR Kompositen zur leichten Reduzierung der Verstärkung führt.

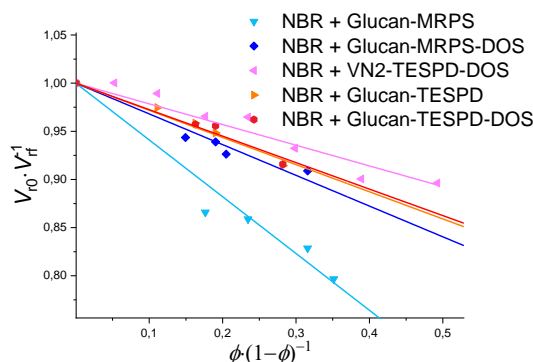


Abbildung 83: Kraus-Plot für gefüllte NBR-Systeme.

Tabelle 21: Berechnete Kraus-Parameter für die gefüllten NBR-Systeme.

	M	C
NBR + NFC II	0.56 ± 0.01	1.8 ± 0.01
NBR + N550	0.38 ± 0.02	1.5 ± 0.02
NBR + VN2-TESPD-DOS	0.22 ± 0.01	1.2 ± 0.01
NBR + Glucan-MRPS	0.59 ± 0.03	1.8 ± 0.03
NBR + Glucan-MRPS-DOS	0.32 ± 0.02	1.4 ± 0.02
NBR + Glucan-TESPD	0.28 ± 0.01	1.3 ± 0.01
NBR + Glucan-TESPD-DOS	0.27 ± 0.02	1.3 ± 0.02

Die Funktionalisierung des Glucans mit TESPD ist offensichtlich weniger effektiv als mit MRPS. Das könnte zum einen an der geringen Mischbarkeit beider Komponenten liegen, wodurch das TESPD eher mit sich selbst reagieren würde anstatt mit der Glucan-Oberfläche. Weiterhin bestätigen die gleichen Verstärkungsparameter des Glucans und der NFC II eine ähnliche Bindung zur Polymermatrix.

Der zugesetzte Weichmacher erhöht, der Theorie nach, die Mobilität der NBR-Polymerketten. Die geringere Verstärkung des Glucans bei zugesetztem DOS könnte damit

erklärt werden, dass während des Mischvorgangs die Entmischung des Glucans aufgrund stattfindet. Andererseits wäre es möglich, dass durch den Weichmacher und das damit einhergehende höhere freie Volumen im Elastomer die Lösungsmittelmenge, die der NBR dadurch aufnehmen kann, sich erhöht. Die äußerst geringen Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen der Silica-gefüllten Vulkanisate insbesondere gegenüber den Ruß-gefüllten Vulkanisaten, die aus dieser Messung hervorgehen, könnten vermutlich ebenfalls durch das zugesetzte DOS verursacht worden sein.

6.5.2 Mechanische Belastbarkeit

Abbildung 84a) bis c) zeigt die Zug-Dehnungsverläufe der gefüllten NBR Komposite, sowie in d) die Materialsteifigkeit in Form der Spannung bei 50 % Dehnung ($\sigma(\varepsilon=50\%)$) ausgedrückt.

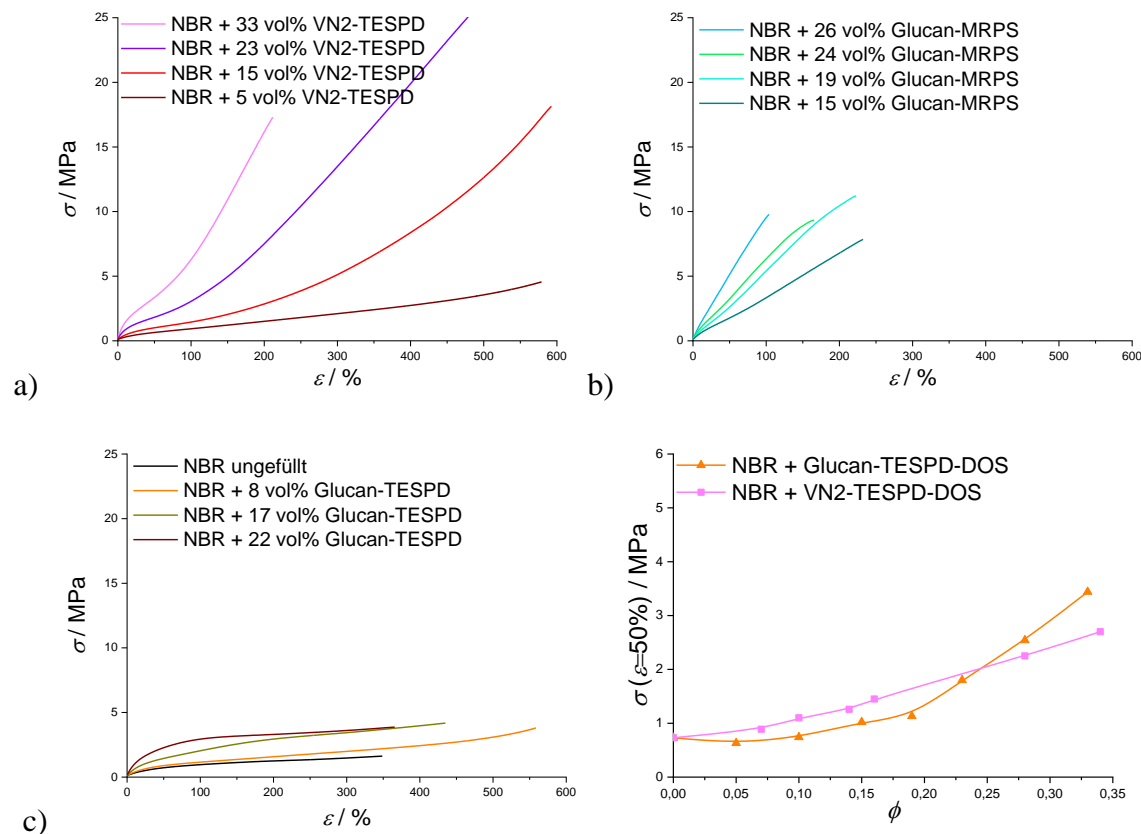


Abbildung 84: Aufgezeichnete Zug-Dehnungskurven von NBR gefüllt mit a) N550, b) NFC II, c) NFC II/N550 und d) graphische Darstellung der berechneten Young-Module.

Verglichen zu den Ruß-gefüllten NBR Kompositen ist für die VN2-TESPD gefüllten NBR Komposite eine ähnliche Eigenschaftsveränderung zu beobachten. Mit steigendem Füllgrad wird die Reißfestigkeit erhöht, wobei die Reißdehnung nahezu unverändert bleibt. Die Zug-Dehnungskurven der dargestellten Glucan-gefüllten Komposite ist sehr

verschieden und anscheinend vom Silan abhängig. Während das TESPDModifizierte Glucan weder die Reißfestigkeit noch Materialsteifigkeit wesentlich optimiert, so zeigt sich ein nahezu linearer Verlauf der Spannungs-Dehnungskurven für die MRPS modifizierten Proben. Dabei ist eine erhebliche Erhöhung der Anfangssteigung festzustellen, wobei die Reißdehnung zurückgeht und die Reißfestigkeit etwas erhöht wird.

Unter Hinzunahme der Auswertung nach Kraus, ist das Fehlen des verstärkenden Effekts der mit TESPDModifizierten Glucan-Partikel vermutlich auf die nicht erfolgte Silanisierungs-Reaktion zurückzuführen.

Beim Vergleich der Steifigkeiten der VN2-gefüllten NBR Vulkanisate und Glucan-MRPS gefüllten Vulkanisate in d) wird deutlich, dass auch VN2 höhere Steifigkeiten verursacht. Allerdings steigt die Materialsteifigkeit der VN2-gefüllten NBR nahezu linear mit steigendem Füllgrad an, während sie bei den Glucan-Proben ab etwa 20 vol.% rapide zunimmt. Dieser Fakt deutet auf die Überschreitung der Perkolationsschwelle und damit die Ausbildung eines Sekundärnetzwerkes hin.

Ergänzend zu der Materialsteifigkeit ist in Abbildung 85 die Materialhärte einiger Glucan- und VN2-gefüllter NBR Systeme gezeigt. Alle Composite mit zugesetztem Glucan haben unabhängig von der Art des eingesetzten Silans oder der Gegenwart eines Weichmachers, eine etwas höhere Materialhärte im Vergleich zu den Silica-gefüllten Systemen.

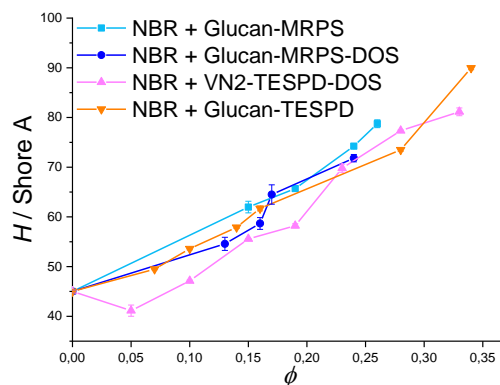


Abbildung 85: Gemessene Härte für die gefüllten NBR Systeme.

6.5.1 Viskoelastizität

In Abbildung 86a) wird der Payne-Effekt der Glucan-gefüllten NBR Mischungen und der VN2 gefüllten Silica-Mischungen sowie deren eingezeichnete Perkolationsschwellen

gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die gleichen Mischungen in Abbildung 86b) weiteren Glucan-gefüllten NBR Kautschuken gegenübergestellt.

Für VN2 ergibt sich demnach eine Perkolationsschwelle von 15 vol% (=36 phr) und für Glucan von 18 vol% (=34 phr). Gleichzeitig liegen die Werte der Glucan-gefüllten NBR Probe insgesamt höher als die der VN2-gefüllten. Das wird wahrscheinlich auch von dem zugesetzten Weichmacher verursacht. Durch die Reduzierung der Viskosität und eine steigende Kettenbeweglichkeit werden auch die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen herabgesetzt, was in einem reduzierten Speichermodul resultiert.

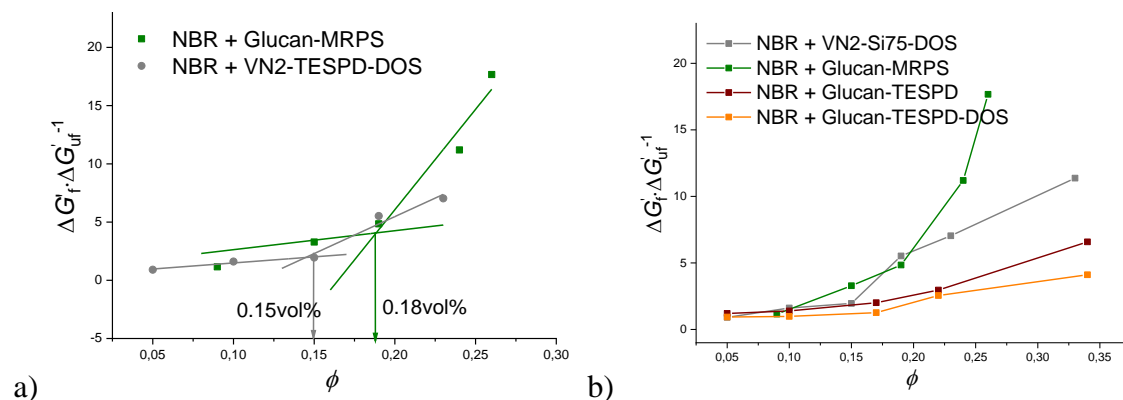


Abbildung 86: Graphische Darstellungen des Payne-Effekts von gefüllten NBR-Schmelzen a) zur Bestimmung der Perkolationsschwellen und b) zur Gegenüberstellung der Füllstoffsysteme.

Dieser Effekt ist auch bei den Glucan-TEPSD gefüllten Mischungen zu sehen, denen der Weichmacher DOS hinzugefügt wurde. Weiterhin fällt auf, dass der Payne-Effekt der Proben, die TEPSD-modifiziertes Glucan enthalten, mit deutlichem Abstand unter dem MRPS-modifizierten Glucan liegt.

Unter Hinzunahme der vorherigen Messungen wird der geringe Payne-Effekt des TEPSD-modifizierten Systems eher auf die Entmischung des Polysaccharid und des Kautschuks zurückgeführt. Abgesehen davon hat das nicht reagierte TEPSD möglicherweise einen weichmachenden Einfluss auf den Kautschuk senkt aus diesem Grund den Speichermodul.

Abbildung 87 zeigt die Verlustfaktoren des ungefüllten NBR und einige in dieser Arbeit diskutierte gefüllte NBR Vulkanisate. Dabei fällt zunächst die Verschiebung der Glasübergangstemperatur des VN2-gefüllten Compounds zu kleineren Temperaturen auf. An dieser Stelle ist dies allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit dem weichmachenden Effekt des DOS zuzuschreiben.

Im Gegensatz dazu wird der Glaspunkt der Glucan-MRPS-gefüllten Vulkanisate um 2 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Wie im Zusammenhang mit NFC II-gefüllten Vulkanisaten erläutert, kann dieses Ergebnis auf eine durch den Füllstoff verursachte Reduzierung der Polymerkettenmobilität zurückgeführt werden. Wird dieses Vulkanisat außerdem mit dem entsprechenden NFC II gefüllten NBR verglichen, so ergeben sich sowohl bei geringeren Temperaturen höhere Verlustfaktoren, als auch bei höheren Temperaturen niedrigere Verlustfaktoren. Das Vorhandensein beider Effekte könnte ein Hinweis auf eine im Vergleich bessere Dispersion sein.

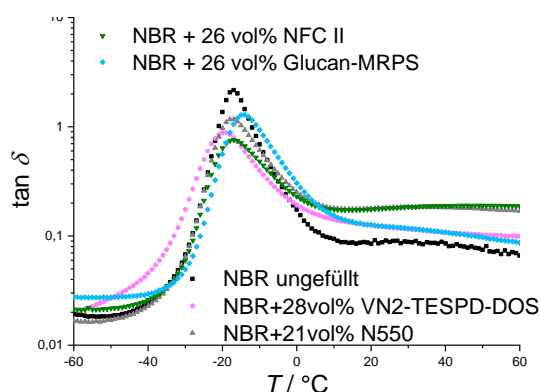


Abbildung 87: Tan(δ)-Verläufe für gefüllte und ungefüllte NBR-Vulkanisate als Ergebnis der DMA-Prüfung.

Der Vergleich des Glucan-MRPS-NBR Vulkanisats zum VN2-NBR Vulkanisat zeigt, dass bei kleinen Temperaturen der Verlustfaktor, also die Materialdämpfung bei mechanischer Beanspruchung, vergleichsweise hoch ist, während es ähnlich niedrig bei höheren Temperaturen ist.

6.5.2 Zusammenfassende Betrachtung

Glucan besitzt laut Hersteller eine Materialdichte von $1.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, was zwar etwas über der NFC liegt, allerdings weiterhin geringer ist, als die des Rußes und erst recht geringer als die der üblichen Silica-Typen ($2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). In Bezug auf die Gewichtsreduzierung eines gefüllten Elastomers, ist in Abbildung 88 die Materialdichte der Glucan/NBR Komposite und VN2/NBR Komposite gegenüber gestellt.

Erwartungsgemäß steigen die Dichten der Vulkanisate proportional zum Füllstoffgehalt, sodass auch im Falle des Glucans eine Gewichtsreduzierung bei erfolgter Substitution erfolgt.

Im Gegensatz zur NFC II bildet das Glucan kein Gel in wässriger Lösung aus. Auch wenn die Partikel zu einer hohen Viskosität führen, so erweist sich die Verarbeitbarkeit mit einer 10 %-igen Suspension als vorteilhafter, im Vergleich zu der hochviskosen NFC II Paste mit nur 2 Gew.%. Die Begründung dafür ist die erhöhte Verdünnungsstufe des verwendeten Latex und die damit einhergehende gehemmte Koagulation.

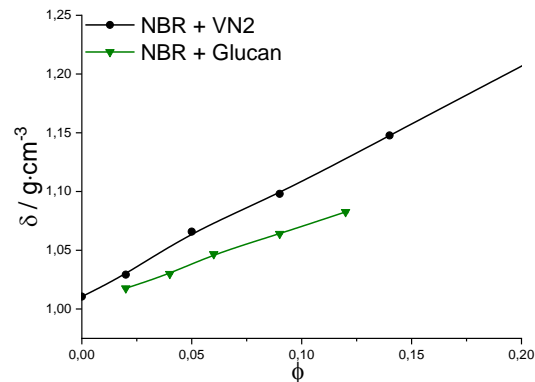


Abbildung 88: Gemessene Dichten für gefüllte NBR-Vulkanisate in Abhängigkeit von der Füllstoffkonzentration.

Der Vergleich zu VN2 zeigte, dass bis auf die Reißdehnung und Reißfestigkeit, alle hier betrachteten Materialeigenschaften durch den Einsatz dieses Polysaccharids verbessert werden konnten. Durch eine verbesserte Dispersion, z.B. durch die Verwendung der CDLC oder eines anderen Mischvorgangs, könnte die Perkolationschwelle gesenkt werden, wodurch die Effizienz des Füllstoffs erhöht würde. Bei höherer Effizienz würde geringere Mengen des Glucans benötigt, wodurch die Reißdehnung möglicherweise auch höher würde.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Trocknung des Glucans durch die Methode des Lösungsmitteltauschs nicht auf größere Mengen hochskaliert werden, da die technischen Möglichkeiten nicht gegeben waren. Allerdings würden sich bei Erhaltung der Nanostrukturen in getrockneter Form bereits bestehende industrielle Prozesse nutzen lassen, um Silica oder Ruße zu substituieren. Das Know-how der Mischungsoptimierung von bekannten Elastomer Kompositen ließe sich demnach direkt übertragen.

Die einfachere Handhabung und Verarbeitbarkeit des Glucans ist ein entscheidender Vorteil gegenüber der Nanocellulose und ein vielsprechender Ausgangspunkt für weitere Forschungsvorhaben

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ein Teil der Arbeit bestand darin kommerziell erhältliche Nanocellulose als potentiell nutzbares Material für die Verstärkung von Elastomeren zu untersuchen. Als mögliche Alternative zur Nanocellulose wurde außerdem das enzymatisch aus Zuckerrohr hergestellte Polysaccharid 1,3- α -Glucan (Glucan) verwendet. Vergleichend dazu wurde ein Standardruß mittlerer Aktivität (N550) und gefällte Kieselsäure (VN2) herangezogen.

Eine grundlegende Charakterisierung beider Polysaccharide wurde bezüglich des Agglomerationsverhaltens, der spezifischen Oberfläche und der Partikelgröße durchgeführt. Im Zuge dessen wurden verschiedene Trocknungsmethoden angewendet. Einzig bei überkritischer Trocknung konnte zumindest teilweise die ursprüngliche Struktur der nanofibrillierten Cellulose (NFC) erhalten werden. Hauptsächlich konnte dies durch die Messung der spezifischen Oberfläche gezeigt werden.

Mithilfe des TEM konnte für die eine der beiden untersuchten NFC-Typen im Durchschnitt eine Faserlänge von 1400 nm und ein mittlerer Durchmesser von 22 nm gemessen werden, wodurch sich ein sehr hohes Aspekt-Verhältnis ergibt. Weiterhin betrug die BET-Oberfläche (N_2) der gleichen NFC nach überkritischer Trocknung $186 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, was der Größenordnung von konventionell als Füllstoff eingesetzten Silica Nanopartikeln entspricht.

Das Glucan hingegen konnte nach dem Lösungsmitteltausch von Wasser zu Aceton konventionell getrocknet werden, ohne dabei seine Nanostruktur im Wesentlichen zu verlieren. Die annähernd sphärischen Agglomerate weisen einen mittleren Durchmesser von 30 nm auf und die spezifische BET-Oberfläche (N_2) betrug im Mittel $157 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Bereits etablierte großtechnische Verfahren zur Herstellung von Elastomer Kompositen bedienen sich meistens Methoden, bei denen die Feststoffe mittels mechanischer Verfahren miteinander verarbeitet werden. Die Möglichkeit das Glucan mithilfe des vorherigen Lösungsmitteltauschs in trockener Form zu erhalten, ermöglicht eine derartige Verarbeitung. Dazu müsste zunächst die Reproduzierbarkeit dieser Methode untersucht sowie ein Scale-Up durchgeführt werden. Beides sollte in zukünftigen Arbeiten bearbeitet werden.

Im Gegensatz zu Glucan zeigte sich, dass die Einarbeitung der festen NFC erscheint für diese Verfahren ungeeignet, da die strukturerhaltenden Trocknungsmethoden, die dazu benötigt würden sehr energieaufwändig sind und deshalb den wirtschaftlichen und ökologischen Nutzen dieses Füllstoffs reduzieren würden.

Im Hinblick auf die Verwendung des Latex Compounding, wurde eine vorhergehende Studie über die Stabilität und das Koagulationsverhaltens von Latices durchgeführt. In diesem Rahmen wurden der Sekundärlatex aus bromiertem Isopren-Isobutyl-Kautschuk (BIIR), der Naturlatex (NR) und der synthetische Nitril-Butadien-Latex (NBR) untersucht.

Die Lichtstreuapparatur ermöglichte die Bestimmung der für die Koagulation benötigten Zeiten, woraus das Koagulationsverhalten der Flüssigkeiten beurteilt wurde. Am Beispiel eines NR-Latex konnte gezeigt werden, dass Magnesiumchlorid in Kombination mit Essigsäure zu einer vollständigen, schnell einsetzenden und insgesamt schnell ablaufenden Koagulation führt.

Im Rahmen dessen wurde außerdem der Einfluss von Ammoniak-haltigen Stabilisatoren von NR-Latices untersucht. Diese führten zu kleineren Koagulationszeiten sowie einigen Veränderungen der Vulkanisate im Vergleich zum NR-Latex ohne Ammoniak. Der Einfluss steigender Ammoniak-Konzentrationen blieb zumindest im Rahmen dieser Untersuchungen verschwindend gering.

Es wurden verschiedene Methoden zur Herstellung von NFC/Elastomer Kompositen am Beispiel der NFC in Kombination mit BIIR gezeigt. Ein besonders großer verstärkender Effekt aufgrund der vermutlich besten Dispersion wurde über die statische Koagulation erzielt. Die Verwendung der Methode des kontinuierlichen dynamischen Latex Compounding (CDLC) war im Zusammenhang mit der NFC nicht zielführend, da durch die hohe Viskosität die maximale Einsatzmenge begrenzt war.

Als Oberflächenmodifizierung zur Erhöhung der Kompatibilität zwischen der polaren NFC und dem unpolaren BIIR wurde die Silanisierungsreaktion herangezogen. Nasschemische Reaktionen an der reinen Nanocellulose führten aus verschiedenen Gründen zu Schwierigkeiten bei analytischen Nachweis-Methoden. Aus diesem Grund wurde die bereits bekannte Silica-Silan-Technologie angewendet, bei der die Reaktion direkt innerhalb der Kautschukmatrix bei hohen Temperaturen stattfindet. Im Zusammenhang mit BIIR erwiesen sich Amino-Alkoxysilane und das bifunktionelle

Bis(triethoxysilylpropyl)disulfid (TESPD) als vielversprechende Reagenzien, um die durch NFC herbeigeführten Materialeigenschaften zu verbessern. Für NBR und NR wurde das reaktivere Mercaptopropyltrimethoxysilan (MRPS) eingesetzt.

Die verstärkende Wirkung der NFC wurde anhand von mehreren möglichst unterschiedlichen Methoden beurteilt. Die Lösungsmittelbeständigkeit der jeweiligen Kautschukmatrix war über Quellungsmessungen zugänglich. Die Auswertung nach Kraus wurde genutzt, um u.a. Effekte durch eine veränderte Vernetzungsdichte herauszurechnen. Dabei wurde angenommen, dass ein höherer Verstärkungsparameter zur höheren Lösungsmittelbeständigkeit führt. Weiterhin erfolgte die Beurteilung der mechanischen Belastbarkeit über von Zug-Dehnungskurven, aus denen die Materialsteifigkeiten ausgedrückt als Young-Modul errechnet wurden. Die viskoelastischen Eigenschaften wurden mithilfe des Speichermoduls an unvulkanisierten Kompositen und des Verlustfaktors an vulkanisierten Kompositen beurteilt.

Die NFC/NBR und NFC/BIIR Elastomere zeichneten sich im Vergleich zum N550-gefüllten Kautschuk durch eine erhebliche Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit sowie sehr viel höhere Materialsteifigkeiten aus. Die Reißdehnung und Reißfestigkeit dieser Materialien konnten durch die Zugabe von Ruß zum NFC-gefüllten Elastomer verbessert werden. Die NFC/NR Komposite wiesen zwar ebenfalls vergleichbar gute Eigenschaften zu N550-gefüllten Vulkanisaten auf, allerdings wird bei dem hybriden Füllstoff-System aus NFC und N550 ein Kettenabbau des NR vermutet.

Das Herstellungsverfahren sowie die Erkenntnisse der NFC/Elastomer Komposite wurden auf Glucan übertragen, wobei lediglich NBR als Kautschukmatrix gewählt wurde. Das Herstellungsverfahren, Koagulationsmittel sowie das eingesetzte Silan (MRPS) wurden auf das zweite Polysaccharid übertragen. Weiterhin wurde an dieser Stelle außerdem ein Vergleich zu Kompositen mit VN2 anstatt mit N550 gezogen.

Auch das Glucan zeigte im Vergleich zur VN2 eine erhöhte Lösungsmittelbeständigkeit. Die Steifigkeit des Materials war auch mit diesem Polysaccharid hoch und erwies sich im Vergleich zu Silica als ungefähr gleichwertig. Mit Ausnahme der Reißdehnung und Reißfestigkeit wurden weitere Eigenschaften auch als gleichwertig beurteilt.

Entsprechend der theoretischen Überlegungen konnte durch die Substitution der konventionellen Füllstoffe, wie N550 und VN2, die Materialdichte der Komposite gesenkt

werden. Bei gleichem Volumen führt das zu einer Gewichtsreduzierung, was wiederum die Nachhaltigkeit des gesamten Produkts erhöhen kann. Leichtere Produkte würden beispielsweise bei ihrem eigenen Transport zu geringerem Kraftstoffverbrauch führen. So würden leichtere Reifen oder weitere Elastomerbauteile in Fahrzeugen den Kraftstoffverbrauch reduzieren. Außerdem sei an dieser Stelle die biologische Abbaubarkeit der Polysaccharide nochmals hervorgehoben. Bei hohen Füllstoffmengen würden sich immerhin 30 vol.% des Komposits mit der Zeit zersetzen und in den biologischen Kreislauf zurückgeführt werden.

Eine höhere Wirtschaftlichkeit der Polysaccharid/Elastomer Komposite könnte beispielsweise durch die Optimierung der mechanischen Verfahren erreicht werden. Kontinuierliche Mischkammern, wie z.B. der Doppelschneckenextruder, könnten genutzt und entwickelt werden, um auch hohe Volumina der Polysaccharid-Dispersionen der Kautschukmatrix zuführen zu können.

8 Literaturverzeichnis

- 1 Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie, *Die Kautschukindustrie 2019*, **2019**, Frankfurt am Main.
- 2 "Erster biobasierter EPDM-Kautschuk der Welt - kgk-rubberpoint.de", zu finden unter <https://www.kgk-rubberpoint.de/23015/erster-biobasierter-epdm-kautschuk-der-welt/>, **2018**.
- 3 S. Bhadra, N. Mohan, G. Parikh, S. Nair, *Polym. Test.* **2019**, *79*, 106.
- 4 "Weltweiter Verbrauch von Natur- und synthetischem Kautschuk bis 2017 | Statistik", zu finden unter <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/200677/umfrage/weltweiter-verbrauch-von-natur-und-synthetischem-kautschuk-seit-1990/>.
- 5 Y. Fan, G. D. Fowler in *Advanced surface engineering research* (Hrsg.: M. A. Chowdhury), IntechOpen, London, **2018**.
- 6 M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. Su, F. del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 250.
- 7 K. Bahl, T. Miyoshi, S. C. Jana, *Polymer* **2014**, *55*, 3825.
- 8 X. Ren, E. Sancaktar, *J. Clean. Prod.* **2019**, *206*, 374.
- 9 S. Geng, J. Wei, Y. Aitomäki, M. Noël, K. Oksman, *Nanoscale* **2018**, *10*, 11797.
- 10 D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem.-Ger. Edit* **2005**, *44*, 3358.
- 11 E. Abraham, T. S. Merin, J. Cijo, L. A. Pothen, O. Shoseyov, S. Thomas, *Ind. Crop Prod.* **2013**, *51*, 415.
- 12 T. Götze, K. W. Stöckelhuber, S. Wießner, G. Heinrich, M. Marsche, *Kaut. Gummi Kunstst.* **2016**, 62.
- 13 T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot, O. Shoseyov, *Curr. Opin. Biotech.* **2016**, *39*, 76.

- 14 J. Miller, *Cellulose nanomaterials - state of the industry*, Atlanta, USA, **2015**.
- 15 T. Mekonnen, T. Ah-Leung, S. Hojabr, R. Berry, *Colloids Surface A* **2019**, 123949.
- 16 A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC Gold Book - macromolecule (polymer molecule)*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- 17 M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. Aufl., Birkhäuser Basel, Basel, **2010**.
- 18 S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- 19 G. Kanig, *Kolloid Z. Z. Polym.* **1963**, 190, 1.
- 20 J. E. Mark, *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 898.
- 21 C. Wrana, *Polymerphysik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- 22 M. Abdul Kader, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 89, 1442.
- 23 M. R. Krejsa, J. L. Koenig, *Rubber Chemistry and Technology* **1993**, 66, 376.
- 24 B. Rodgers, W. Waddell in *The Science and Technology of Rubber* (Hrsg.: B. Rodgers, W. Waddell), Elsevier, **2013**, S. 417–471.
- 25 N. J. Morrison, Porter M., *Rubber Chem. Technol.* **1984**, 57.
- 26 M. Akay, *An introduction to polymer-matrix composites*, 1. Aufl., **2015**.
- 27 H. Mooibroek, K. Cornish, *Appl. Microbiol. Biot.* **2000**, 53, 355.
- 28 "International Rubber Study Group - Statistics", zu finden unter <http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>.
- 29 "Plants use latex to harm and heal | University of Oxford", zu finden unter <http://www.ox.ac.uk/news/2013-10-30-plants-use-latex-harm-and-heal>.
- 30 S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, woodhead publishing limited, Cambridge, Waltham, Kidlington, **2014**.

- 31 K. Nawamawat, J. T. Sakdapipanich, C. C. Ho, Y. Ma, J. Song, J. G. Vancso, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2011**, 390, 157.
- 32 F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk-Technologie. Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, 3. Aufl., Hanser, München, **2013**.
- 33 J. Kasetsart, *Nat. Sci.* **2008**, 306.
- 34 B. Huneau, *Rubber Chem. Technol.* **2011**, 84, 425.
- 35 C. Hopmann, J. P. Dering, A. Lipski, *Gummi Fasern Kunstst.* **2015**, 68, 44.
- 36 E. J. Blackman, E. B. McCall, *Rubber Chemistry and Technology* **1970**, 43, 651.
- 37 T. Cherubin, *Dissertation*, Universität-Gesamthochschule-Essen, Essen, **1999**.
- 38 E. Kresge, H.-C. Wang in *Encyclopedia of chemical technology* (Hrsg.: R. E. Kirk, D. F. Othmer), Wiley, New York, NY, **2003**.
- 39 D. C. Blackley, *Polymer latices: Science and technology*, 2. Aufl., Chapman & Hall, London, **1997**.
- 40 D. C. Blackley, *Polymer latices: Science and technology. Volume 2: Types of latices*, Chapman & Hall, London, **2012**.
- 41 D. Urban, K. Takamura, *Polymer dispersions and their industrial applications*, Wiley-InterScience, Weinheim, **2010**.
- 42 E. J. Verwey, J. T. G. Overbeek, K. van Nes, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, New York, **1948**.
- 43 J. M. Asua, *Polymeric Dispersions: Principles and Applications*, Springer Science/Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, **1997**.
- 44 R. M. Fitch, R. C. Watson, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1979**, 14.
- 45 M. Smoluchowski, *Phys. Z.* **1916**, 17, 557.
- 46 J.W.S. Goossens, H. G. Vogt, *Colloids and Surfaces* **1990**, 51, 129.
- 47 W. Heller, W. B. de Lauder, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1971**, 35, 60.

- 48 W. B. Wiegand, *Canad. Chem. J.* **1920**, *4*.
- 49 C. Harishkumar, U. Giese, R. Schuster, *Rubber Chemistry and Technology* **2014**, *11*, 29.
- 50 S. Kashani Rahimi, J. U. Otaigbe, *Polymer* **2016**, *107*, 316.
- 51 J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang, J.-K. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3207.
- 52 A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **1962**, *6*, 57.
- 53 M. Klüppel, A. Schröder, G. Heinrich, *Carbon Black*, Springer Science + Business Media, LLC, **2007**.
- 54 M. E. Spahr, R. Rothon in *Encyclopedia of Polymers and Composites* (Hrsg.: S. Palsule), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**, S. 1–24.
- 55 S. Palsule (Hrsg.) *Encyclopedia of Polymers and Composites*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- 56 H. Lei, B. Blizanac, P. Atanassova, A. DuPascquier, M. Oljaca, *Carbon materials to advance Li-ion and lead acid battery performance*, Shenzhen China, **2014**.
- 57 S. Ban, K. Malek, C. Huang, *carbon* **2011**, *49*, 3362.
- 58 A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, *Macromol. Mater. Eng.* **2007**, 885.
- 59 A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg, *Kaut. Gummi Kunstst.* **2001**, 260.
- 60 B. Strzemiecka, A. Voelkel, J. Donate-Robles, J.-M. Martín-Martínez, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *316*, 315.
- 61 M. Klüppel, G. Heinrich, *Rubber Chem. Technol.* **1995**, 623.
- 62 M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Schaper, *Rubber Chem. Technol.* **1999**, 91.
- 63 M. Maiti, S. Sadhu, A. K. Bhowmick, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 443.
- 64 V. M. Litvinov, R. A. Orza, M. Klüppel, M. van Duin, P. C. Magusin, *Macromolecules* **2011**, 4887.

- 65 N. Tricas, S. Borros, R. H. Schuster, *Kaut. Gummi Kunstst.* **2005**, 511.
- 66 S.-J. Park, M.-K. Seo, C. Nah, *J. Colloid. Interf. Sci.* **2005**, 291, 229.
- 67 K.-M. Jäger, D. H. Mcqueen, I. A. Tchmutin, N. G. Ryvtina, M. Klüppel, *J. Appl. Phys.* **2001**, 2699.
- 68 D. J. Lowe, A. V. Chapman, S. Cook, J. J.C. Busfield, *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, 296, 693.
- 69 D. Frasca, D. Schulze, V. Wachtendorf, M. Morys, B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.* **2016**, 27, 872.
- 70 V. Kumar, U. Schneider, V. Rose, U. Giese, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136, 47802.
- 71 X. Xiong, Y.-l. Bao, H. Liu, Q. Zhu, R. Lu, T. Miyakoshi, *Mater. Chem. Physics* **2019**, 223, 535.
- 72 H. Lorenz, J. Fritzsche, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, G. Heinrich, M. Klüppel, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 2135.
- 73 A. Helland, P. Wick, A. Koehler, K. Schmid, C. Som, *Environmental health perspectives* **2007**, 115, 1125.
- 74 K. Soto, K. M. Garza, L. E. Murr, *Acta biomaterialia* **2007**, 3, 351.
- 75 J.W.t. Brinke, S. C. Debnath, L.A.E.M. Reuvekamp, J.W.M. Noordermeer, *Composites Science and Technology* **2003**, 63, 1165.
- 76 S.-J. Park, K.-S. Cho, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 267, 86.
- 77 L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, 3, 316.
- 78 R. L. Kaas, J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **1971**, 11, 11.
- 79 K. Murakami, S. Osanai, M. Shigekuni, S. Iio, H. Tanahashi, S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Rubber Chemistry and Technology* **1999**, 72, 119.
- 80 L. A. E. M. Reuvekamp, J. W. ten Brinke, P. J. van Swaaij, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chemistry and Technology* **2002**, 75, 187.

- 81 J. Hrachová, P. Komadel, D. Johech-Mošková, J. Krajčí, I. Janigová, M. Šlouf, I. Chodák, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127*, 3447.
- 82 Y. Liang, Y. Wang, Y. Wu, Y. Lu, H. Zhang, L. Zhang, *Polym. Test.* **2005**, *24*, 12.
- 83 J. E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, 2. Aufl., Springer Science+Business Media LLC, New York, **2007**.
- 84 S. Spiegel, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46279.
- 85 N. N. Ismail, A. Ansarifar, M. Song, *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 2603.
- 86 M. Tian, L. Cheng, W.i. Liang, L. Zhang, *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 681.
- 87 C.-C. Chao, G.-G. Lin, H.-C. Tsai, Y.-L. Lee, P.-H. Chang, W.-T. Cheng, G.-H. Hsiue, *J. Reinf. Plast. Comp.* **2015**, *34*, 1791.
- 88 Appukuttan. S., J. Kuruvilla, *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 2135.
- 89 A. P. Meera, T. P. Selvin, T. Sabu, *Polym. Compos.* **2012**, *33*, 524.
- 90 H. Pringsheim, *Die Polysaccharide*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1931**.
- 91 G. O. Aspinall, *The Polysaccharides*, Elsevier Science, Burlington, **2014**.
- 92 Y. Habibi, L. A. Lucia, O. J. Rojas, *Chemical reviews* **2010**, *110*, 3479.
- 93 A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, *Nanoscale* **2011**, *3*, 71.
- 94 B. Ondruschka, M. Nüchter, A. Tied, DE10123665A1.
- 95 M. Jonoobi, A. P. Mathew, K. Oksman, *Ind. Crop Prod.* **2012**, *40*, 232.
- 96 T. Zimmermann, N. Bordeanu, E. Strub, *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 1086.
- 97 S. Xiao, R. Gao, Y. Lu, J. Li, Q. Sun, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *119*, 202.
- 98 H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, M. Mohring, H. Schlosser in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, **2000**, S. 268.
- 99 M. K. Mohamad Haafiz, S. J. Eichhorn, A. Hassan, M. Jawaaid, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93*, 628.

- 100 V. Khoshkava, M. R. Kamal, *Powder Technol.* **2014**, *261*, 288.
- 101 K. Missoum, J. Bras, M. N. Belgacem, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 4118.
- 102 C. Eyholzer, *Dissertation*, Luleå University of Technology, Lulea, Schweden, **2011**.
- 103 A. Ladhar, M. Arous, H. Kaddami, M. Raihane, A. Kallel, M.P.F. Graça, L. C. Costa, *J. Mol. Liq.* **2015**, *209*, 272.
- 104 G. W. Greene, A. Olszewska, M. Osterberg, H. Zhu, R. Horn, *Soft matter* **2014**, *10*, 374.
- 105 J. Bras, M. L. Hassan, C. Bruzesse, E. A. Hassan, N. A. El-Wakil, A. Dufresne, *Ind. Crop Prod.* **2010**, *32*, 627.
- 106 L. Berglund, F. Forsberg, M. Jonoobi, K. Oksman, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 38219.
- 107 J. Song, O. J. Rojas, *Nordic Pulp & Paper Research Journal* **2013**, 28.
- 108 S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, *Water Res.* **2016**, *91*, 156.
- 109 S. P. Akhlaghi, M. Zaman, N. Mohammed, C. Brinatti, R. Batmaz, R. Berry, W. Loh, K. Chiu Tam, *Carbohydr. Res.* **2015**, *409*, 48.
- 110 A. Boujemaoui, S. Mongkhontreerat, E. Malmström, A. Carlmark, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *115*, 457.
- 111 J. A. Sirviö, M. Visanko, O. Laitinen, A. Ämmälä, H. Liimatainen, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *136*, 581.
- 112 A. Kaboorani, B. Riedl, *Ind. Crop Prod.* **2015**, *65*, 45.
- 113 A. Synytsya, K. Míčková, I. Jablonský, J. Spěváček, V. Erban, E. Kovářiková, J. Čopíková, *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 548.
- 114 A. Synytsya, M. Novak, *Annals of translational medicine* **2014**, *2*, 17.
- 115 Y. Wang, X. Zhao, Q. Kong, J. Yao, X. Meng, Z. Li, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1655.
- 116 H. Niu, D. Song, Y. Sun, W. Zhang, H. Mu, J. Duan, *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *92*, 981.

- 117 L. M. C. Cordeiro, C. P. d. Almeida, M. Iacomini, *Food Chem.* **2015**, *173*, 141.
- 118 "ISO/TS 80004-1:2015(en), Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms", zu finden unter <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en>.
- 119 P. M. Visakh, S. Thomas, K. Oksman, A. P. Mathew, *Compos. Part A-Appl. S.* **2012**, *43*, 735.
- 120 M. Schellenberg, A. Maslak, T. Dilmann, U. Giese, R. H. Schuster, M. Burzler, M. Jansen, B. Trier, F. Hesse, *Kaut. Gummi Kunstst.* **2018**, 41.
- 121 T. S. Daitx, L. N. Carli, J. S. Crespo, R. S. Mauler, *Applied Clay Science* **2015**, *115*, 157.
- 122 U. Wagenknecht, B. Kretzschmar, P. Pötschke, F. R. Costa, S. Pegel, K. W. Stöckelhuber, G. Heinrich, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80*, 1683.
- 123 Janak Sapkota, *Masterarbeit*, Tampere University of Technology, Tampere, **2011**.
- 124 J. A. Bonham, M. A. Faers, J. S. van Duijneveldt, *Soft matter* **2014**, *10*, 9384.
- 125 J. Yang, M. J. Tian, S. Qing-Xiu, Z. Jun-Hong, L. Li-Qun, Y. Szu-Hui, M. Zhong-Zhen, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 6372.
- 126 Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, H.-F. Zhang, Y.-Z. Wang, D.-S. Yu, L.-Q. Zhang, J. Yang, *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 1195.
- 127 L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J. M. Kenny, *Adv. Mater. Eng.* **2014**, *85*, 1.
- 128 M. Schellenberg, *Abschlussbericht*, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover, **2015**.
- 129 K. Brandt, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2009**.
- 130 M. Zabel, *Dissertation*, Universität Paderborn, Paderborn, **2014**.
- 131 M. Jawaid, M. S. Salit, O. Y. Alothman (Hrsg.) *Green Energy and Technology*, Springer International Publishing, Cham, **2017**.

- 132 K. Oksman, Y. Aitomäki, A. P. Mathew, G. Siqueira, Q. Zhou, S. Butylina, S. Tanpichai, X. Zhou, S. Hooshmand, *Compos. Part A-Appl. S.* **2016**, *83*, 2.
- 133 T.i. Mukherjee, M. Czaka, N. Kao, R. K. Gupta, H. J. Choi, S. Bhattacharya, *Carbohyd. Polym.* **2014**, *102*, 537.
- 134 G. Markovic, V. P. M in *Advanced Structured Materials* (Hrsg.: P. M. Visakh), Springer International Publishing, Cham, **2017**, S. 17–33.
- 135 K.-Y. Lee, Y. Aitomäki, L. A. Berglund, K. Oksman, A. Bismarck, *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *105*, 15.
- 136 A. Ladhar, M. Arous, H. Kaddami, M. Raihane, A. Kallel, M.P.F. Graça, L. C. Costa, *J. Mol. Liq.* **2014**, *196*, 187.
- 137 A. Kumagai, N. Tajima, S. Iwamoto, T. Morimoto, A. Nagatani, T. Okazaki, T. Endo, *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *121*, 989.
- 138 Y. Chen, Y. Zhang, C. Xu, X. Cao, *Carbohyd. Polym.* **2015**, *130*, 149.
- 139 J. C. Natterodt, A. Shirole, J. Sapkota, J. O. Zoppe, C. Weder, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *135*, 46279.
- 140 M. Pinkernelle, *Oberflächenmodifizierung von nanokristalliner Cellulose mit 3-Aminopropyltriethoxysilan*. Bericht zum Forschungspraktikum II, Hannover, **2017**.
- 141 D. Winter, *Bachelor-Thesis*, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2018**.
- 142 B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering. With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover Publications, Newburyport, **2013**.
- 143 J. P. Olivier, S. Ross, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1962**, *265*, 447.
- 144 W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1913**, *88*, 428.
- 145 A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, VCH, Weinheim, **1992**.
- 146 S. Wolff, *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 325.
- 147 G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 861.

-
- 148 C. Tadjeran, *Commun. Numer. Meth. Engng.* **2007**, 23, 29.
- 149 X. Yang, *Dissertation*, Leibniz Universität Hannover, Hannover, **2009**.
- 150 L. B. Georgoulis, M. S. Morgan, N. Andrianopoulos, J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 775.
- 151 J. Comyn, *Polymer Permeability*.
- 152 J. Crank, *The mathematics of diffusion*, 2. Aufl., Oxford Univ. Press, Oxford, **ca. 2009**.
- 153 X. Ju, M. Bowden, E. E. Brown, X. Zhang, *Carbohydr. Polym.* **2015**, 123, 476.
- 154 X.-G. Li, M.-R. Huang, H. Bai, *1998*.
- 155 A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster, J. Heidberg, *carbon* **2002**, 207.
- 156 A. Brinkmann, M. Chen, M. Couillard, Z. J. Jakubek, T. Leng, L. J. Johnston, *Langmuir* **2016**, 32, 6105.
- 157 V. Hospodarova, E. Singovszka, N. Stevulova, *AJAC* **2018**, 09, 303.
- 158 M. Poletto, H. L. Ornaghi, A. J. Zattera, *Materials* **2014**, 7, 6105.
- 159 L. C. Maillard, *CR* **1912**, 66.
- 160 S. Hokkanen, E. Repo, T. Suopajarvi, H. Liimatainen, J. Niinimaa, M. Sillanpää, *Cellulose* **2014**, 21, 1471.

9 Anhang

9.1 Verwendete Chemikalien

Chemischer Name	Verwendete Abkürzung	Hersteller	Reinheitsgrad
(3-Aminopropyl)-triethoxysilan	APTES	SigmaAldrich	99 %
(3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilan	MRPS	SigmaAldrich	95 %
Allyloxytrimethylsilan	VTS	SigmaAldrich	98 %
Ammoniak	-	CarlRoth	25 %
Bis-(triethoxysilylpropyl)-disulfid	TESPD, TESPD	Kettlitz	100 %
Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid	TESPT, Si69	Evonik	100 %
Calciumchlorid	CaCl ₂	CarlRoth	100 %
Diphenylguanidin	DPG	Lanxess	100 %
Essigsäure	-	CarlRoth	100 %
Kaliumhydroxid	KOH	CarlRoth	100 %
Magnesiumchlorid Hexahydrat	MgCl ₂	CarlRoth	100 %
Myristinsäure	-	CarlRoth	100 %
Natriumchlorid	NaCl	CarlRoth	100 %
N-Cyclohexyl-2-benzthiazolylsulfenamid	CBS	Lanxess	100 %
Phosphorsäure	-	CarlRoth	100 %
Salzsäure	HCl	CarlRoth	37 %
Schwefel	S	CarlRoth	100 %
Schwefelsäure	-	CarlRoth	100 %
Stearinsäure		Oleo Solutions	100 %
Sunpar 2280		Sunoco	100 %
Triethoxy(octyl)silan	OCTSI	SigmaAldrich	100 %
Zinkoxid	ZnO	Grillo Zinkoxid	100 %
Zitronensäure	-	CarlRoth	100 %

9.2 Verwendete Lösungsmittel

Chemischer Name	Verwendete Abkürzung	Hersteller	Reinheitsgrad
Aceton	-	CarlRoth	99.5 %
Ethanol	-	CarlRoth	96 %
Methylethylketon	MEK	CarlRoth	99.5 %
Methyltertbutylether	MTBE	CarlRoth	99.5 %
Toluol	-	CarlRoth	99.5 %

9.3 Verwendete Latices und Kautschuke

Latex/Kautschuk	Handelsname	Hersteller	Spezifische Angaben
NBR	Krynac 3345F	Arlanxeo	20 % Feststoff, 33% ACN, 45 MU
BIIR	BB 2030	Lanxess	32 MU, 1.8 mol% Br
NR OA	Neotex AF	Weber&Schaer	Ohne Ammoniak
NR LA	Neotex Low Ammonia	Weber&Schaer	Geringer Ammoniak-Zugabe
NR HA	Neotex High Ammonia	Weber&Schaer	Hohe Amminak-Zugabe

9.4 Verwendete Cellulose-Typen

Bezeichnung	Handelsname	Hersteller	Feststoffgehalt
NFC-s I	CNF spray-dried	CelluloseLab	-
NFC-f I	CNF freeze-dried	CelluloseLab	-
NFC-I I	CNF suspension	CelluloseLab	2.0 %
NCC-s I	CNC spray-dried	CelluloseLab	-
NFC II	Exilva P01-L	Borregaard	1.8 %

9.5 Verwendete Rezepturen

Tabelle 22: Mischungsvorschrift für BIIR/N550 Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
BIIR	100	0
N550	0-70	1.5
Sunpaar 2280	5	5
Stearinsäure	1	2
Zno	5	2
Schwefel	0.5	7
MBTS	1.5	7

Tabelle 23: Mischungsvorschrift für ungefüllten BIIR

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
BIIR	100	0
Sunpaar 2280	5	3
Stearinsäure	1	1.5
Zno	5	1.5
Schwefel	0.5	5
MBTS	1.5	5

Tabelle 24: Mischungsvorschrift für BIIR/Cellulose Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
BIIR/Cellulose	101-150	0
Sunpaar 2280	5	5
Stearinsäure	1	2
Zno	5	2
Schwefel	0.5	7
MBTS	1.5	7

Tabelle 25: Mischungsvorschrift für BIIR/Cellulose/Silan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
BIIR/Cellulose	101-150	0
Silan	8 ⁴	3
Abkühlung		
Sunpaar 2280	5	3
Stearinsäure	1	1.5
Zno	5	1.5
Schwefel	0.5	5
MBTS	1.5	5

Tabelle 26: Mischungsvorschrift für BIIR/Cellulose/Silan/N550 Hybride

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
BIIR/Cellulose	101-150	0
Silan	8 ⁵	3
Abkühlung		
N550	5-50	1.5
Sunpaar 2280	5	5
Stearinsäure	1	2
Zno	5	2
Schwefel	0.5	7
MBTS	1.5	7

⁴ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

⁵ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

Tabelle 27: Mischungsvorschrift für NR/N550 Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NR	100	0
N550	0-70	1.5
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	5
CBS	1	5

Tabelle 28: Mischungsvorschrift für ungefüllte NR Proben

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NR	100	0
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	5
CBS	1	5

Tabelle 29: Mischungsvorschrift für NR/NFC II/Silan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NR + NFC II	105-150	0
Silan	8 ⁶	2
Abkühlung		
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	5
CBS	1	5

⁶ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

Tabelle 30: Mischungsvorschrift für NR/NFC II/Silan/N550 Hybride

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NR + NFC II	105-150	0
Silan	8 ⁷	3
Abkühlung		
N550	5-50	1.5
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1	7

Tabelle 31: Mischungsvorschrift für NBR/N550 Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR	100	0
N550	0-70	1.5
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1	7

Tabelle 32: Mischungsvorschrift für NBR/NFC II Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR + NFC II	105-150	0
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1	7

⁷ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

Tabelle 33: Mischungsvorschrift für NBR/NFC II/Silan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR + NFC II	105-150	0
Silan	8 ⁸	3
Abkühlung		
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1	7

Tabelle 34: Mischungsvorschrift für NBR/NFC II/Silan/N550 Hybride

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR + NFC II	105-150	0
Silan	8 ⁹	3
Abkühlung		
N550	5-50	1.5
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1	7

⁸ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

⁹ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

Tabelle 35: Mischungsvorschrift für NBR/Silica/Silan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR	100	0
VN2/VN3	5-100	1.5
DOS	0-5	2
Silan	8-10 ¹⁰	3
Abkühlung		
DPG	0-1	2
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	7
CBS	1-2	7

Tabelle 36: Mischungsvorschrift für NBR/Glucan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR + Glucan	101-150	0
Stearinsäure	1	3
Zno	3	3
Schwefel	1	7
CBS	2	7

¹⁰ Angabe in Teile auf Hundert Teile Füllstoff (phf, engl.: parts per hundred filler)

Tabelle 37: Mischungsvorschrift für NBR/Glucan/Silan Komposite

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR + Glucan	101-150	0
DOS	0-5	1.5
Silan	8-12	2
Abkühlung		
DPG	0-1	1.5
Stearinsäure	1	1.5
Zno	3	1.5
Schwefel	1	5
CBS	0-2	5

Tabelle 38: Mischungsvorschrift für ungefüllte NBR Proben

Mischungsbestandteil	Menge / phr	Zugabe nach / Minuten
NBR	100	0
Stearinsäure	1	2
Zno	3	2
Schwefel	1	5
CBS	1-2	5

10 Wissenschaftlicher Werdegang

PERSÖNLICHE DATEN

Name: Irina Weilert
Geboren am: 26. Oktober, 1990 in Swerdlowsk (Russland)
Nationalität: deutsch, russisch

AUSBILDUNGSWEG

Ab 02/2020 Recht für Patentanwältinnen und Patentanwälte,
FernUniversität in Hagen.
Seit 10/2019 Ausbildung zur Patentanwältin bei Godemeyer Blum Lenze
Patenanwälte, Partnerschaft mbB, Overath.
12/2016 – 10/2019 Wissenschaftliche Mitarbeit und Promotion,
Elastomerchemie, Deutsches Institut für
Kautschuktechnologie e.V. und Leibniz Universität
Hannover, Hannover.
04/2014 – 10/2016 Master of Science in Materialchemie und Nanochemie,
Leibniz Universität Hannover, Hannover.
10/2010 – 04/2014 Bachelor of Science in Chemie, Leibniz Universität
Hannover, Hannover.

AUSZEICHNUNGEN IM ZUSAMMENHANG MIT DIESER ARBEIT

07/2018 MLP Stipendium: Science Excellence – für
wissenschaftliche Leistungen.
11/2017 Posterpreis, International rubber conferences – Elastomers,
Warschau, Polen.

09/2017

Posterpreis, 17. Nanoday, Leibniz Universität Hannover,
Hannover, Deutschland

EIGENE VERÖFFENTLICHUNGEN UND BEITRÄGE

1. I. Weilert, U. Giese, “Lightweight elastomer compounds reinforced with cellulose nanofibrils and a carbon black hybrid system”, *Rubber Chem. Technol.*, in Vorbereitung.
2. (Vortrag) I. Weilert, U. Giese, “Polysaccharides – An interesting category of reinforcing fillers”, *13th Kautschuk Herbst Kolloquium*, 11.2018, Hannover, Deutschland.
3. (Vortrag und Manuskript) I. Weilert, U. Giese, “Butyl Rubber Cellulose Nanocomposites - Lightweight and low Permeability”, *International elastomer conference ACS*, 10.2018, Louisville, KY, USA.
4. (Vortrag) I. Weilert, U. Giese, “Nanocellulose as reinforcing filler in rubber composites“, *International rubber conferences – Elastomers*, 11.2017, Warschau, Polen.
5. (Poster) I. Weilert, U. Giese, “Cellulose Nanocomposites”, *International rubber conferences – Elastomers*, 11.2017, Warschau, Polen.
6. (Poster) I. Weilert, U. Giese, „Nanocellulose as reinforcing filler in rubber composites“, *17. Nanoday*, 09.2017, Hannover, Deutschland.