Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V



Abschlussbericht zum BMBF-Projekt:

Neue Reifenkautschuke auf Basis elastomerer Nanocomposite

Förderkennzeichen: 03X0002E

Laufzeit des Vorhabens: 01.07.2005 - 30.06.2009

I. Überblick über die wichtigsten Ergebnisse des Leibniz-Institutes für Polymerforschung Dresden e.V. im BMBF-Verbundprojekt NanoElastomer:

Das gestellte Ziel wissenschaftlicher und umsetzungsrelevanten Ergebnisse auf dem Gebiet der elastomeren Nanokomposite zu erzielen konnte erreicht werden:

- Die wissenschaftliche Ausbeute beträgt u.a. eine Vielzahl von Publikationen in referierten Zeitschriften, in denen systematisch die werkstoff-wissenschaftlichen Grundlagen und das Potential von Nanofüllstoffen (modifizierte und unmodifizierte Montmorillonite; CarbonNanotubes; *in situ* generierte Silicapartikel, etc.) für verschiedene elastomere Anwendungen untersucht wurde.
- Neuartig ist dabei die gleichzeitige Anwendung und passgerechte Entwicklung von experimentellen Methoden und thermodynamischen Konzepten zur gesamtheitlichen Erforschung der Grenzflächenwechselwirkungen der Nanofüllstoffe in den Matrixelastomeren
- Neuartig sind die erstmalig untersuchten Synergismen zwischen Nanofüllstoffen und Spezifika der Vulkanisationssysteme der untersuchten Elastomere, sowie die Synergismen zwischen Funktionalitäten der Matrixpolymere und den Nanofüllstoffen.
- Neuartig sind die aufgezeigten Kompatibilisierungskonzepte für elastomere Blends mit Nanofüllstoffen.
- Neuartig sind die in Zusammenarbeit mit anderen Gruppen durchgeführten grundsätzlichen wissenschaftlichen Beiträge zum Verständnis der Flokkulationskinetik von Nanofüllstoffen in Elastomeren.
- Neuartig ist das erstmalig in der wissenschaftlichen Literatur systematisch untersuchte Konzept der aktivierten Nanofüllstoffe und die damit verbundenen Untersuchungen und aufgezeigten Wege einer speziellen angepassten Prozessführung bei der Herstellung der elastomeren Nanokomposite.
- Neuartig sind die aufgezeigten Wege zu hybriden Füllstoffsystemen (Nanofüllstoff + Ruße/Silica) für technische Elastomere. Dies ist im Zusammenhang mit Elastomersystemen für Reifenanwendungen als wichtiger Beitrag zur Lösung der durch die EU deklarierten Einführung von Reifenlabels (z.B. Rollwiderstand, Nassgriff) ab 2012 zu sehen.

II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

2.1 Nanokomposite, gefüllt mit Schichtsilikaten

Schichtsilikate kommen als natürlichen Tonmineralien vor. Als Füllstoff für Polymere wird vor allem das Mineral Montmorillonit eingesetzt. Dieses bestehen aus Stapel von ca. 1 nm dünnen Plättchen mit einer typischen lateralen Ausdehnung von 75 bis 150 nm die Plättchen weisen eine negative Oberflächenladung auf. Zwischen die Silikatschichten sind Kationen (im Rohzustand Ca²⁺ oder Na⁺) eingelagert. Diese sehr polaren Strukturen lassen sich in wässrigen Systemen zwar sehr gut dispergieren, in unpolaren Polymeren dagegen nicht. Deshalb werden in einem Ionenaustauschprozess, die Ca²⁺ oder Na⁺ - Ionen der Zwischenschichten durch große organische Kationen (meist organische quaternäre Ammoniumsalze, hier Dimethyl-distearyl-Ammonium-Ionen) ausgetauscht (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Herstellung von organisch modifizierten Schichtsilikaten durch Ionenaustausch

Dies hat eine Hydrophobierung und Absenkung der Oberflächenenergie der Füllstoffpartikeloberfläche zur Folge [17]; außerdem wird dadurch der Schichtabstand zwischen den einzelnen Schichtsilikatplättchen von ca. 1 nm auf 3 nm aufgeweitet.

Um mechanisch verstärkte polymere Nanokomposite zu erhalten, müssen entweder die Polymere zwischen die Schichtstapel eindringen können (*Interkalation*) oder die Schichtsilikatpartikel in Einzelplättchen delaminieren (*Exfolierung*) [9].

Die Arbeiten an mit Schichtsilikaten gefüllten elastomeren Nanokompositen stellten ein zentrales Arbeitsgebiet des IPF im Verbundprojekt Nanoelastomere dar. Die wissenschaftlichen Ergebnisse werden deshalb ausführlich in einer gesonderten Übersichtsarbeit dargestellt (siehe Anhang A), welche in *Advances in Polymer Science* veröffentlicht werden wird.

II.1.1 Entwicklung einer Einmischtechnik für OrganoClays in Kautschuke

Die organisch modifizierten Schichtsilikate (OrganoClays) lassen sich gut in einige thermoplastische Polymere einarbeiten. Im Falle von unpolaren Elastomeren scheiterten jedoch die Versuche aus diese organisch modifizierten Schichtsilikate durch direkte Dispergierung Nanokomposite herzustellen, es konnte meist keine ausreichende Interkalierung oder Exfolierung gefunden werden. In einem polar modifiziertem Kautschuk (carboxylierter Nitrilkautschuk XNBR, Abbildung 2) konnte allerdings eine gute Dispergierbarkeit des OrganoClays erzielt werden [7,11].



Abbildung 2: carboxylierter Nitrilkautschuk (XNBR)

Diese Eigenschaft wurde dazu genutzt, einen kommerziell erhältlichen Organoclay (Nanofil 15, Fa. Südchemie) zuerst in XNBR einzumischen und den so entstandenen Masterbatch anschließend in unpolare Kautschuke wie z.B. S-SBR einzumischen: Bei 160°C wurden im Innenmischer XNBR-NanoClay-Mischungen von bis zu 100 phr Füllgrad hergestellt, wobei sich ein Füllgrad von 60 phr als der geeignetste erwies. Von diesem erzeugten Masterbatch wurden Mischungen von bis zu 30 phr XNBR-Gehalt in S-SBR erzeugt (entsprechend 11,25 phr NanoClay-Anteil in der Gesamtmischung) [3].

Diese Mischprozedur [1] wird in Abbildung 3 schematisch gezeigt.



Abbildung 3: Schema des Einmischens von Schichtsilikaten in umpolare Kautschuke über einem polaren Kautschuk-OrganoClay-Masterbatch

Beispielhaft konnten folgende Resultate erzielt werden: Eine Beimischung von 15 phr XNBR-Masterbatch (60phr) erhöht die statische Festigkeit bei 100%, 200% und 300% Dehnung (M100%, M200% und M300%-Werte) um 30%, 20% und 28% bei einem Füllstoffanteil von nur 5.63 phr Nanofil 15 im Gesamtsystem.

Die maximale Zugfestigkeit wird um bis zu 518% im Vergleich zum ungefüllten System erhöht. Die Zugfestigkeitswerte erreichen ein Maximum von ca. 10 MPa bei einem Nanofil15-Anteil von ca. 5 phr. Eine weitere Erhöhung des Füllstoffanteils erhöht die Festigkeit nicht. Ohne OrganoClay-Beimischung ergeben sich keine synergistischen Effekte bei einer Mischung von XNBR und S-SBR; das Schichtsilikat wirkt bei dieser Mischung offensichtlich auch als Kompatibilisierer (siehe Abbildung 4).

In Transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen ist die gute Dispersion und die Delamination der Schichtsilikate in Einzelplättchen gut zu erkennen (siehe Abbildung 5)



Abbildung 4: Einfluss einer Beimischung eines XNBR/OrganoClay-Masterbatches zu S-SBR auf den a) 200% Modul, b) die Festigkeit und c) die maximale Bruchdehnung. d) zeigt die Kraft-Dehnungs-Diagramme ausgewählter OrganoClay-Gummi-Nanokomposite.

Dieses Verfahren zur Einmischung von OrganoClays in Elastomere wurde im Rahmen des Verbundprojekts patentiert (siehe Anhang B).



Abbildung 5:Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen: links: XNBR, gefüllt mit OrganoClay; deutlich ist die gute Dispersion und die Delamination in Einzelplättchen zu erkennen. rechts: Blend aus SBR und einem XNBR/OrganoClay-Masterbatch

II.1.2 Einfluss der Vulkanisationschemie auf die Orientierung der Schichtsilikate

Mischungen von Organoclay (Nanofil 15) in Nitrilkautschuk (NBR) zeigen in der Verteilung der Schichtsilikatplättchen deutliche Unterschiede, abhängig davon, welches Vernetzungssystem gewählt wurde. Während Schwefelvulkanisate eine mehr oder weniger isotrope Verteilung aufweisen (siehe Abbildung 6 links), zeigten mit Peroxid vernetzte Proben eine deutlich ausgerichtete, anisotrope Orientierung (Abbildung 6 rechts) [4].



Abbildung 6: Transmissions-Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichtsilikaten in NBR-Mischungen: a) Schwefelvulkanisiert; b) Peroxidvernetzt



Abbildung 7: Röntgenstreuungsdiagramme der NBR-Nanokomposite, verstärkt mit 5 phr organisch modifiziertem Schichtsilikat; a) Schwefel vulkanisiert, b) Peroxid vernetzt, c) Mischung ohne Vernetzungschemikalien

Eine solche parallele Anordnung von Silikatplättchen könnte z.B. die Eignung dieser Werkstoffe für Barriereschichten verbessern. Da beide Proben aus demselben OrganoClay/Elastomer-Masterbatch hergestellt wurden, ist anzunehmen, dass eine durch den Mischvorgang hervorgerufene Orientierung der Schichtsilikate durch den Schwefelvulkanisationsprozess zerstört wird, während diese bei Peroxidvernetzung erhalten bleibt [2]. Diese Vermutung wird auch durch Röntgenstreuungs-Experimente an diesen Polymerproben bestätigt (siehe Abbildung 7).

II.1.4 Kompatibilisierung von Elastomerblends

In Abschnitt II.1.1 wurde gezeigt, dass Schichtsilikate im Elastomerblend XNBR/S-SBR nicht nur als verstärkender Füllstoff, sondern auch als kompatibilisierendes Additiv wirken. Als Testsystem für diese Eigenschaft wurde ein Blend aus carboxyliertem Nitrilkautschuk (XNBR) mit Polychloropren (CR) ausgewählt: Eine Mischung von XNBR mit CR, kann durch eine direkte chemische Reaktion der beiden Polymere miteinander ohne den Zusatz weiterer Vulkanisationschemikalien vernetzt werden [10]. So kann innerhalb der XNBR-Phase bei hohen Temperaturen (180°C) eine Selbstvernetzung des XNBR stattfinden (siehe Abbildung 8a), bevorzugt läuft jedoch die chemische Vernetzung von XNBR mit CR an der Phasengrenze durch eine esterartige Reaktion ab (siehe Abbildung 4b). Eine Zugabe von organisch modifizierten Schichtsilikaten brachte in diesem Stoffsystem überraschenderweise keine Verbesserung, sondern führte sogar zu verschlechterten Verbundeigenschaften. Infrarotspektroskopische Untersuchungen zeigten, dass in Gegenwart von Schichtsilikaten die Reaktion von XNBR mit CR behindert wird. Dies wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch eine Anreicherung der Füllstoffpartikel an der Phasengrenze zwischen den beiden Kautschukkomponenten bewirkt, was zu einer Behinderung der Grenzflächenreaktion zwischen der XNBR- und der CR-Phase führt. Bei herkömmlichen Kautschukblends, welche keine Grenzflächenvernetzungsreaktion benötigen, führt die hier nachgewiesenen Anreicherung der Schichtsilikatpartikel an der Phasengrenze zwischen den verschiedenen Kauschuksorten zu einer Kompatibilisierung des Blends, analog einer Partikel stabilisierten Pickering-Emulsion zweier Flüssigkeiten.



Abbildung 8: mögliche Selbstvernetzungsreaktionen im System XNBR / CR a)Vernetzung durch Anhydridbildung zwischen zwei XNBR-Molekülen bei 180°C b) Esterbildung zwischen XNBR und Polychloropren

II.1.3 Aktivierung der Schichtsilikate

Unsere Studien zur Interkalierung bzw. Exfolierung von organisch modifizierten Schichtsilikaten in Nitrilkautschuk zeigten einen starken Einfluss des eingesetzten Vulkanisationschemie (siehe Abschnitt II.1.2). Hierbei konnte als wesentliche Einflussgröße auf die Schichtsilikat-Exfolierung, die Stearinsäure ausgemacht werden, welche ein Standardingredienz bei der Schwefelvulkanisation ist.



Abbildung 9: Schematische Darstellung der weiteren Aufweitung des Schichtabstandes von Montmorilloniten durch Aktivierung des OrganoClays mit Stearinsäure

Eine Erhöhung des Stearinsäureanteils von 2 phr (Standardwert) auf 10 phr, sowie ein optimierte Einmischverfahren führte bei Messungen in verschiedenen Kautschuksorten (EPDM, NR, BR, SBR, IIR, CR, XNBR, NBR) zu wesentlich verbesserten mechanischen Kennwerten (insbesondere beim Young'schen Elastizitätsmodul, siehe Abbildung 10). Durch die Aktivierung des OrganoClays mit aufgeschmolzener Stearinsäure wurde der Schichtabstand zwischen den Silikatschichten weiter von 2,98 nm aus 3, 96 nm erweitert, was eine bessere Interkalation und/oder Exfolierung zur Folge hat.



Abbildung 10: Young'scher Elastizitätsmodul E von schichtsilikatgefüllten Kautschukmischungen in Abhängigkeit vom Stearinsäuregehalt; zum Vergleich sind auch die Werte ungefüllter Mischungen ("Gum") angegeben.

Mit diesen aktivierten Schichtsilikaten wurden Modellmischungen für Nutzfahrzeuglaufstreifenmischungen hergestellt, welche auf Naturkautschuk (NR) basieren und als zweiten Füllstoff Ruß enthielten. Eine Mischung von NR mit 30 phr Ruß (N220) und 5 phr aktiviertem Schichtsilikat zeigt hierbei ähnliche dynamisch-mechanische Eigenschaften wie eine Mischung von 50 phr Ruß N220 in NR, wobei der Temperaturverlauf des Verlustfaktors *tan* δ auf eine um ca. 10% verminderte Rollreibung schließen lässt (siehe Abbildung 11). Eine solche Modelmischung besitzt ein hohes Potential für zukünftige Kraftstoff sparende LKW-Reifen.



Abbildung 11: Temperaturverlauf des Verlustfaktors tan δ der Modellmischung mit aktiviertem Schichtsilikat und herkömmlicher Mischung

II.2 Carbon Nanotubes als Füllstoff in Elastomeren

Ein weiterer sehr viel versprechender Nano-Füllstoff sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT), welche sich bekanntlich durch außerordentliche mechanische Eigenschaften und eine hervorragende elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Die elektrische Leitfähigkeit, welche auch bei mit CNT hergestellten Kompositen gemessen werden kann, kann in diesen System auch dazu dienen, die Dispersionsqualität des Nano-Füllstoffs in der Elastomermatrix direkt zu beurteilen.

II.2.1 Dispergierung der Carbon Nanotubes in Kautschuken

Im trockenen Zustand liegen CNT stark agglomeriert und regelrecht verfilzt vor, was eine gute Dispergierung in Kautschuken sehr erschwert. Eine Lösung für dieses Problem brachte eine Vordispergierung der Carbon Nanotubes in wenig Ethanol. Die entstandene Paste aus Ethanol und CNT lässt sich auf dem Walzwerk in den Kautschuk einarbeiten; der Ethanolanteil verdampft während der Einmischung und weiteren Verarbeitung der Gummimischung.

Zum Einsatz kamen im wesentlichen Multi-Wall Carbon-Nanotubes (MWCNT) mit einem mittleren Durchmesser von 9,5 nm bei einer mittleren Länge von 1,5 μ m (Nanocyl 7000, industrial grade), welche in einer Mischung von S-SBR / BR (1:1) dispergiert wurden. Obwohl Oberflächenenergiebestimmungen darauf hinweisen, dass Carbon-Nanotubes von BR und S-SBR vollständig benetzbar sind, zeigten Vorversuche, dass eine trockene Einmischung von MWCNT auf dem Walzwerk nur sehr unbefriedigende Ergebnisse bringt. Deshalb wurden die Carbon-Nanotubes in Ethanol mit Tensiden als Dispersionshilfsmitteln im Ultraschallbad vordispergiert. Die entstehende pastöse CNT-Dispersion lässt sich auf dem Walzwerk bei 70°C gut in das Kautschukfell einarbeiten. Messungen der elektrischen Volumenleitfähigkeit zeigen eine gute Dispersion der in ethanolischer Lösung vordispergierten CNTs: Die Volumenleitfähigkeit steigerte sich durch die Vordispergierung bei einem Füllgrad von 5 phr CNT von 1,1·10⁻¹³ S·cm⁻¹ auf 2,5·10⁻¹³ S·cm⁻¹ (8 Größenordnungen); die Perkolationsschwelle liegt bei den vordispergierten CNTs bei ca. 1,5 phr (zum Vergleich: bei trockener Einmischung bei ca. 7,5 phr) [6,12].



Abbildung 12: Frequenzabhängige Leitfähigkeit verschiedener CNT-Blends (Dielektrikmessung, DIK)

Die mechanische Verstärkung der CNT-Nanokomposite erreichte hohe Werte: ein Zusatz von 5 phr Nanotubes zeigt eine ähnliche Verstärkung wie eine Beimischung von ca. 30 phr Silica als Füllstoff. Bei dynamisch-mechanischen Messungen zeigte sich eine starke Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls (Payne-Effekt), was das Vorhandensein eines mechanisch wirksamen Füllstoff-Netzwerkes in den Nano-Kompositen belegt (siehe Abbildung 13).



Abbildung 13: Abhängigkeit des Speichermoduls E' von der Amplitude (Payne-Effekt)

II.2.2 Kopplung von Carbon Nanotubes an die Elastomermatrix durch Ionische Flüssigkeiten

Zwischen Carbon Nanotubes (CNT) und Salzschmelzen organischer Kationen welche über π -Elektronen verfügen (so genannte Ionische Flüssigkeiten oder *ionic liquids*) können sich spezifische so genannte Kationen- π -Wechselwirkungen ausbilden.



Abbildung 14: Schematische Darstellung einer Oberflächenmodifizierung von Carbon Nanotubes durch ionic liquids, welche durch Kationen- π -Wechselwirkung an die CNT-Oberfläche gebunden sind.

Die so an die Carbon Nanotubes gebundenen ionischen Salze können mit einer organischen Seitenkette die Oberfläche der CNT modifizieren und somit zu einer Kompatibilisierung von Nanofüllstoff und Elastomermatrix führen; beim Vorhandensein geeigneter funktioneller Gruppen (z.B. Doppelbindungen) ist auch die kovalente Anbindung der modifizierten CNTs an die Elastomermatrix beim Vulkanisationsprozess möglich.

Um den Einfluss dieser ionischen Flüssigkeiten auf elastomeren Carbon Nanotube-Komposite zu untersuchen, wurden Mischungen eines S-SBR/BR-Blends mit 3 phr multi walled Carbon Nanotubes und *ionic liquids* verschiedener chemischer Zusammensetzung (Imidazolium- und Phosphonium-Typen) hergestellt. Dabei zeigte sich, dass abhängig von der chemischen Beschaffenheit der ionischen Flüssigkeit sowohl Eigenschaftsverbesserungen, als auch –verschlechterungen auftraten. Die besten Ergebnisse lieferte dabei ein Nanokomposit, welcher die Substanz 1-Allyl-3-methyl-imidazolium-chlorid (AMIC, siehe Abbildung 15) enthielt; hier waren sowohl die elektrische Leitfähigkeit, als auch die mechanischen Verstärkung im Vergleich mit einem CNT ohne Beimischung von *ionic liquids* erheblich erhöht [16].



Abbildung 15: 1-Allyl-3-methyl-imidazolium-chlorid (AMIC)

Aufgrund der molekularen Struktur des AMIC kann vermutet werden, dass die kurze ungesättigte Allyl-Seitenkette des Imidazolium-Salzes eine Anknüpfung des oberflächenmodifizierten an die Polymerketten des Elastomers ermöglicht und dabei jedoch den Übergang von Ladungsträgern bei der elektrischen Leitfähigkeit nicht behindert. Komposite mit *ionic liquids* mit langen Seitenketten ohne funktionelle Gruppen zeigten dagegen deutlich schlechtere Eigenschaften.

II.3 In situ generierte Silika-Nanopartikel in Elastomeren

Einzelne sphärisch Silika-Nanopartikel können durch einen *Sol-Gel*-Prozess direkt in der Kautschukmatrix erzeugt werden. Neuartig ist eine kovalente Anbindung dieser Nanopartikel an die Elastomermatrix.

II.3.1 Anbindung der Silika-Nanopartikel durch Modifizierung der Polymerkette

Durch eine vorgeschaltete chemische Modifizierung des Kautschuks können die nanoskaligen Silika-Partikel dabei kovalent an die Polymerkette angebunden werden [5].

Die Vorgehensweise erfolgt dabei in folgenden Schritten (Reaktionsschema siehe Abbildung 16):

- Modifizierung der Polymerkette durch die Einführung von reaktiven Gruppen (z.B. Triethoxysilyl-Gruppen). Dies kann durch eine Reaktion der Kautschukkomponente mit gängigen Additiven, wie z.B dem in der Gummi verarbeitenden Industrie als Silikakopplungsreagenz häufig eingesetztem Schwefelsilan Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (TESPT) geschehen.
- 2. Der so vorbehandelte Kautschuk wird in Tetraethylorthosilikat (TEOS) gequollen, und mit einer Aminlösung behandelt In diesem Schritt bilden sich Silica-Nanopartikel durch Kondensation von TEOS an den reaktiven Ethoxy-Gruppen an der Polymerkette .
- 3. Es besteht auch die Möglichkeit einer Quervernetzung der Polymerketten durch verbrückende Nanopartikel
- 4. Anschließend erfolgt die Weiterverarbeitung und Vulkanisation des Nanokomposites.



1) Modultzierung der EPDM-Polymerkette durch Reaktion mit TESP1 2) der in-situ-Generierung von Silika-Nanopartikel in der Poymermatrix und 3) die mögliche Quervernetzung des Kautschukes durch verbrückende Nanopartikel

Die an die Polymerkette angebundenen Silika-Nanopartikel führen dabei zu einer erheblich erhöhten Verstärkung als *in situ*-Nanopartikel, welche ohne eine vorgeschaltete Polymerkettenmodifizierung erzeugt wurden (siehe Abbildung 17). Dabei ist zu bemerken, dass diese Nanopartikel im Gegensatz zu konventionell eingemischten Silika immer noch eine deutlich verbesserte Verstärkung aufweisen, insbesondere bei kleiner Dehnung. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen der *in situ* erzeugten Silika-Nanopartikel, welche am Polymer angebunden sind zeigten weitgehend monodisperse, sphärische Partikel mit sehr guter Dispersion in der Elastomermatrix.



Abbildung 17:links: Mechanische Eigenschaften von EPDM-Kompositen gefüllt mit in situ Nano-Silika gebunden an die Polymerkette; zum Vergleich mit nicht angebundenem in situ-Silika und konventioneller Mischung rechts: transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der erzeugten Silika-Nanopartikel

II.4 Oberflächenenergetische Charakterisierung von nanoskaligen Füllstoffpartikeln und Elastomeren

II.4.1 Kontaktwinkelmessung an nanoskaligen Pulvern

Die Bestimmung der Oberflächenenergie von nanoskaligen Füllstoffpartikeln ist noch immer eine experimentell herausfordernde Aufgabe. Um Oberflächenenergien von festen Grenzflächen berechnen zu können, müssen Kontaktwinkelmessungen mit Testflüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung und Polarität durchgeführt werden. Für Kontaktwinkelmessungen an Pulvern existiert keine Standardmethode, deshalb wurden an den zu untersuchenden Füllstoffproben verschiedene experimentelle Methoden wie z.B. die Kapillarpenetrationsmethode, Filmflotation oder eine modifizierte Wilhelmy-Technik getestet. [17]



Abbildung 18: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelmessung nach der Kapillarpenetrationsmethode an einer Pulverpackung

Bei der Kapillarpenetrationsmethode, welche auch unter dem Namen Washburn-Methode bekannt ist, wird der Aufstieg einer Testflüssigkeit in einer Pulverpackung beobachtet (siehe Abbildung 18) und nach der Lucas-Washburn-Gleichung ausgewertet:

$$m(t)^{2} = \frac{\rho_{l}^{2} \left[A^{2} \cdot r \right] \gamma_{l} \cos \theta}{2\eta_{l}} t, \qquad (1)$$

Hierbei sind γ der zu messende Pulverkontaktwinkel, *m* der Massenzuwachs der Pulverpackung durch die aufsteigende Flüssigkeit, γ_l die Dichte, η_l die Viskosität und γ_l die Oberflächenspannung der Testflüssigkeit. Die geometrischen Parameter A und r, welche für die Querschnittsfläche der Pulverpackung und deren Kapillarkonstante stehen, müssen in einer separaten Messung mit einer das Pulver vollständig benetzenden Flüssigkeit bestimmt werden. Hierbei traten experimentelle Probleme auf, da es bei der Kontaktwinkelmessung z.B. an Schichtsilikaten mit einigen Testflüssigkeiten zu einer Quellung des Pulverbetts kam, welche die Packungsdichte der Partikel veränderte und so eine Messung unmöglich machte. Auch bei anderen Füllstoffen, welche als Aggregate und Agglomerate in Pulverform vorliegen, wie z.B. Silika oder Ruße, veränderte die aufsteigende Testflüssigkeit die Pulverpackung durch Deagglomeration und führte so zu verfälschten Ergebnissen.

Bei der Filmflotation wird die Oberflächenenergie von Partikeln bestimmt, indem Partikel auf die Oberfläche von Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung (z.B. Wasser / Ethanol-Mischungen) aufgestreut werden. Das Absinken oder das Verbleiben der Partikel an der Flüssigkeitsoberfläche gibt Aufschluss über die Oberflächenenergie der Partikel. Auch diese Methode konnte für eine Reihenmessung der Oberflächenenergie der Füllstoffe nicht eingesetzt werden, da Agglomerate von Nanopartikeln verschiedener Morphologie nicht wie einzelne sphärische Partikel an der Flüssigkeitsoberfläche verhalten, für welche diese Methode entwickelt wurde.



Abbildung 19: Schematische Darstellung der dynamischen Kontaktwinkelmessung $(\theta_a: Vorrück-, \theta_r: Rückzugswinkel)$ einer fixierten Partikelschicht nach der Wilhemy-Methode

Ein weiterer Weg, Oberflächenenergien von Partikelsystemen zu messen ist, aus den Einzelpartikeln eine quasi-planare Oberfläche zu erzeugen und auf diesen Flächen mit etablierten Methoden, wie dem liegenden Tropfen oder der Wilhelmy-Methode den Kontaktwinkel zu bestimmen. Um eine ebene Partikelschicht zu erzeugen, wurden die Partikel auf ein doppelseitiges Klebeband aufgebracht und überschüssige Teilchen abgeblase. Zur Kontaktwinkelmessung dieser Partikelschichten wurde die Wilhemy-Methode ausgewählt, da es bei Messungen am liegenden Tropfen auf hydrophilen Substraten zu Problemen durch Drainage kam. Mit Hilfe eines Tensiometers und Kontaktwinkelmessgerätes (DCAT 21, DataPhysics, Filderstadt) wurde an dem beschichteten Klebeband beim Eintauchen in die Testflüssigkeit der dynamische Vorrück- und beim Austauchen der Rückzugskontaktwinkel gemessen (siehe Abbildung 19). Der Kontaktwinkel kann aus folgender Gleichung abgeleitet werden:

$$\boldsymbol{F} = \boldsymbol{\gamma}_{l} \cdot \cos(\theta) \cdot \boldsymbol{I} - \boldsymbol{B} \tag{2}$$

mit F der gemessenen Gewichtskraft, γ_l der Oberflächenspannung der Testflüssigkeit.

l der benetzten Länge (in diesem Fall der Umfang der Wilhelmy-Platte) und *B* dem Auftrieb der Wilhelmy-Platte, welcher durch lineare Regression eliminiert werden kann.

II.4.2 Kontaktwinkelmessung an Kautschuken

Im Gegensatz zu thermoplastischen Kunststoffen können Kautschuke nicht unzersetzt zu einer Flüssigkeit aufgeschmolzen werden. Deshalb kann deren Oberflächenspannung nicht direkt gemessen werden, sondern muss ebenfalls mit den experimentellen Methoden für Oberflächenenergiemessung am Festkörper bestimmt werden. Aus den zu untersuchenden unvernetzten Kautschuken wurde in einer Heizpresse bei einer Presskraft von 100 kN und einer Temperatur von 160 °C Platten hergestellt, auf welchen am liegendem Tropfen (OM40 micro, DataPhysics, Filderstadt) und der Wilhelmy-Methode (DCAT 21, DataPhysics, Filderstadt) die Kontaktwinkel gemessen wurden.

II.4.3 Ermittlung der Oberflächenenergien

Zur Ermittlung der Oberflächenenergien aus Kontaktwinkelmessungen existieren mehrere Methoden, wie z.B. nach Fowkes, Wu, OWRK, Neumann, van Oss oder Schulz, um nur einige der vorliegenden Arbeit wurden zu nennen. In aus den Ergebnissen von Kontaktwinkelmessungen mit jeweils sechs Testflüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung und Polarität durch Fitting der Fowkes-Gleichung (3) Werte für die dispersiven γ_s^d und polaren Anteile γ_s^p der Oberflächenenergie ermittelt, welche in Summe die Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche ergeben (4).

$$\cos \theta = -1 + \frac{2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}}{\gamma_l} + \frac{2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}}{\gamma_l}$$
(3)
$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$
(4)

II.4.4 Prognosen für Dispergierbarkeit, Adhäsion und Flokkulation

Aus den so ermittelten Daten lassen sich Aussagen über den thermodynamischen Beitrag der grenzflächenenergetischen Einflussgrößen auf Verarbeitbarkeit und Materialeigenschaften von elastomeren Nanokompositen treffen:

Die Dispergierbarkeit der nanoskaligen Füllstoffpartikel in der Elastomermatrix wird

thermodynamisch durch die Benetzbarkeit der Partikeloberfläche durch das Polymer gesteuert. Ein Prediktor für die Benetzbarkeit ist die Immersionsenthalpie ΔG_i , welche den energetischen Unterschied zwischen unbenetztem und von Polymer benetztem Partikel beschreibt:

$$\Delta \mathbf{G}_{i} = \gamma_{i} - 2(\sqrt{\gamma_{s}^{\mathsf{D}}\gamma_{i}^{\mathsf{D}}} + \sqrt{\gamma_{s}^{\mathsf{P}}\gamma_{i}^{\mathsf{P}}})$$
(5)

Je kleiner ΔG_i für eine Polymer-Füllstoff-Kombination ist, desto besser werden die Füllstoffpartikel vom Polymer benetzt, und desto mehr ist die Dispergierung des Füllstoffs thermodynamisch bevorzugt.

Die Adhäsion zwischen Füllstoffpartikel und Elastomermatrix ist ein wichtiger Parameter für die Verbundfestigkeit der elastomeren Nanokomposite. Mittels der Adhäsionsarbeit W_a , welche eng mit der Immersionsenthalpie verknüpft ist, lassen sich Aussagen über die Polymer-Füllstoff-Adhäsion treffen:

$$W_{a} = 2(\sqrt{\gamma_{s}^{\mathsf{D}}\gamma_{l}^{\mathsf{D}}} + \sqrt{\gamma_{s}^{\mathsf{P}}\gamma_{l}^{\mathsf{P}}}).$$
(6)

Mit dem Begriff **Flokkulation** bezeichnet man die Re-Agglomeration von Füllstoffpartikeln während deren Verarbeitung zu einem Netzwerk, welches u.a. für nichtlineare dynamischmechanische Phänomene in Elastomerwerkstoffen verantwortlich ist (Payne-Effekt). Die treibende Kraft für diesen Entmischungsvorgang ist die Differenz der Adhäsionsarbeit zwischen flokkuliertem Zustand und dispergiertem Zustand des Verbundwerkstoffes:

$$\Delta W_{a} = W_{a}(FF) + W_{a}(PP) - 2 \cdot W_{a}(FP), \qquad (7)$$

wobei $W_a(FF)$ und $W_a(PP)$ die Adhäsionsarbeiten zwischen Füllstoffpartikel bzw. die Kohäsionsarbeit des Polymers bezeichnen, $W_a(FP)$ ist die Adhäsionsarbeit zwischen Füllstoffoberfläche und Polymer. Somit kann man die Flokkulationsneigung in einem elastomeren Nanokomposit nach einer Umformulierung von Gleichung 7 aus den polaren und dispersiven Anteilen der Oberflächenenergien ableiten:

$$\Delta W_{a} = 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{s}^{D}} - \sqrt{\gamma_{l}^{D}}\right)^{2} + 2 \cdot \left(\sqrt{\gamma_{s}^{P}} - \sqrt{\gamma_{l}^{P}}\right)^{2}.$$
(8)

Publikationen aus dem Forschungsvorhaben

Patentanmeldung

 Heinrich, G., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Herrmann, W., Schmidt, C., Recker, C. Kautschukmischungen und daraus erhaltene Elastomere mit modifizierten Schichtsilikat-Füllstoffen und Verfahren zu ihrer Herstellung
 Deutsche Patentanmeldung DE 10 2007 042 496 A1

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- [2] Das, A.; Jurk, R.; Stöckelhuber, K.W.; Heinrich, G.:
 Rubber curing chemistry governing the orientation of layered silicate
 eXPRESS Polymer Letters 11 (2007) S. 717-723
- [3] Das, A.; Jurk, R, Stöckelhuber, K.W, Engelhardt, T, Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G.:
 Nanoalloy based on clays: Intercalated and exfoliated layered silicate in high performance elastomer
 J. Macromol. Sci A: Pure Appl. Chem. 45 (2008) S. 144-150
- [4] Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G.:
 Effect of vulcanization ingredients on the intercalation-exfoliation process of layered silicate in an acrylonitrile butadiene rubber matrix
 Macromolecular Materials and Engineering 293 (2008) S. 479-490
- [5] Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G.:
 Silica-ethylene propylene diene monomer rubber networking by in situ sol-gel method
 J. Macromol. Sci A: Pure Appl. Chem. 45 (2008) S. 95-100
- [6] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Grenzer, M., Fritzsche, J., Lorenz, H., Klüppel, M., Heinrich, G. :
 Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-

styrene-butadiene and butadiene rubber blends Polymer 49 (2008) S. 5276-5283

- [7] Fritzsche, J., Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G., Klüppel, M. : Relaxation dynamics of carboxylated nitrile rubber filled with organomodified nanoclay eXPRESS Polymer Letters 2 (2008) S. 373-381
- [8] Das, A., Costa, F.R., Wagenknecht, U., Heinrich, G., Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizates properties.
 European Polymer Journal 44 (2008) 3456-3465
- [9] Wagenknecht, U., Kretzschmar, B., Pötschke, P., Costa, F. R., Pegel, S., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. :
 Polymere Nanokomposite mit anorganischen Funktionsfüllstoffen Chemie Ingenieur Technik 80 (2008) S. 1683-1699
- [10] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. :
 Influence of layered silicate on the self-crosslinking of polychloroprene and carboxylated nitrile rubber
 Macromolecular Chemistry and Physics 210 (2009) S. 189-199
- [11] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Sen Majumder, P., Engelhardt, T., Fritzsche, J.; Klüppel, M.; Heinrich, G.
 Processing and properties of nanocomposites based on layered silicate and carboxylated nitrile rubber
 J. Macromol. Sci A: Pure Appl. Chem. 46 (2009) S. 7-15
- [12] Lorenz, H., Fritzsche, J., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Heinrich, G., Klüppel, M. : Advanced elastomer nano-composites based on CNT-hybrid filler systems Composites Science and Technology 69, Issue 13 (2009) S. 2135-2143.
- [13] Rajasekar, R.; Pal, K., Heinrich, G., Das, A., Das, C. K.;Development of nitrile butadiene rubber-nanoclay composites with epoxydized natural

rubber as compatibilizer. Materials and Design, 30 (2009) 3839-3845

- [14] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Heinrich, G. : Routes to rubber nanocoposites Macromolecular Symposia (2009) in press
- [15] Richter, S., Grenzer, M., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. : Jamming in filled polymer systems Macromolecular Symposia (2009) in press
- [16] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Coupling activity of ionic liquids between diene elastomers and multi-walled carbon nanotubes
 Carbon 47, Issue 14, (2009), 3313-3321
- [17] Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jurk, R., Heinrich, G. :
 Contribution of physico-chemical properties of interfaces on dispersibility, adhesion and flocculation of filler particles in rubber
 Polymer (2009) submitted
- [18] Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Fritzsche, J., Lorenz, H.,Klüppel, M., Heinrich, G.
 Rubber-Clay Nanocomposites: Some Recent Facts
 Advances in Polymer Science (2009) submitted

Beiträge in Tagungsbänden

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. : Thiophosphoryl sulfides: The multi talented rubber additives in: KHK 2006 7th Fall Rubber Colloquium Hannover, 08.11.2006 - 11.11.2006 getr. Zählung

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Exploitation of carboxylic group of carboxylated nitrile rubber for exfoliation process of layered silicate in: Symposium on Functional Polymer Based Materials, Jena, 03.04.2007 - 04.04.2007 Contributed Lecture: SI-8, S. 25-26

Heinrich, G., Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W. :Functional polymer materials by functionalisation of fillersin: Symposium on Functional Polymer Based Materials, Jena, 03.04.2007 - 04.04.2007Contributed Lecture: SII-19, S. 86-87

Heinrich, G., Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W. :
Filler effects in advanced polymer nanocomposites
in: IX. International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Kraków,
Polen, 08.07.2007 - 12.07.2007, Philadelphia : Taylor & Francis, 2007 S. 53-54
ISBN 978-83-7204-606-3

Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jurk, R., Heinrich, G. :
Measurement of the surface energy of nanoscalic filler particles and their compatibility with elastomers
in: Advanced Processing for Novel Functional Materials - APNFM 2008 Dresden, 23.01.2008 - 25.02.2008, S. 222-225.

Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Heinrich, G. : Carbon nanotube network in elastomers in: PPS-24 : The Polymer Processing Society 24th Annual Meeting : Programm and Proceedings, June 15-19, 2008, Salerno, Italien: Department of Chemical and Food Engineering, School of Engineering, University of Salerno, 2008 CD-ROM, 4 Seiten ISBN 88-7897-025-5

Heinrich, G., Richter, S., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W. :Filler reinforcement - New insightsin: India Rubber EXPO 2009 Kolkata, Indien, 28.01.2009 - 31.01.2009 getr. Zählung, 6 Seiten

Stöckelhuber, K.W., Das, A. Jurk, R., Heinrich, G. Oberflächenenergetische Charakterisierung von nanoskaligen Füllstoffpartikeln und Elastomeren In:17. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium – Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Polymeroberflächen, Dresden 21.-22. Oktober 2009, S.112-115. ISBN 978-3-9812550-1-0

Vorträge

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Exploitation of carboxylic group of carboxylated nitrile rubber for exfoliation process of layered silicate

Symposium on Functional Polymer Based Materials, Jena, 03.04.2007 - 04.04.2007

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. : Nanoalloy based on clays: Carboxylated nitrile rubber as a vector to transfer intercalatedexfoliated layered silicate in high performance elastomer 3rd China-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers Budapest, Ungarn, 11.06.2007 - 15.06.2007

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, W., Engelhardt, T., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Role of carboxylic group of carboxylated nitrile rubber on the intercalation/exfoliation process of organoclay International Conference Polymeric Materials in Automotive & SRC 2007 Bratislava, Slowakei, 15.05.2007 - 17.05.2007

Heinrich, G., Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W. :
Filler effects in advanced polymer nanocomposites
IX. International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, Kraków, Polen, 08.07.2007 - 12.07.2007

Stöckelhuber, K.W. : Feste Oberflächen und ihre Eigenschaften - Benetzbarkeit von Oberflächen - Vom Kontaktwinkel zur Oberflächenenergie - Adhäsion Berufsbegleitende fachspezifische Qualifizierung im Bereich der Kunststoff-Verarbeitung Modifizierung und Funktionalisierung von Kunststoffoberflächen bei der Sächsische Bildungsgesellschaft für Umweltschutz und Chemieberufe Dresden mbH Dresden, 10.11.2007

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Carbon nanotube network in elastomers PPS-24 : The Polymer Processing society 24th Annual Meeting, Salerno, Italien, 15.06.2008 -19.06.2008

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Rubber reinforcement by layered silicate: Role of curing packages and processing type on the final microstructure of the nanocomposites International Conference on Rubber and Rubber like Materials, Kharagpur, Indien, 08.01.2008 -10.01.2008

Heinrich, G., Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Fritzsche, J., Klüppel, M. :
Structure, reinforcement and dynamics in rubber elastoic nanocomposites,
6th International Symposium Molecular Order and Mobility in Polymer Systems, Sankt-Petersburg, Russia, 02.06.2008 - 06.06.2008

Stöckelhuber, K.W.:

Kontaktwinkelmessung, Grenzflächenenergie und Adhäsion Seminar: Funktionalisierte Oberflächen und Grenzflächen bei Elastomeren, Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V. Hannover, " 02.04.2008

Heinrich, G., Richter, S., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W. :Filler reinforcement - New insightsIndia Rubber EXPO 2009 Kolkata, Indien, 28.01.2009 - 31.01.2009

Stöckelhuber, K.W., Das, A. Jurk, R., Heinrich, G.
Oberflächenenergetische Charakterisierung von nanoskaligen Füllstoffpartikeln und Elastomeren
17. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium – Beschichtung, Modifizierung und
Charakterisierung von Polymeroberflächen, Dresden 21.-22. Oktober 2009

Heinrich, G., Richter, S., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Das, A., Grenzer, M.Filler Reinforcement –New insightsRubber Expo, 177th Technical Meeting ACS RD, October13-15, 2009, Pittsburgh, PA, USA

Das, A., Jurk, R, Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G A Novel Approach to Rubber-Layered Silicate Nanocomposites Preparation Rubber Expo, 177th Technical Meeting ACS RD, October13-15, 2009, Pittsburgh, PA, USA

Poster

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G. : Thiophosphoryl sulfides: The multi talented rubber additives KHK 2006 7th Fall Rubber Colloquium, Hannover, 08.11.2006 - 11.11.2006

Jurk, R., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Klüppel, M., Fritzsche, J., Heinrich, G. : Nanoalloy based on clay: Intercalated-exfoliated layered silicate in high performance elastomer Symposium on Functional Polymer Based Materials, Jena, 03.04.2007 - 04.04.2007

Jurk, R., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Engelhardt, T., Klüppel, M., Fritzsche, J., Heinrich, G. : Neuartiges Verfahren zur Herstellung von Nanocompositen aus Schichtsilikaten und carboxyliertem Nitril-Kautschuk
12. Problemseminar POLYMERMISCHUNGEN "Gefüllte und verstärkte Polymerblends -Nanoblends", Bad Lauchstädt, 28.03.2007 - 29.03.2007

Jurk, R., Das, A., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G., Fritzsche, J., Klüppel, M. :
Carbon nanotube network in elastomers
11th Dresden Polymer Discussion Meißen, 16.09.2007 - 19.09.2007

Das, A., Jurk, R., Stöckelhuber, K.W., Fritzsche, J., Klüppel, M., Heinrich, G. : Effective utilization of layered silicate in diene rubber formulation Polymerwerkstoffe 2008, Halle (Saale), 24.09.2008 - 26.09.2008

Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Heinrich, G. :

Rubber reinforcement by layered silicates and carbon nanotubes KHK 2008 - 8th Fall Rubber Colloquium, Hannover, 26.11.2008 - 29.11.2008

Mahaling, R. N., Das, A., Heinrich, G. : Chlorosulfonated polyethylene and chlorinated polyethylene-clay hybrid Polymerwerkstoffe 2008, Halle (Saale), 24.09.2008 - 26.09.2008

Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jurk, R., Heinrich, G. :
Measurement of the surface energy of nanoscalic filler particles and their compatibility with elastomers
Advanced Processing for Novel Functional Materials - APNFM 2008 Dresden, 23.01.2008 - 25.02.2008

Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jurk, R., Heinrich, G. :Surface-energetic properties of filler particles and elastomersKHK 2008 - 8th Fall Rubber Colloquium Hannover, 26.11.2008 - 29.11.2008

Das, A., Stöckelhuber, K.W., Jurk, R., Heinrich, G., Fritzsche, J., Lorenz, H., Klüppel, M., Herrmann, W., de Risi, F. R., Recker, C., Dziwok, K. : Einsatz von innovativen Nanowerkstoffen in Gummimischungen zur Verbesserung der Funktionalitäten von Reifen und technischen Elastomerprodukten im Automobilbereich WING-nano.DE 2009, Ulm, 01.04.2009 - 03.04.2009