



**Abschlussbericht zum Projekt 03X0110B  
"ELAGRA"  
Elastomer Komposite auf Basis von Graphenen**

**Vorhabenbezeichnung:**

Einsatz von auf Graphen basierenden Füllstoffen zur Herstellung von neuartigen  
Elastomerkompositen

Laufzeit des Vorhabens: 1.8.2010 - 30.4.2013

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## I. Kurze Darstellung des Projekts

### 1. Zielstellung

Die Anwendungsbereiche von elastomeren Werkstoffen sind sehr vielfältig in Industrie, Technik und Gesellschaft. Die Weltkautschukproduktion betrug 2007 insgesamt 23.260.000 t (Quelle: wdk). Aufgrund der weitreichenden Anforderungen bezüglich thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Stabilität und angepasster mechanischer Eigenschaften ist die Optimierung der eingesetzten Verbundprodukte von großer Bedeutung.

Das Gesamtziel im Rahmen dieses Vorhaben ist die Entwicklung neuer innovativer Elastomer-komposite auf Graphen-Basis, um beispielsweise im Automobilbereich die Funktionalitäten von Reifen und technischen Elastomerprodukten (z.B. Lager, Luftfedern, Schläuche, usw.) mit Hilfe neuartiger Ansätze der Nanowerkstofftechnologie in den Bereichen Sicherheit, Komfort und Nachhaltigkeit zu verbessern. Neben ökologischen Vorteilen, die sich beispielsweise durch Ressourcenschonung aus **einer verlängerten Lebensdauer** oder der **Reduktion des Rollwiderstandes** von Reifen ergeben, sind hier insbesondere durch die Anisotropie als auch durch die Zweidimensionalität der Graphene Verbesserungen in der Medien-beständigkeit (Nutzung von Biokraftstoffen) und Permeation zu erwarten. Zusätzlich können aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Graphene **antistatische Eigenschaften** realisiert werden. Aus der Zweidimensionalität der Graphene lassen sich des Weiteren neuartige Konzepte zur Verbesserung der Rissbeständigkeit und Haltbarkeit eines Reifens, besonders unter sog. Off-The-Road-Bedingungen, ableiten.

Weiterhin ist zu erwarten, dass das Eigenschaftsprofil der resultierenden Komposite die Vorteile der neuen Nano-Füllstoffe Schichtsilikate (hohe Permeationsdichtigkeit) und Carbon-Nanotubes (hohe Leitfähigkeit) vereinigt. Zusätzlich sollen in Kombination mit konventionellen Füllstoffen hierbei **neue Füllstoff-Hybridsysteme** für Hochleistungs-werkstoffe entwickelt werden. Des Weiteren spielt die Aufklärung der **Wechselwirkung** von Graphenen und Graphenoxiden mit der Elastomermatrix eine zentrale Rolle.

**Wissenschaftliches Ziel** ist zunächst die Optimierung der Dispersion von Graphen-Füllstoffen in Elastomermatrizes. Dafür sind zum einen Dispersionstechniken zu optimieren, als auch Analysemethoden zur Dispersionsbestimmung zu entwickeln. Darüber hinaus ist die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenstruktur und Morphologie der Graphensysteme und dem mechanischen sowie elektrischen Eigenschaftsprofil von Hochleistungselastomeren von Bedeutung. Hierbei spielt, neben der direkt chemischen Anbindung im Fall von Graphenoxiden auch die physikalische Anbindung durch Adsorption von Polymerketten eine Rolle. Großer Wert wird auch auf die Untersuchung eines Graphen-Netzwerks gelegt, wobei vor allem auf den Leitungsmechanismus im Komposit fokussiert wird. Speziell Veränderungen des Leitfähigkeits-Netzwerks unter Dehnung spiegeln die Stabilität des Netzwerks und möglicherweise auch die des Komposits wider. Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Struktur-Eigenschaftskorrelation der Nanokomposite sollen zeigen, in wie weit die Modellierbarkeit mittels universeller physikalischer Konzepte möglich ist, um daraus technische Lösungen für prozessfähige neue Werkstoffe abzuleiten.

Die **technischen Ziele** dieses Vorhabens bestehen in der Entwicklung mechanisch stabiler und medienbeständiger Graphen-Elastomerkomposite und deren Bewertung hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit im Automobilbereich. Dies beinhaltet die Entwicklung von neuartigen Systemen, die den vielfältigen Anforderungen an elastomere Funktionswerkstoffe, wie z. B. hohe dynamische Belastbarkeit und Abriebsfestigkeit, Permeationsdichtigkeit oder hinreichende elektrische Leitfähigkeit genügen. Im Bereich technischer Gummiprodukte eröffnet sich durch die zu erwartenden Verbesserungen ein breites Anwendungsspektrum für Graphen als nano-skaligen Füllstoff. So können z.B. für Schlauchleitungen erhöhte Anforderungen bezüglich der Lebensdauer und einer niedrigen Permeabilität gestellt (Sicherheit, Ökologie) werden. Das dynamische Verhalten für Anwendungen in der Schwingungstechnik kann optimiert und auch neue Wege zur Sicherung elektrischer Eigenschaften realisiert werden (Sicherheit, Komfort).

### **Industrielle und gesellschaftliche Relevanz**

Die Ergebnisse des vorgeschlagenen Verbundvorhabens im Rahmen des BMBF – Rahmenprogramms „Werkstoffinnovationen für Industrie und Gesellschaft“ finden im wesentlichen Verwendung im Bereich der Automobilzulieferindustrie, jedoch auch in

den Branchen Maschinenbau, Bergbau, Schifffahrt, Luft- und Raumfahrt. Darüber hinaus können die Werkstoffentwicklungen auch auf weitere industrielle Anwendungen und Branchen übertragen werden. Bezogen auf die Anwendung im Fahrzeug sind speziell für Reifen und technische Elastomerprodukte Verbesserungen zu erwarten, welche mit den bisherigen Möglichkeiten nicht erreichbar sind. Speziell die Begrenzung einer gewünschten hohen Lebensdauer von LKW-Reifen, aufgrund des hohen Gewichtes und der damit verbundenen hohen dynamischen Belastung und daraus resultierenden Erwärmung (heat build up), ist ein aktuelles Problem. Durch Optimierung der dynamischen Eigenschaften (geringere Energiedissipation unter mechanischer Verformung, reduziertes Risswachstum) ist hier eine verlängerte Lebensdauer darstellbar. Die Konzepte sind angepasst auch auf Pkw-Reifen übertragbar. Durch das aktuell diskutierte Reifenlabel für diese Reifenkategorie, welches 2012 eingeführt wurde, um den Verbraucher über Nass-Bremsleistung, Rollwiderstand und Abrollgeräusche zu informieren, werden neue Standards für Reifen gesetzt, die den Einsatz innovativer Materialien und Technologien erfordern. Nach Angaben der "Impact Assessment Study on Possible Energy Labelling of Tyres, EPEC, 31.07.2008" würden 38% der gegenwärtigen Reifen in Europa die zukünftig verbindlichen Standards nicht erreichen. In diesem Zusammenhang können insbesondere Graphene, mit ihren speziellen Eigenschaften wie hohe elektrische Leitfähigkeit, große Oberfläche und Schichtstruktur, zur Problemlösung beitragen.

### **Kooperationspartner und industrieller Beirat**

Das Projekt wurde in Kooperation mit dem Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK), Hannover (federführend) mit fachlicher Unterstützung in Form von Diskussionen und experimentellen Versuchsreihen durch einen industriellen Beirat durchgeführt. Der industrielle Beirat wurde von den folgenden Firmen gestellt:

- ContiTech AG
- Continental Reifen GmbH
- Rheinchemie Rheinau GmbH
- Orion Engineered Carbons

## **2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde**

Im Rahmen dieses Vorhaben wurden neue innovative Füllstoffe auf Kohlenstoffbasis, die sich durch nanoskalige Strukturen im Größenmaßstab unter 10 nm in der Dicke im Elastomer auszeichnen, eingesetzt, um die Funktionalitäten von Elastomeren für Reifen und technische Elastomerprodukte mit Hilfe neuartiger Ansätze der Nanowerkstofftechnologie zu verbessern.

Die neuen nanoskaligen Füllstoffe mussten dafür identifiziert, hergestellt und in Elastomermatrizes dispergiert werden. Füllstoffe, welche als geeignet erkannt wurden, sollten dann hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit durch Untersuchungen am Elastomer werden. Dabei wurde die Aufklärung des detaillierten Einflusses von Strukturen und Morphologien der neuartigen nanoskaligen Füllstoffe auf das Eigenschaftsprofil von Elastomerprodukten angestrebt. Die Wechselwirkung des Füllstoffes mit der Polymermatrix ist von großer Bedeutung, da hierüber wesentlich die verstärkende Wirkung der Füllstoffe bestimmt wird. Diese Wechselwirkung wird sowohl von den Füllstoffeigenschaften, aber auch von den Eigenschaften der Polymere beeinflusst. Das Forschungsspektrum des DIK umfasste Fragen der Ermüdung und Bruchmechanik gefüllter Elastomere und Problemstellungen der Tribologie von Elastomeren, wie z. B. Reibung, Abrieb und Verschleiß. Für konventionelle Füllstoffe wurden die Eigenschaften von Füllstoffnetzwerken in Elastomeren bereits mittels universeller Skalengesetze modelliert.

Die Wirkung neuer nanoskaliger Füllstoffe war in diesem Zusammenhang bisher unbekannt und sollte durch Arbeiten zu der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung im Rahmen dieses Vorhabens erarbeitet werden. Es war jedoch größtenteils unklar, welche alternativen Füllstoffe am besten in Frage kommen, da die morphologischen Fragestellungen noch nicht geklärt waren. Für die Dispergierung von nanoskaligen

Füllstoffen fehlte entscheidendes Knowhow. So war ungeklärt, wie eine zufriedenstellende Exfolierung und Anbindung in der Kautschukmatrix erfolgen kann.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Nach einem Screening auf geeignete, in ausreichender Menge verfügbare Graphene wurden elastomere Komposite auf Basis dieser hergestellt und charakterisiert. Dabei wurden laut Vorhabensbeschreibung der Antragstellung für den Projektpartner Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. folgende Arbeitspakete definiert:

- **Herstellung von Elastomer-Blends** auf Basis unverträglicher Polymere
- **Einsatz ionischer Flüssigkeiten** zur Kopplung graphitischer Füllstoffoberflächen an die Elastomermatrix
- **Partielle Reduzierung von Graphenoxiden** zu Graphen
- **Anbindung bifunktionaler Silane** an die Graphenoberfläche
- **Charakterisierung** von Graphenen und Graphenoxiden hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie
- **Elektronenmikroskopische Untersuchungen** und Entwicklung angepasster experimenteller Methode (3D-TEM) zur Dispersion von Graphen- bzw. Graphenoxidschichten in der Polymermatrix:

Besonderes Augenmerk lag auf einer anwendungsnahen Untersuchung der hergestellten Graphen-Nanokomposite, deshalb wurden zwei wesentliche Einsatzgebiete in der Reifenindustrie untersucht:

- **Rissausbreitung in Laufflächenmischungen** durch bruchmechanische Analyse (Tear Fatigue Test)
- **Gaspermeation in Graphen gefülltem Brombutylkautschuk** als Modell für Reifen-Innerlinermischungen

#### **4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde**

Der internationale Stand der Technik zum Zeitpunkt der Antragstellung kann wie folgt zusammengefasst werden:

Prinzipiell ergibt sich für Graphen ein ähnliches potenzielles Anwendungsspektrum wie für Kohlenstoff-Nanoröhren, wobei deren Entwicklungsstand gegenüber Graphen um mindestens fünf Jahre voraus ist. Ein großes Anwendungspotential von Graphen lässt sich in Verbundwerkstoffen in Verbindung mit einer Polymermatrix sehen. Die sehr feste Kohlenstoffbindung ermöglicht dabei eine große Steigerung der Stabilität solcher Komposite. Außerdem sind Graphen basierte Verbundwerkstoffe, ähnlich wie Komposite mit anderen Kohlenstoffkomponenten wie z. B. CNTs, elektrisch und thermisch leitend. Es wird erwartet, dass sich Graphen-Komposite im Vergleich kostengünstiger und mit definierterer Qualität herstellen lassen. Die mit diesen Entwicklungen verknüpften wissenschaftlichen Herausforderungen ordnen sich nahtlos in eine Reihe von international identifizierten perspektivischen Grundsatzthemen und Herausforderungen für die Polymerforschung in der kommenden Dekade ein.

Derzeit ist Graphen als Material noch in einer relativ frühen Forschungsphase. Die Herstellung von Graphen aus Graphit bzw. Graphitoxid erzeugt noch viele Defekte im Material, welche die elektrische Leitfähigkeit reduzieren. Die gleichmäßige Schichterzeugung und Schicht-strukturierung stellt ebenfalls noch eine ungelöste Herausforderung dar. In den USA ist zu beobachten, dass zahlreiche Forscher, die bislang an Kohlenstoff-Nanoröhren gearbeitet haben, ihren Fokus verstärkt auf Graphen richten. Auch in Deutschland befassen sich bereits mehrere Arbeitsgruppen intensiv mit Graphen, allerdings nicht im Sinne dieses Projektvorschlages. Aktuell befinden sich Graphenanwendungen noch in einer sehr frühen Entwicklungsphase. Es gibt noch keine Produkte, die Graphen enthalten und dementsprechend noch keine spezifischen Marktzahlen. Wenn das Problem der Schichterzeugung und Strukturierung gelöst ist, könnte die Markteinführung aufgrund der großen Vorteile, die dieses Material bietet, allerdings relativ schnell gehen. Die ersten Märkte für Graphen werden im Bereich der Verbundmaterialien gesehen.

In Elastomerprodukten wird Graphen bisher nicht eingesetzt, so dass das produktbezogene Leistungsvermögen kaum bekannt ist. Es ist jedoch zu erwarten, dass hier Materialien mit neuen deutlich verbesserten Eigenschaften entstehen.

## **5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen**

- keine Angabe -

## **II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse**

### **1. Marktscreening – kommerziell erhältliche Graphene**

Bei der Recherche nach Anbietern von Graphen-Nano-Plättchen wurden zum Projektbeginn zwei Hersteller gefunden. Graphen wurde als Graphen-Nano-Plättchen (GnP) von Angstrom Science Inc., USA (N006-010-P, Preis: \$12/g) und von XG Science Inc., USA (xGnP<sup>®</sup>-M-15 und xGnP<sup>®</sup>-M-5, Preis: \$0.5/g) gekauft. Zusätzlich wurden noch drei Typen von expandiertem Graphit (EG) der SGL Technologies GmbH, Germany (Ecophit<sup>®</sup> GFG, Preis: kostenlose Probe) verwendet. Die Materialien wurden in trockenes Pulver geliefert. Weiterhin wird Graphen als Einschicht-Plättchen dispergiert in Ethanol bei „graphene-supermarket.com“ angeboten. Die Konzentration des Graphen liegt bei 1mg/l zu einem Preis von ca. 50\$/50ml. Diese Form ist allerdings durch die geringe Graphen-Konzentration und große Menge an Lösungsmittel nicht zur Verwendung als Füllstoff in Elastomeren geeignet.

Die wissenschaftliche Untersuchung der Graphene und der ersten Komposite wurde wie im Arbeitspaket IPF 1 beschrieben durchgeführt. Die Mischungen auf Basis von Lösungs-Styrol-Butadiene-Kautschuk (S-SBR) und Polybutadien-Kautschuk (BR) wurden in einem Innenmischer unter Standardmischungsbedingungen hergestellt. Neben den EG-Mischungen wurden auch Silika gefüllte Vergleichsproben hergestellt. Die Probenmaterialien wurden später für physikalische Tests als auch für Leitfähigkeitsuntersuchungen herangezogen. In den folgenden Abschnitten werden die ersten Ergebnisse des Projektes dargestellt.

### **2.1 Komposite mit expandiertem Graphit**

Um einen visuellen Eindruck vom verwendeten EG (Ecophit GFG 5) zu erhalten, wurden SEM-Untersuchungen durchgeführt. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 1) zeigen bei geringer Vergrößerung die Agglomerate des Materials in kompakter Form. Erst bei höherer Vergrößerung werden die Stapel aus tausenden Einzelschichten sichtbar.

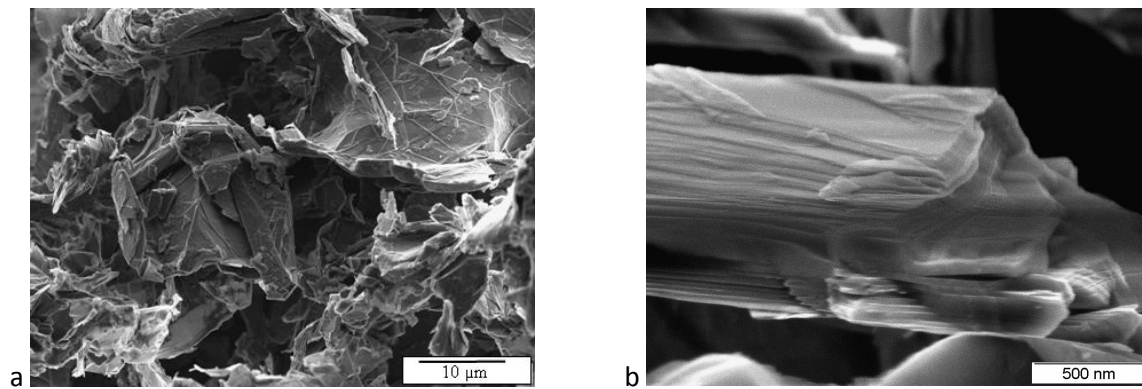


Abb. 1: SEM Aufnahmen zeigen (a) Graphit Agglomerate und (b) Stapel aus Graphenschichten.

SSBR/BR-Mischungen mit EG-Gehalten von 0 bis 15 phr (parts per hundred rubber) wurden hergestellt. Zusätzlich wurden 5 phr EG in Ethanol vordispersiert und anschließend in den Kautschuk eingemischt. In Abb. 2 ist der Speichermodul der hergestellten Mischungen in Bezug zur Temperatur, ermittelt durch eine Dynamisch Mechanische Analyse (DMA), dargestellt. Dabei zeigen die Komposite mit 15 phr EG die gleiche Verstärkung wie die Komposite 30 phr Silika.

Weiterhin ist daraus ersichtlich, dass durch die Vordispersierung des EG in Ethanol keine weiteren Verbesserungen der Dispersion im Kautschukblend erreicht wurden. Es konnte kein Effekt im Speichermodul festgestellt werden.

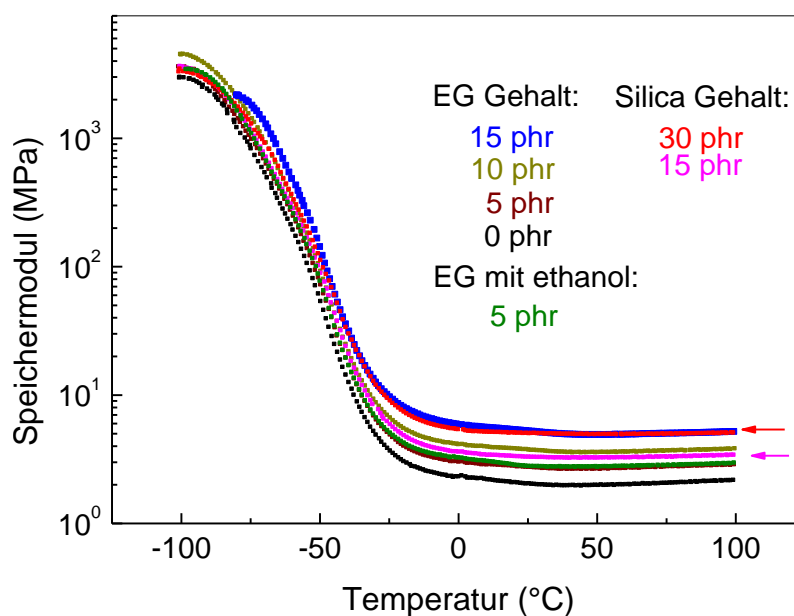


Abb. 2: Darstellung von Speichermodul gegen Temperatur der SSBR/BR Blends mit EG und Silika.

Die Ergebnisse der Zugprüfung der Mischungen sind in Abb. 3 dargestellt. Dabei werden die Spannung bei 100% Dehnung, die Spannung bei 200% Dehnung, die Bruchspannung und die Bruchdehnung als Funktion des Füllstoffgehaltes gezeigt. Die Komposite mit 15 phr EG sind im Hinblick auf die Spannung bei 100% Dehnung (M100) und bei 200% Dehnung (M200) deutlich besser als die Vergleichsprobe mit 15 phr Silika. Die Bruchspannung sowie die Bruchdehnung sind dagegen auf gleichem Niveau.

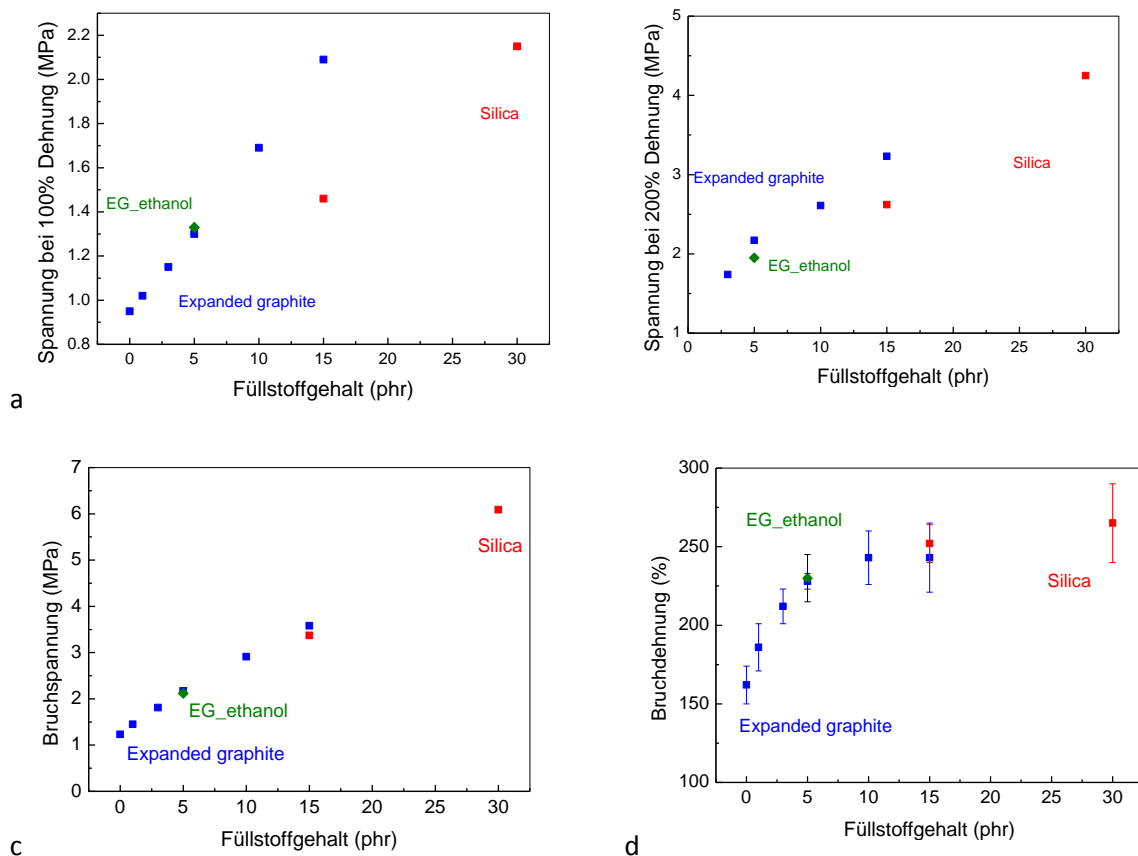


Abb. 3: Zugprüfresultate der SBR/BR-Mischungen mit EG und Silika, (a) Spannung bei 100% Dehnung, (b) Spannung bei 200% Dehnung, (c) Bruchspannung und (d) Bruchdehnung, jeweils bezogen auf den Füllstoffgehalt.

Bei der Bestimmung des DC-Widerstands der hergestellten Komposite wurde festgestellt, dass keines der Kompositmaterialien nennenswert elektrisch leitend ist.

Die Morphologie der Proben wurde mit Hilfe von SEM und TEM untersucht. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 4a) zeigen die schlechte Dispersion des EG. Dabei sind einige große Agglomerate zu erkennen. In Abb. 4b zeigt das SEM-Bild in der Bruchfläche einen Stapel von Graphen-Schichten. Die nicht exfolierten Graphen-

Schichten sind bei TEM-Aufnahmen (Abb. 5a) ebenso erkennbar, wie auch die teilweise intercalierten und exfoliierten Graphen-Schichten (Abb. 5b).

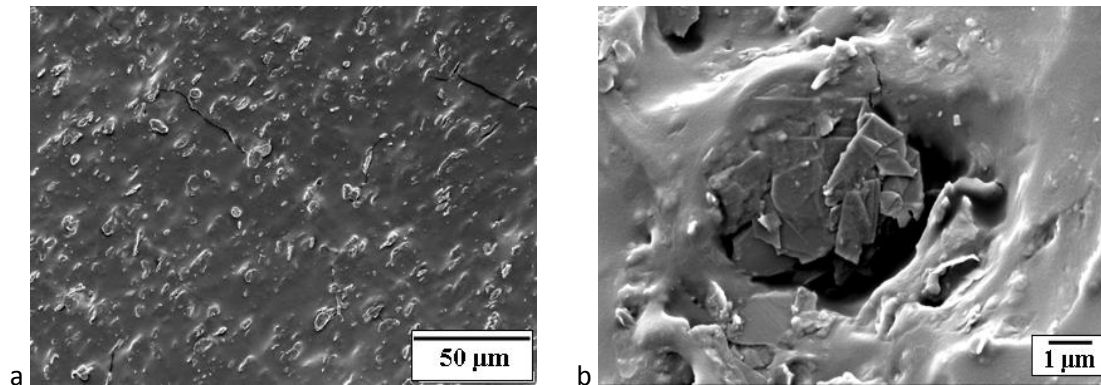


Abb. 4: SEM-Bild einer Kautschukmischung mit 10 phr EG a) Schnittfläche, b) Bruchfläche

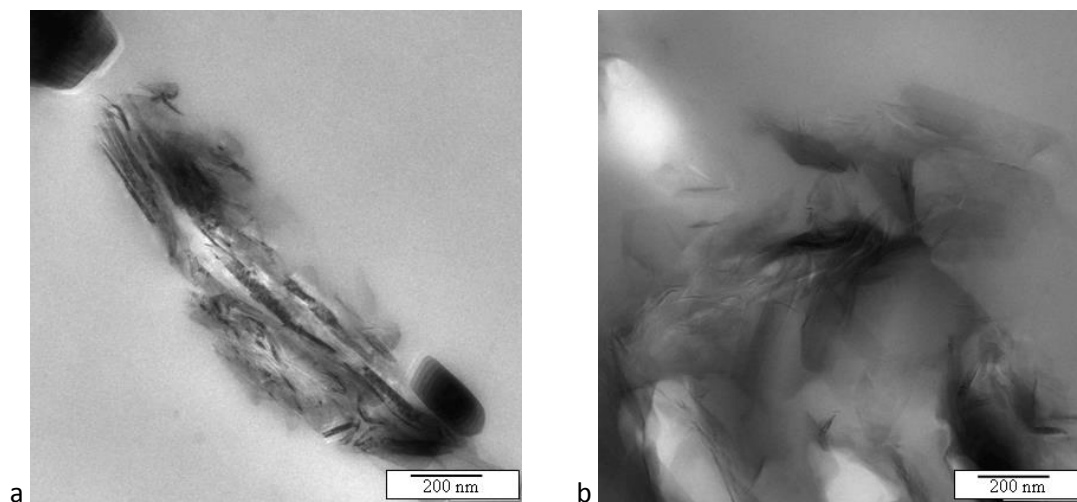


Abb. 5: TEM-Bild einer Kautschukmischung mit (a) 10 phr EG zeigt nicht exfoliierte Graphitstapel und (b) mit 5 phr EG und teilweise intercalierten sowie exfoliierten Schichten.

## **2.2 Komposite mit Graphen**

Die SEM-Aufnahmen (Abb. 6) des GnP von Angstrom Materials Inc. zeigen eine kompakte Struktur der Agglomerate vergleichbar mit EG (Abb. 1). Freie Graphene oder dünne Graphenstapel sind dabei nicht sichtbar.

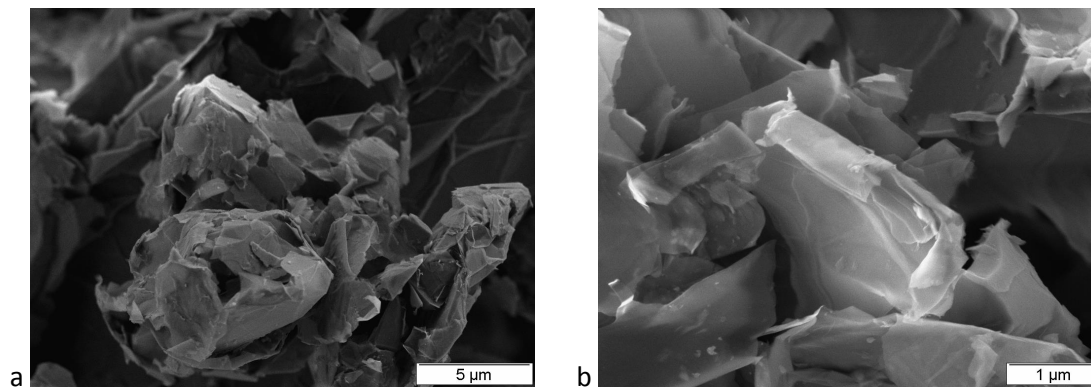


Abb. 6: SEM-Bild des GnP von Angstrom zeigen (a) die kompakte Struktur der GnP Agglomerate und (b) Stapel von Graphenschichten.

Die SSBR-Komposite mit Angstrom GnP wurden unter Verwendung eines Innenmischers hergestellt. Die Ergebnisse der DMA zeigen mit steigendem Füllstoffgehalt der Komposite eine Zunahme des Speichermoduls (Abb. 7). Weiterhin wurde herausgefunden, dass sich der elektrische Widerstand der Mischungen mit zunehmendem Füllstoffgehalt bis 15 phr nicht verringert.

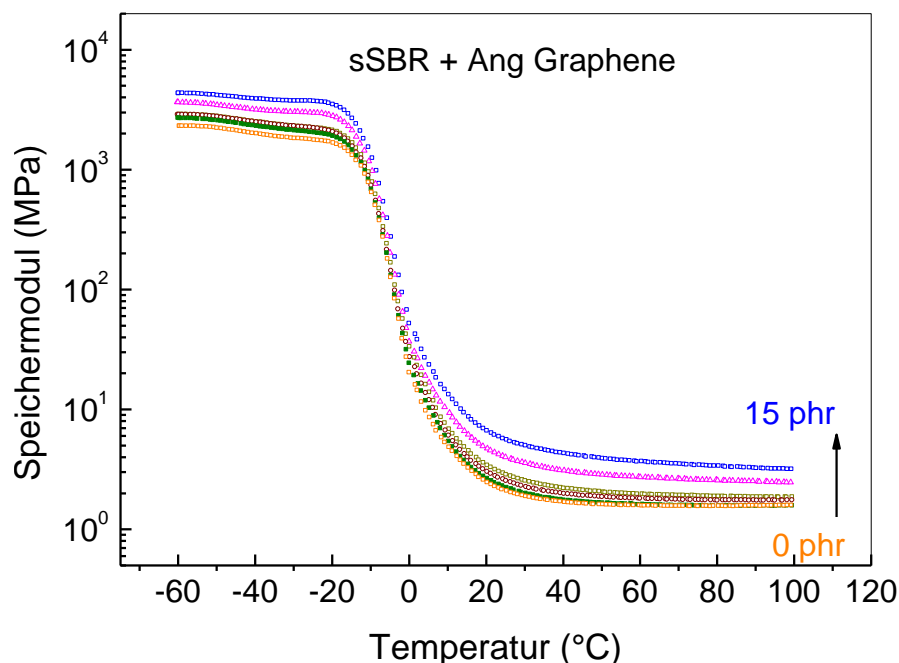


Abb. 7: Darstellung von Speichermodul gegen Temperatur der SSBR Komposite mit Angstrom GnP

### **3. Herstellung von Elastomer-Blends auf Basis unverträglicher Polymere**

Zur Untersuchung ob sich Graphene als Plättchen-förmige Füllstoffpartikel als Kompatibilisierungsadditiv zur Verblendung von eigentlich nicht mischbaren Polymeren eignen wurden Versuche mit GnP durchgeführt. Dazu wurden ein Nitrilbutadienkautschuk (NBR) und ein Ethylen-Propylen-Kautschuk (EPDM) ausgewählt und miteinander verblended. Die Rezepturen der Mischungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

	<b>NBR_pure</b>	<b>65NBR35EPDM</b>	<b>35NBR65EPDM</b>
NBR Krynac3345F	100.0	65.0	35.0
EPDM Buna EP G 3440	0.0	35.0	65.0
Stearinsäure	1.0	2.0	2.0
ZnO	5.0	5.0	5.0
Ecophit GFG5	0.0	25.0	25.0
Schwefel	1.5	1.0	1.0
ZDMC		7.0	7.0
MBTS	1.5		

*Tabelle 1: Mischungsrezepturen*

Das Ergebnis der DMA in Abb. 8 zeigt die für nicht mischbare Polymerblends typischen Mehrfach-Peaks (Glasübergangstemperaturen) in der Messkurve. NBR hat hierbei eine Glasübergangstemperatur von ca. -10 °C und EPDM von ca. -50 °C.

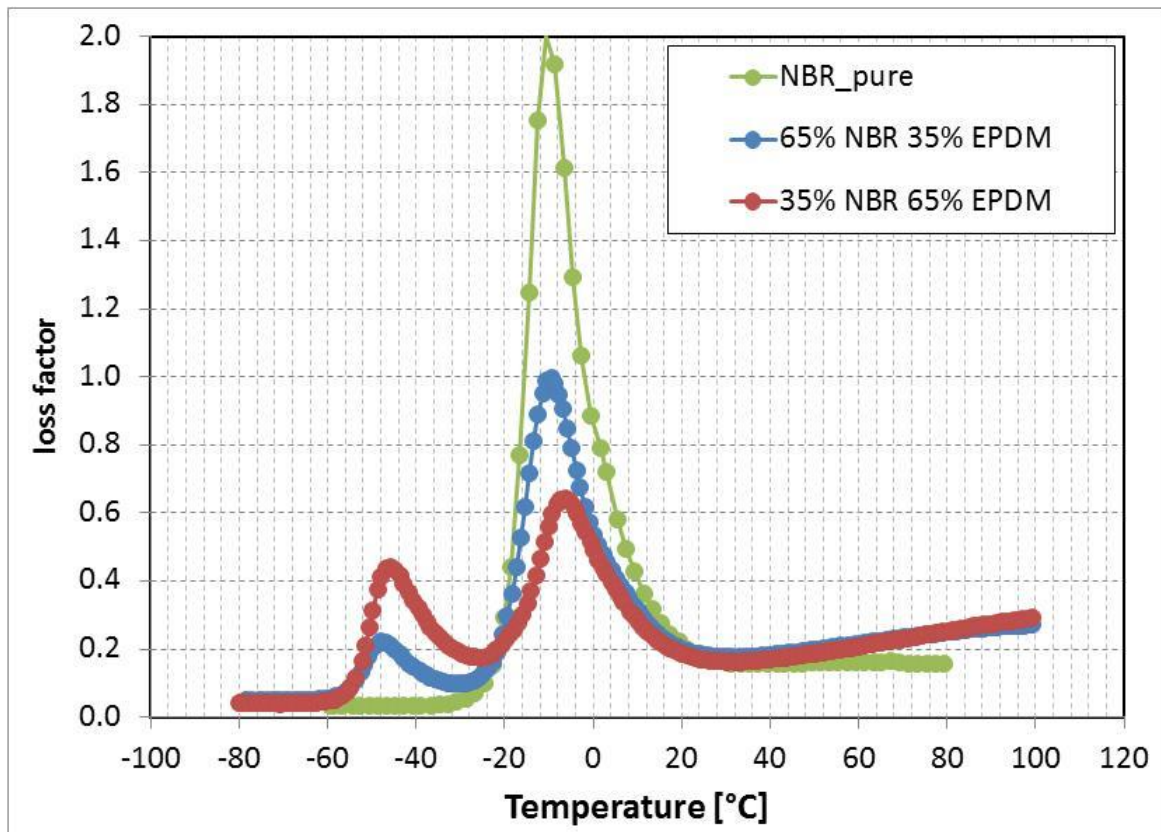


Abb. 8 Verlustfaktor (loss factor) der nicht mischbaren Kautschuktypen NBR und EPDM

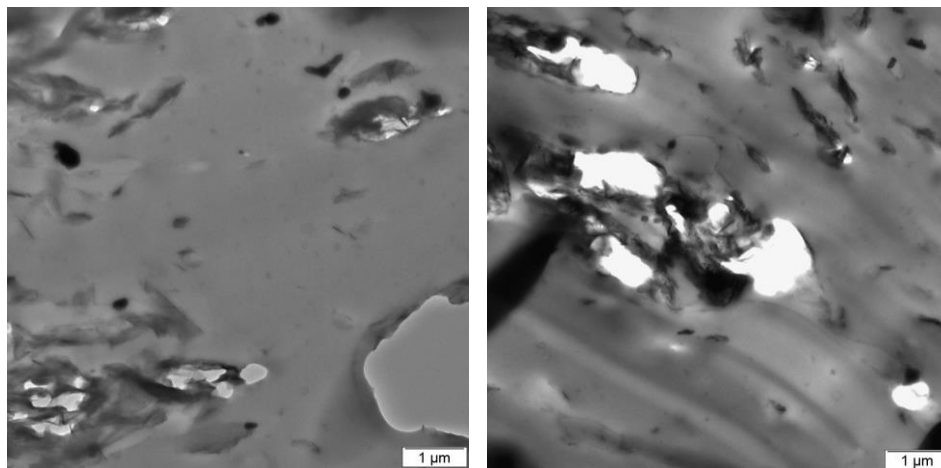


Abb. 9: : TEM-Aufnahme von GnP gefüllten NBR/EPDM Blends (Verhältnis 65:35)

Anhand der TEM-Aufnahmen wurden die Grenzschichtregionen nach Graphenplättchen abgesehen. Leider ist der Phasenkontrast der Transmissionmikroskopischen Aufnahmen zwischen NBR und EPDM zu schwach um die Grenzschichten genau zu detektieren. In Abbildung 9 ist das NBR/EPDM-Blendsystem mit GnP gezeigt.

#### 4. Hybrid-Füllstoffsystem

Interessante Ergebnisse wurden bei einem Vergleich von Misch-Füllstoffsystemen, so genannten Hybridfüllstoffsystemen, aus expandiertem Graphit (EG), Graphene nano Platelets (GnP) und Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) erzielt. In Abb 10 wird der elektrische Widerstand der Vulkanisate, welche Hybridsysteme der genannten Füllstoffe enthalten, in Bezug zum Füllstoffgehalt gezeigt. Für MWCNT-Mischungen wurde ein starker Rückgang des elektrischen Widerstands bei ca. 3 Gew% (Gewichtsprozent) ermittelt. Im Fall von expandiertem Graphit und Graphene nano Platelets konnte kein so starker Rückgang wie bei MWCNT festgestellt werden. Eine wesentliche Verringerung des Widerstandes wurde dagegen erst bei Füllstoffgehalten von 15 Gew% bzw. 20 Gew% erreicht. Durch das hohe Aspektverhältnis der MWCNT ist eine Füllstoff-Netzwerkausbildung bereits bei sehr geringen Füllstoffgehalten möglich. Bei Graphene nano Platelets und expandiertem Graphit konnte eine Verringerung des elektrischen Widerstandes aufgrund von Schwierigkeiten bei der Dispersion der Einzelpartikel in der Elastomermatrix erst bei höheren Füllstoffgehalten beobachtet werden. Zur Analyse der Effekte der Hybridfüllstoffsysteme wurden MWCNT (mit bis zu 5 Gew%) zusätzlich in ausgewählte Rezepturen von EG und GnP eingemischt.

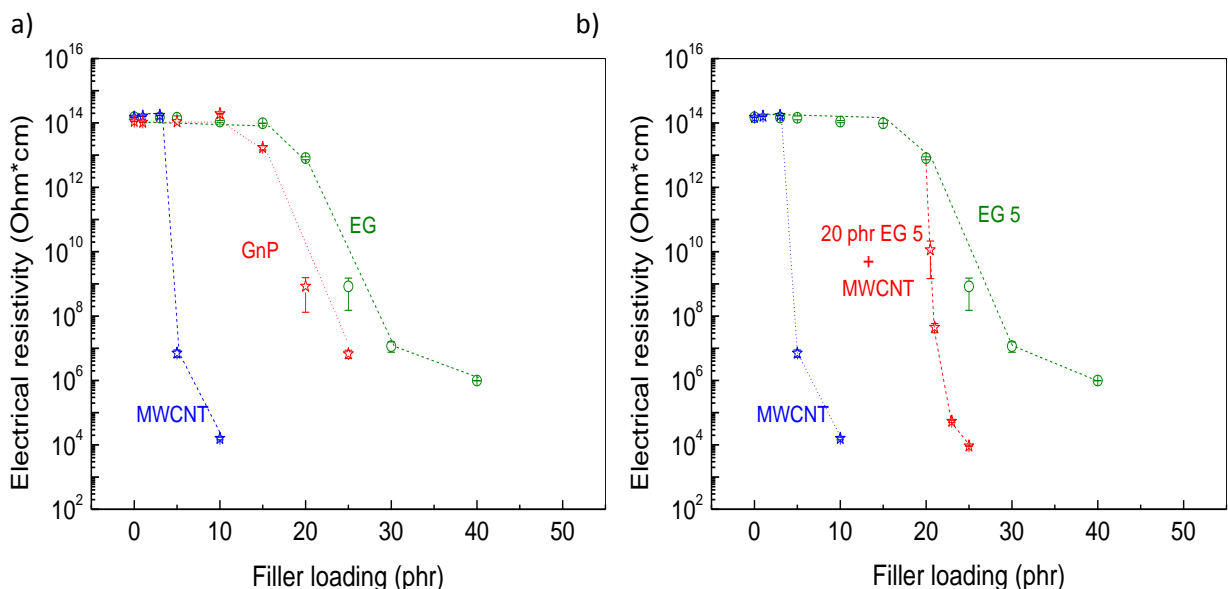


Abb 10 a) elektrischer Widerstand von MWCNT, GnP und EG mit variierendem Mengenanteil b) Vergleich des elektr. Widerstands von binären Füllstoffmischungen (Multi-walled Carbon Nanotubes und expandiertem Graphit).

Die Ausbildung eines Hybridfüllstoffnetzwerkes, welches mittels Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) gefunden wurde, resultiert in einer signifikanten Verbesserung der Verbundeigenschaften. Beim Vergleich der Füllstoffe wurde ermittelt, dass mit MWCNT die größte Verstärkung (bezogen auf den Young'schen E-Modul) erzielt werden konnte, gefolgt von GnP und EG-Mischungen. Offensichtlich begünstigt das hohe Aspektverhältnis der MWCNT-Nanoröhrchen sowohl die Netzwerkbildung zwischen den Füllstoffpartikeln, als auch die Anbindung an die Polymerketten. Aufgrund der mittels TEM ermittelten schlechten Exfolierung der Graphenschichten konnten nur relativ geringe Leitfähigkeiten und mechanische Festigkeiten erreicht werden.

## **5. Tear-Fatigue-Test**

Mit dieser Methode wurde das dynamische Risswachstum an zwei verschiedenen Modellmischungen für Reifenlaufflächen (SSBR-35CB5xGnP und SSBR-40CB) grundlegend untersucht. Die Mischungsrezepturen sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

<b>Bestandteil</b>	<b>Menge [phr]</b>	
	<b>40 phr CB</b>	<b>Hybrid</b>
SSBR Buna VSL 5025-0HM	100	100
Carbon Black N330	40	35
GrapheneNanoPlatelets xGnP-M-15	-	5
Stearinsäure	2	2
Zinkoxid	3	3
DPG	2	2
CBS	1.7	1.7
Schwefel	1.4	1.4

*Tabelle 2: Mischungsrezepturen*

Als Test-Equipment für die Ermüdungsprüfung (Fatigue-Test) wurde ein Tear Fatigue Analyzer benutzt. Die Messung beruht auf der Theorie der Bruchmechanik von dynamisch belasteten Prüfkörpern in „pure-shear“ Geometrie.

### 5.1 Theoretischer Hintergrund des Tear-Fatigue-Tests

#### **Weiterreißenergie**

Ein wichtiger Faktor von bruchmechanischen Untersuchungen ist die Weiterreißenergie  $T$ , d.h. die freigesetzte Energie pro Einheit der Rissausbreitungsfläche. Diese Größe wurde zuerst von Griffith (1920) für Metalle und später von Rivlin & Thomas (1953) als die Weiterreißenergie  $T$  für Kautschukmaterialien in SENT, als auch in „pure-shear“ Prüfkörpern formuliert.

Der pure-shear Probenkörper, welcher für diese Analyse genutzt wurde, wurde erstmals von Rivlin & Thomas (1953) definiert, ist schematisch in Abb. 11 dargestellt und wird charakterisiert durch die Länge der Einkerbung  $a_0$ , welche sich zur Risslänge  $a$  ausbildet.  $L_0$  ist die Länge des Probenkörpers. Der Prüfkörper kann in unterschiedliche Bereiche unterteilt werden. Der Bereich  $A_1$  ist ungedehnt und die Bereiche C-D sind im pure-shear Zustand.

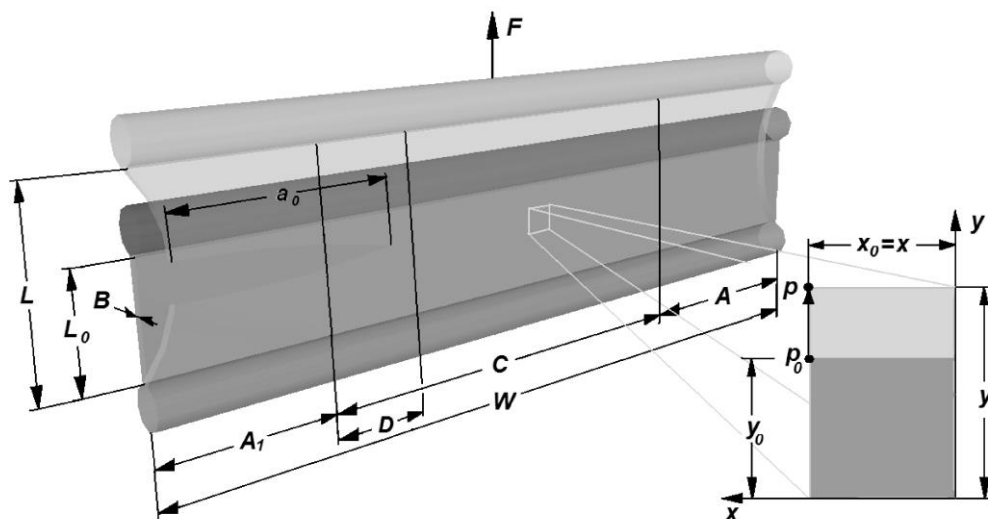


Abb. 11: Schematische Darstellung eines Pure-Shear Probenkörpers im Ausgangszustand und im Belastungsfall (Dehnung)

Weiterhin gibt es einen Bereich mit komplizierter Dehnung rund um die Rissspitze im Bereich D und einen Bereich mit Randeffekten welcher mit A bezeichnet ist. Wenn das Maximum der zyklischen Deformation konstant bleibt und der Riss sich um  $da$

ausbreitet, bewegt sich der Bereich D mit der komplizierten Dehnung um  $da$ , aber das Muster der Dehnung, und damit die gespeicherte Energie, bleibt unverändert. Für eine Pure-Shear Probengeometrie, betrachtet nach Rivlin & Thomas, ist die Weiterreißenergie  $T_p$  unabhängig von der Risslänge.

$$T_p = w \cdot L_0$$

Die Verlustenergiedichte  $w$  wurde durch Zug-Dehnungsmessungen von ungekerbten Prüfkörpern bestimmt.

### **Bruchmechanische Betrachtung des Versagensverhaltens**

Gent, Lindley und Thomas (1964) bestimmten experimentell die Risswachstumsrate  $da/dn$  in Abhängigkeit von der Weiterreißenergie von Elastomerwerkstoffen.

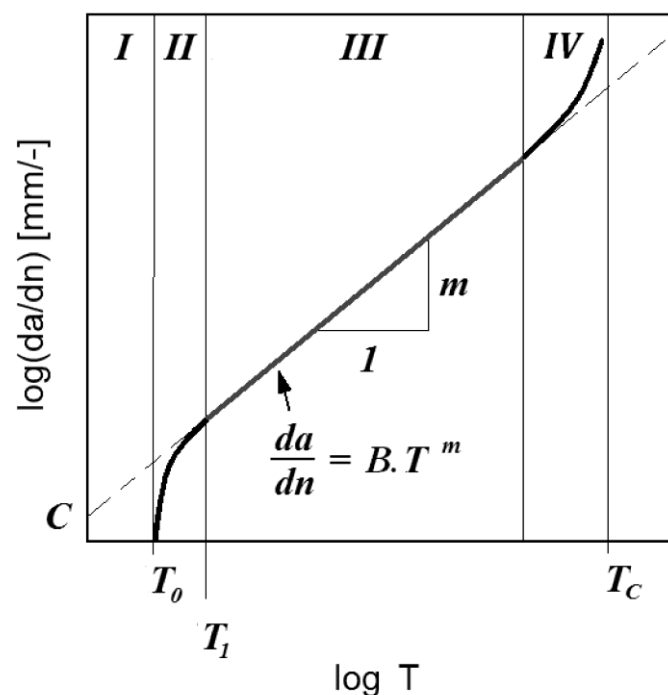


Abb. 12: Doppelt-logarithmische Darstellung des Risswachstums  $da/dn$  über der Weiterreißenergie  $T$  für Kautschukmaterial (Lake & Lindley 1965)

Abb. 12 zeigt die typische Beziehung für Elastomerwerkstoffe in einem doppelt logarithmischen Plot. Lake und Lindley (1965) unterteilten diesen Plot in 4 Bereiche welche die unterschiedlichen Rissarten charakterisieren. Die Risswachstumsrate  $da/dn$  ist in diesen vier Bereichen jeweils auf eine charakteristische Art und Weise von der Reißenergie  $T$  abhängig. So lange wie die Weiterreißenergie  $T$  kleiner ist als

$T_0$ , wächst der Riss mit einer konstanten Rate  $r$ . Der Riss breitet sich zwar unabhängig von der dynamischen Last aus ist allerdings aber abhängig von Umgebungseinflüssen.

$$T \leq T_0 \quad \Rightarrow \quad \frac{da}{dn} = r$$

Im Bereich II zwischen  $T_0$  und  $T_I$  findet man einen Übergang zwischen Rissbildung und Rissausbreitung:

$$T_0 \leq T \leq T_I \quad \Rightarrow \quad \frac{da}{dn} = A(T - T_0) + r$$

Nach diesem Übergangsbereich breitet sich der Riss im Bereich III zwischen  $T_I$  und  $T_C$  mit einer stabilen Risswachstumsrate aus. Die Verbindung zwischen Ermüdungsrisswachstumsrate  $da/dn$  und Weiterreißenergie beschreiben Paris & Erdogan (1963) mit ihrer Gesetzmäßigkeit:

$$T_I \leq T \leq T_C \quad \Rightarrow \quad \frac{da}{dn} = B \cdot \Delta T^m$$

Dabei sind  $B$  und  $m$  Materialkonstanten.

Im letzten Bereich IV kommt es zu einem instabilen Risswachstum mit unendlicher Rissausbreitung.

$$T \approx T_C \quad \Rightarrow \quad \frac{da}{dn} = \infty$$

Der Bereich III hat sich als der Bereich herausgestellt, der am nächsten an Risswachstumsraten von ingenieurtechnisch ermittelten Ermüdungsergebnissen liegt. In dieser Arbeit wurde eine experimentelle Untersuchung in diesem Bereich an pure-shear Prüfkörpern zum Vergleich durchgeführt, um eine zuverlässige Beschreibung der Rissausbreitung in unterschiedlichen Elastomeren zu erhalten.

## Beschreibung der TFA zur Durchführung einer dynamischen Rissbreitungsuntersuchung im pure-shear Modus

Die schematische Darstellung in Abb. 13 zeigt eine Maschine zur gleichzeitigen Prüfung von SENT und Pure-Shear Proben für die Untersuchung der Rissbildung durch Ermüdung von Elastomermaterialien. Damit lassen sich drei Pure-Shear Prüfkörper und bis zu vier Zugprüfkörper gleichzeitig messen. Jede untere Spannklemme des Prüfkörpers ist mit der Traverse verbunden. Die Traverse ist mit einem Kolben verbunden, der von einem Hydropulser dynamisch angetrieben wird. Der Hydropulser wird von einem Frequenzgenerator angetrieben. Dieser kann verschiedene Belastungszustände (Sinus, Dreieck, gepulst) in einem Frequenzbereich von 0,1 bis 20 Hz erzeugen. Jede obere Probenspannklemme ist mit einer eigenen Kraftmessdose und einem Computer gesteuerten Schrittmotor verbunden, der die Vorspannung über den ganzen Testzeitraum konstant halten kann.

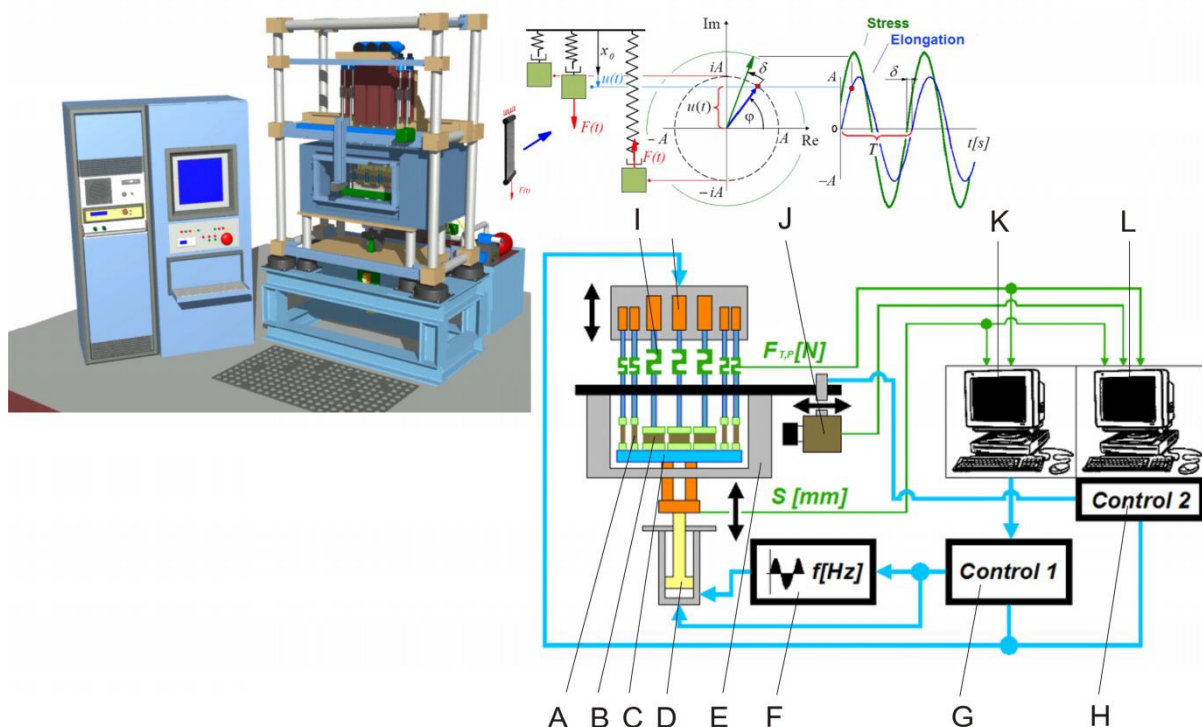


Abb 13: Schematische Darstellung und funktioneller Aufbau des Prüfgerätes: A- Zugprüfkörper; B-Pure-Shear Prüfkörper; C-Traverse, D-Hydropulser; E-Temperierkammer; F-Frequenzgenerator; G-Steuereinheit 1; H- Steuereinheit 2; I-Kraftmessdose; J-CCD monochrome Kamera; K-PC1; L-PC2

Die Rissfortschreitung jeder Probe wird von einem Bildverarbeitungssystem mit Highspeed CCD Monochromkamera, welche an einer Linearschiene befestigt ist, aufgezeichnet. Die Kamera bewegt sich in X-Richtung von Prüfkörper zu Prüfkörper und nimmt dabei jeweils ein Foto des Prüfkörpers auf. Das Bild wird dann zu einem Bild Grabber gesendet und gespeichert. Nach der Digitalisierung des Bildes lokalisiert die Software die Rissposition und bestimmt die Konturlänge durch Nachverfolgung der schwarzen und weißen Grenzlinie des Risses.

## **5.2 Experimentelle Durchführung des Tear-Fatigue-Tests**

### ***Prüfkörpergeometrie***

Für die Untersuchung wurden Standard Pure-Shear Probenkörper mit einem,  $L_0/W$  Verhältnis von 1:8 genutzt. Die experimentelle Untersuchung von der beiden Mischungen 35CB (mit 5phr xGnP) und CB40 erfolgte an 3 Probenkörpern gleichzeitig. Für jede Mischung und jede Weiterreißenergie bzw. Belastungsamplitude wurden jeweils zwei gekerbte sowie ein ungekerbter Prüfkörper gleichzeitig geprüft. Der Theorie folgend wurden die Rissausbreitung an den gekerbten Proben beobachtet. Der gleichzeitig analysierte ungekerbte Probenkörper wurde zur Bestimmung der Verlustenergiedichte genutzt. Die Geometrie der Probenkörper ist in Abb. 14 schematisch dargestellt, wobei die Länge  $L_0 = 15\text{mm}$ , die Breite  $W_p = 120\text{mm}$  und die Probendicke  $B = 1,5\text{mm}$  ist. Die Prüfkörper wurden von beiden Seiten mit einer Kerblänge  $a_0 = 25,0\text{mm}$  eingekerbt.

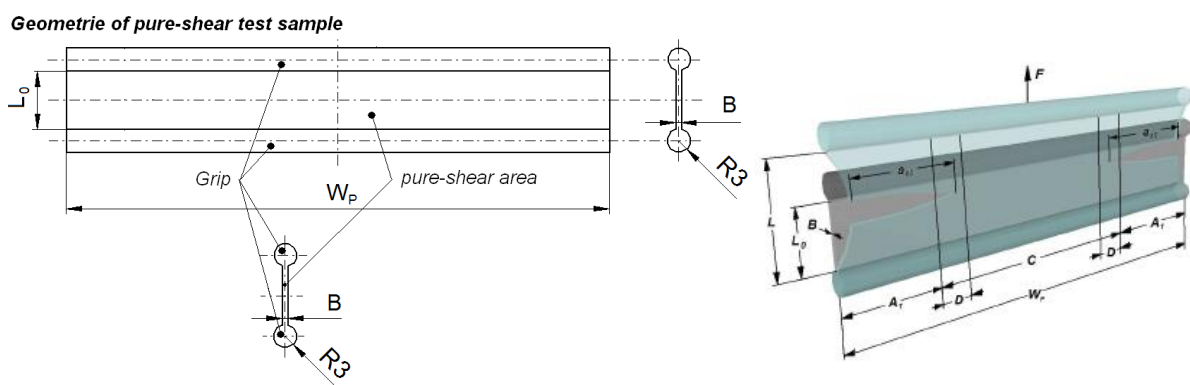


Abb 14: Schema eines Pure-Shear Prüfkörpers

### **Prüfbedingungen**

Die Ermüdungstest-Prüfbedingungen wurde eine Frequenz von 10Hz, Lastamplituden 7; 10; 13; 16 und 20% der Länge  $L_0$ , Vorlast 1N festgelegt. Der Test wurde unter Laboratmosphäre durchgeführt.

### **5.3 Ergebnisse des Tear-Fatigue-Tests**

Die Ergebnisse der Weiterreißenergie  $T_P$ , Risswachstumsrate  $da/dn$  und das Quadratische Mittel (*root mean square*) der Risswachstumsrate sind in den beiden folgenden Tabellen 3 und 4 aufgelistet.

<b>Rubber based on compound 40phr CB</b>			
Strain [%]	Tearing energy $T_p$ [N/mm]	$da/dn$ [mm/-]	root mean square for $da/dn$
7	0.274	1.29E-06	5.03E-07
10	0.479	3.99E-06	6.63E-07
13	0.743	8.89E-06	1.41E-06
16	1.008	2.16E-05	4.36E-06
20	1.399	7.91E-05	1.62E-05

*Tabelle 3: Ergebnis des Tear-Fatigue-Tests des Vergleichskomposits*

<b>Rubber based on Hybrid-compound (35phr CB + 5phr GnP)</b>			
Strain [%]	Tearing energy $T_p$ [N/mm]	$da/dn$ [mm/-]	root mean square for $da/dn$
7	0.315	4.77E-06	4.12E-07
10	0.547	1.61E-05	9.24E-07
13	0.925	6.63E-05	1.23E-05
16	1.334	4.19E-04	4.26E-05
20	1.664	1.64E-03	1.67E-04

*Tabelle 4: Ergebnis des Tear-Fatigue-Tests des Hybridkomposits*

Die Risswachstumsrate  $da/dn$  von Pure-Shear Prüfkörpern bei unterschiedlichen Dehnungen ist als Funktion der Weiterreißenergie in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Materialkonstanten  $m$ , charakteristisch für eine stabile Risswachstumsrate, sind ebenfalls angegeben.

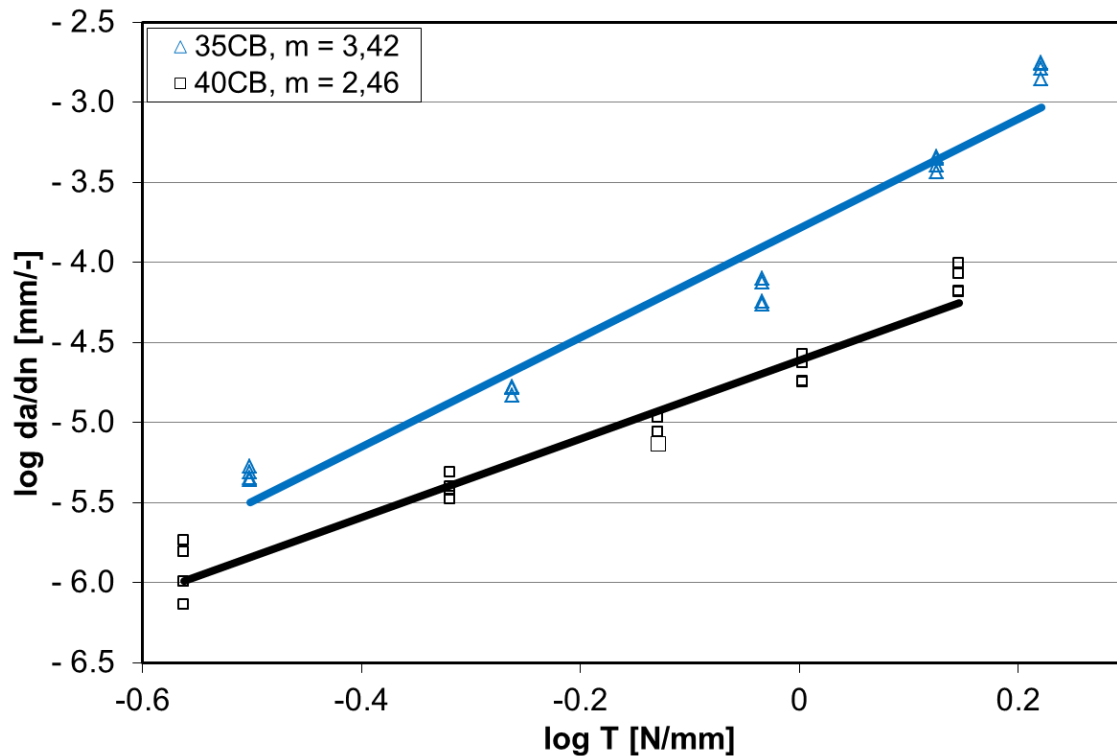


Abb 15: Vergleich der Risswachstumsrate als Funktion der Rissenergie der beiden Elastormischungen in doppeltlogarithmischer Skalierung.

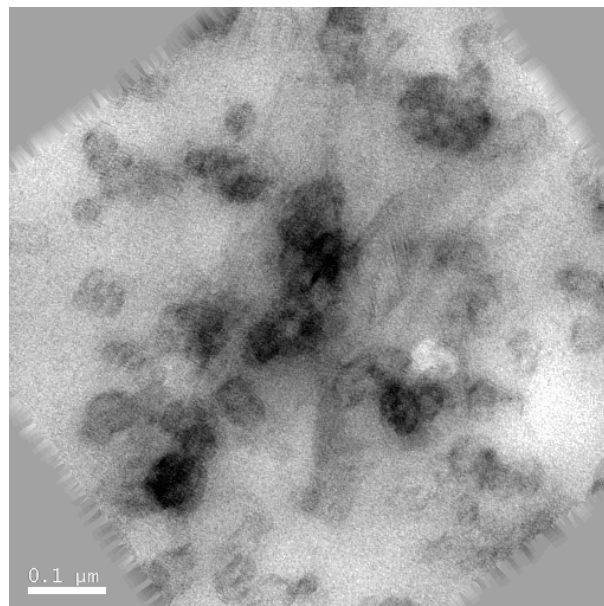
Das Diagramm in Abb. 15 ist ein sogenannter Paris-Plot in mit doppelt logarithmischer Skalierung. Es zeigt der Widerstand gegen die Rissausbreitung. Die schwarze Kurve mit 40phr CB zeigt einen höheren Widerstand gegen Rissausbreitung. Die blaue Kurve mit dem Ruß-xGnP-Hybridfüllstoffsystem neigt zur stärkeren Rissausbreitung. Dieser Effekt kann genutzt werden, um den Riss gezielt abzuleiten, dass es z .b. im Reifen nicht zu einem Durchschlagen des Risses durch die gesamte Karkasse kommt.

## **6. Elektronenmikroskopische Untersuchungen - 3D-Tomographie**

Zur Transmissionselektronenmikroskopischen 3-D Tomographie wurden zwei Mischungen verglichen. Als Standardprobe wird ein Lösungs Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) mit 40 phr Ruß und Schwefelvernetzsystem genutzt. Zum Vergleich wurde ein neuartiges Hybridfüllstoffsystem mit 35phr Ruß und 5phr Graphene Nanoplatelets (GnP) in SSBR hergestellt.

Das Hauptaugenmerk dieser Studie bestand darin, Graphenplättchen in Einzel- oder Stapelform im dreidimensionalen Rußnetzwerk zu lokalisieren. Mittels Elektronentomographie ist es möglich die Verteilung von Füllstoffen in einer Polymermatrix 3dimensional abzubilden. Dazu wird die Probe entlang einer Kippachse von  $-65^{\circ}$  bis  $+65^{\circ}$  gekippt und im Abstand von  $2^{\circ}$  ein Bild aufgenommen. Der so gewonnene Bildstapel wird ausgerichtet und korrigiert, um anschließend das untersuchte Volumen zu rekonstruieren.

Im Ultradünnschnitt des mit Ruß und Graphen gefüllten Elastomer ist zunächst nur eine gleichmäßige Verteilung der Rußpartikel um die hauptsächlich nur durch Beugungskontrast zu erkennende Schichtstruktur zu sehen (Abb. 16).



*Abb. 16: Elektronenmikroskopische Aufnahme des Hybridfüllstoffsystems mit 35 phr Ruß und 5 phr Graphen bei einem Kippwinkel von  $0^{\circ}$*

Die Rekonstruktion der Tomographieserie zeigt jedoch deutlich eine lokale Trennung von Ruß und Graphen. Beim Durchlaufen des rekonstruierten Volumens sind zuerst nur die Rußpartikel zu erkennen (Abb. 17a). Diese sind gleichmäßig über die gesamte Fläche verteilt (rechts in der Schnittebene zu erkennen). Erst im unteren, rußfreien Bereich werden die plättchenförmigen Strukturen des Graphen sichtbar (Abb. 17b).

Inwieweit die Graphennanoplatelets als Einzelschichten vorliegen oder doch in kleinen Stapeln auftreten, konnte bei dieser Vergrößerung nicht abschließend geklärt werden.

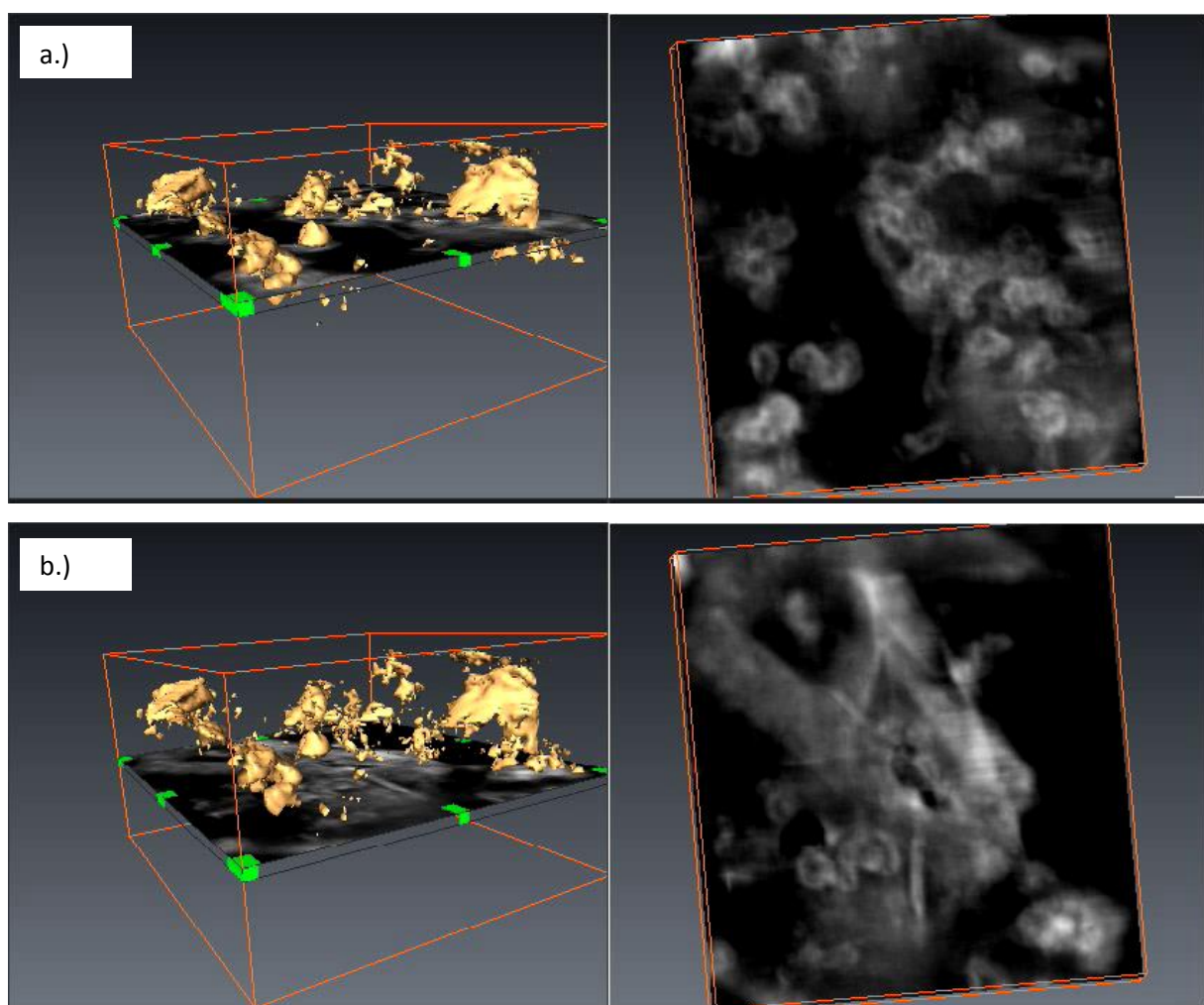


Fig 17 3D Tomographie Abbildung einer GnP und Ruß gefüllten Elastormischung

Zusammenfassend kann formuliert werden, dass die Elektronentomographie eine sehr aussagekräftige Methode ist, um die Morphologie einer komplexen Nanofüllstruktur 3-dimensional abzubilden. Sie erlaubt qualitative Aussagen zur Verteilung der Füllstoffe in der umliegenden Matrix.

## 7. Brombutylkautschuk für gasdichte Anwendungen

Das Ziel der Untersuchung war der Vergleich des Effektes von Graphite (GFG50), bromiertem Graphit (GFG50Br) und Graphene Nanoplatelets (GnP) auf die Eigenschaften der BIIR Komposite. Hierbei wurden ionische Flüssigkeiten genutzt um die Dispersion von Graphen in der Kautschukmatrix zu erleichtern. Die Untersuchung der Grenzflächeneigenschaften erfolgte mit der Raman-Spektroskopie. Die Raman-Spektren in Abb. 18 zeigen die ionische Flüssigkeit AMIC (1-Allyl 3-Methyl Imidazolium Chloride), GnP und die Mischung mit BIIR. In dieser Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass eine physikalische oder chemische Wechselwirkung zwischen GnP und IL besteht.

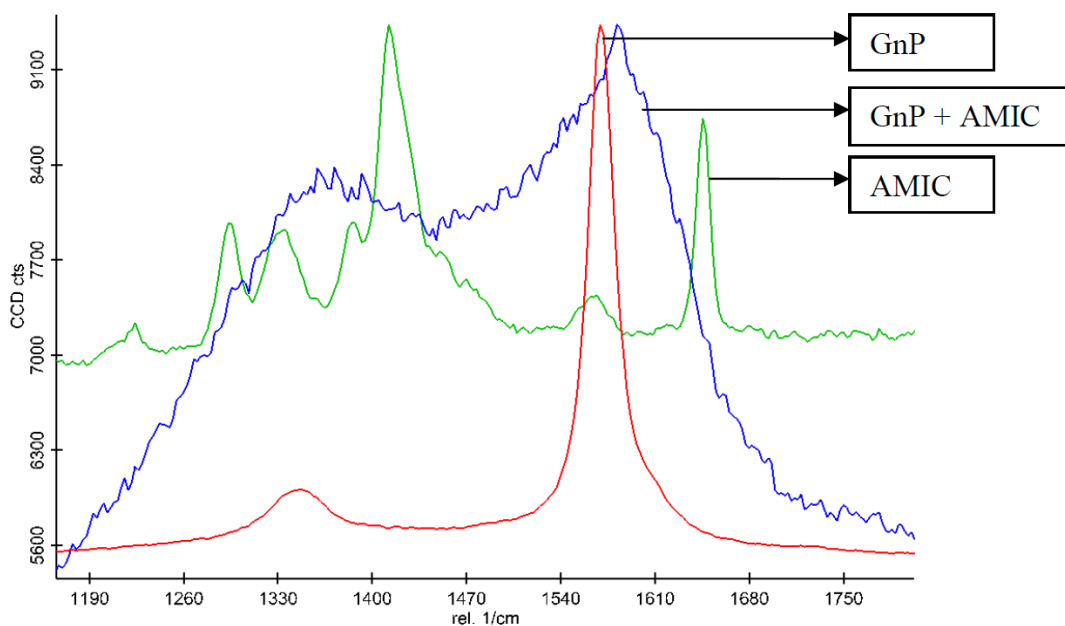


Abb. 18 Raman-Spektrum von GnP und GnP-BIIR Compounds

Die Vulkanisationseigenschaften der mit GFG50, GFG50Br und GnP gefüllten BIIR Mischungen sind Tabelle 5 dargestellt. Die gefüllten Proben haben eine verkürzte Anvulkanisationszeit ( $T_{S2}$ ) sowie eine geringere Vulkanisationszeit ( $T_{C90}$ ) gegenüber dem ungefüllten Material (BIIR-0). Das maximale Drehmoment der gefüllten Mischungen liegt über dem der ungefüllten Mischung.

Compounds	T <sub>S2</sub> (min)	T <sub>C90</sub> (min)	Cure rate index (CRI) min-1	S' max (d-Nm)
BIIR-0	3.39	18.41	6.65	1.88
BIIR-5GFG50	2.62	12.87	9.75	2.03
BIIR-5GFG50Br	2.83	15.02	8.20	2.04
BIIR-5GnP	1.55	16.50	6.68	2.10

Tabelle 5 Vulkanisationskennwerte von gefüllten BIIR Proben

Die mechanischen Eigenschaften der mit verschiedenen Füllstoffen gefüllten BIIR Mischungen wurden mittels Zug-Dehnungsversuchen ermittelt. Das Spannungs-Dehnungsverhalten, welches in Abb 19a dargestellt ist, zeigt für die gefüllten BIIR Nanokomposite eine Verbesserung der Zugfestigkeit, des Moduls und der Bruchdehnung im Vergleich zum ungefüllten Komposit. Der Zugmodul von ungefülltem BIIR konnte durch das Einmischen von GnP verdoppelt werden. Die GFG50Br-Mischung zeigt aufgrund der guten Wechselwirkungen des Füllstoffes mit der polaren Kautschukmatrix ebenfalls gute mechanische Eigenschaften, die mit denen der GnP-gefüllten Mischung vergleichbar sind. BIIR mit GFG50 zeigt eine geringere Bruchdehnung (870%) im Vergleich zum ungefüllten BIIR (903%).

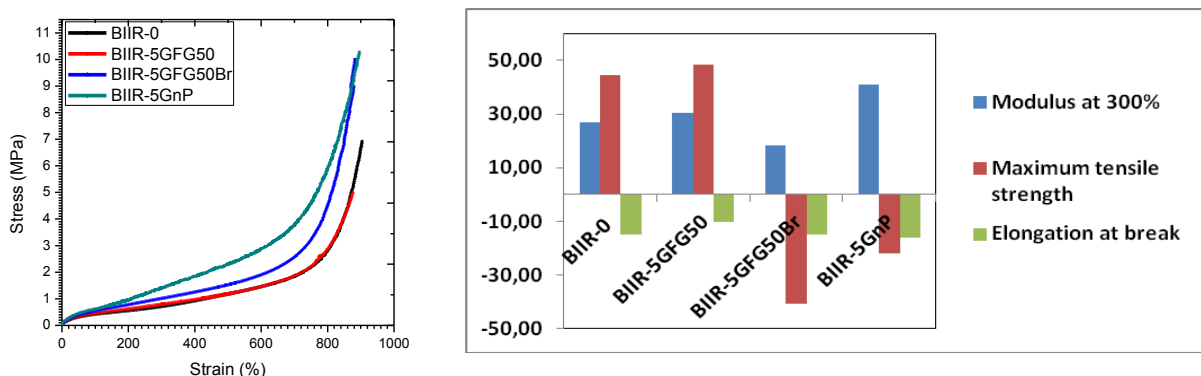


Abb. 19. a) Zug-Dehnungs Diagramm, b) %-Veränderung des 300 %Modul, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von BIIR mit unterschiedlichen Füllstoffen nach Alterung bei 100°C für 72 h

Die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch eine beschleunigte Alterung bei erhöhten Temperaturen von 100°C für 72 Stunden sind in Fig. 19b dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass sich für das ungefüllte Vulkanisat eine Erhöhung des 300%Modul sowie der Bruchspannung einstellt. Für Vulkanisate mit GFG50Br und GnP verringern sich diese Werte.

In Abb. 20 sind die Zug-Dehnungs-Ergebnisse für Graphen-Nanoplatelet gefüllte BIIR Mischungen mit ionischer Flüssigkeit (BIIR-GnP-IL) dargestellt. Diese Kombinationen bringen keinerlei Verbesserungen hinsichtlich der Zugfestigkeit, des Moduls und in der Bruchdehnung im Vergleich zum Vulkanisat ohne IL. Die ionische Flüssigkeit wirkt hier als Weichmacher, ohne die Bruchdehnung zu vergrößern, oder die IL's hemmen die Vernetzungsreaktion.

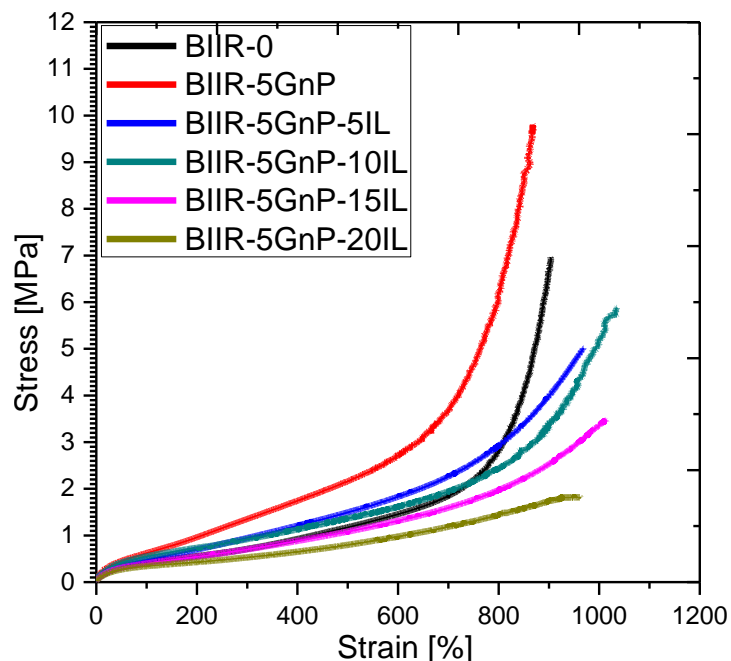


Abb. 20: Zug-Dehnungs-Diagramm von BIIR-GnP-IL Nanokompositen

Die Gaspermeation von BIIR Kautschuk gefüllt mit den verschiedenen graphitischen Füllstoffen (GFG50, GFG50Br und GnP) wurde analysiert. Aus Abb. 21a ist

ersichtlich, dass die GnP gefüllte Mischung eine im Vergleich zu Graphit geringere Gaspermeationsrate ( $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ ) aufweist. Der Grund dafür wird im höheren Aspektverhältnis und der größeren Oberfläche der Graphene-Nanoplatelets gegenüber GFG vermutet. Aus Abb. 21b geht hervor, dass die Ruß gefüllte Mischung (BIIR-40N330) eine recht hohe Gaspermeationsrate hat. Bei den Proben mit Hybridfüllstoffsystem wurden Ruß in Verbindung mit GFG bzw. GnP eingesetzt. Diese Hybridfüllstoffproben weisen eine geringere Gaspermeation auf als die nur allein mit Ruß gefüllte Probe. Im Vergleich der beiden Hybridsysteme zeigt die GnP gefüllte Probe die geringste Gaspermeationsrate, begründet möglicherweise in der plättchenförmigen Struktur der GnP.

Zur Analyse der Wirkung von ionischen Flüssigkeiten auf die Gaspermeation wurden zwei Mischungsreihen untersucht. Zum einen wurde die Konzentration von GnP in BIIR mit 5phr konstant gehalten und die Konzentration von IL (5; 10; 15 und 20 phr) variiert (Abb. 21c). Zum anderen wurde die Konzentration von IL mit 5phr konstant gehalten und die GnP Menge variiert (5; 10; 15 und 20 phr). Als ionische Flüssigkeit wurde 1-Allyl 3-Methyl Imidazolium Chloride (AMIC) eingesetzt. Die IL wirkt als Dispersionsmittel und Stabilisator. Damit wird auch die Gaspermeationsrate reduziert, wie die Ergebnisse der Probe BIIR-5GnP-5IL und BIIR-5GnP-10IL zeigen. Dem gegenüber stehen die Proben BIIR-5GnP-20IL und BIIR-15GnP-5IL mit einer höheren Permeationsrate.

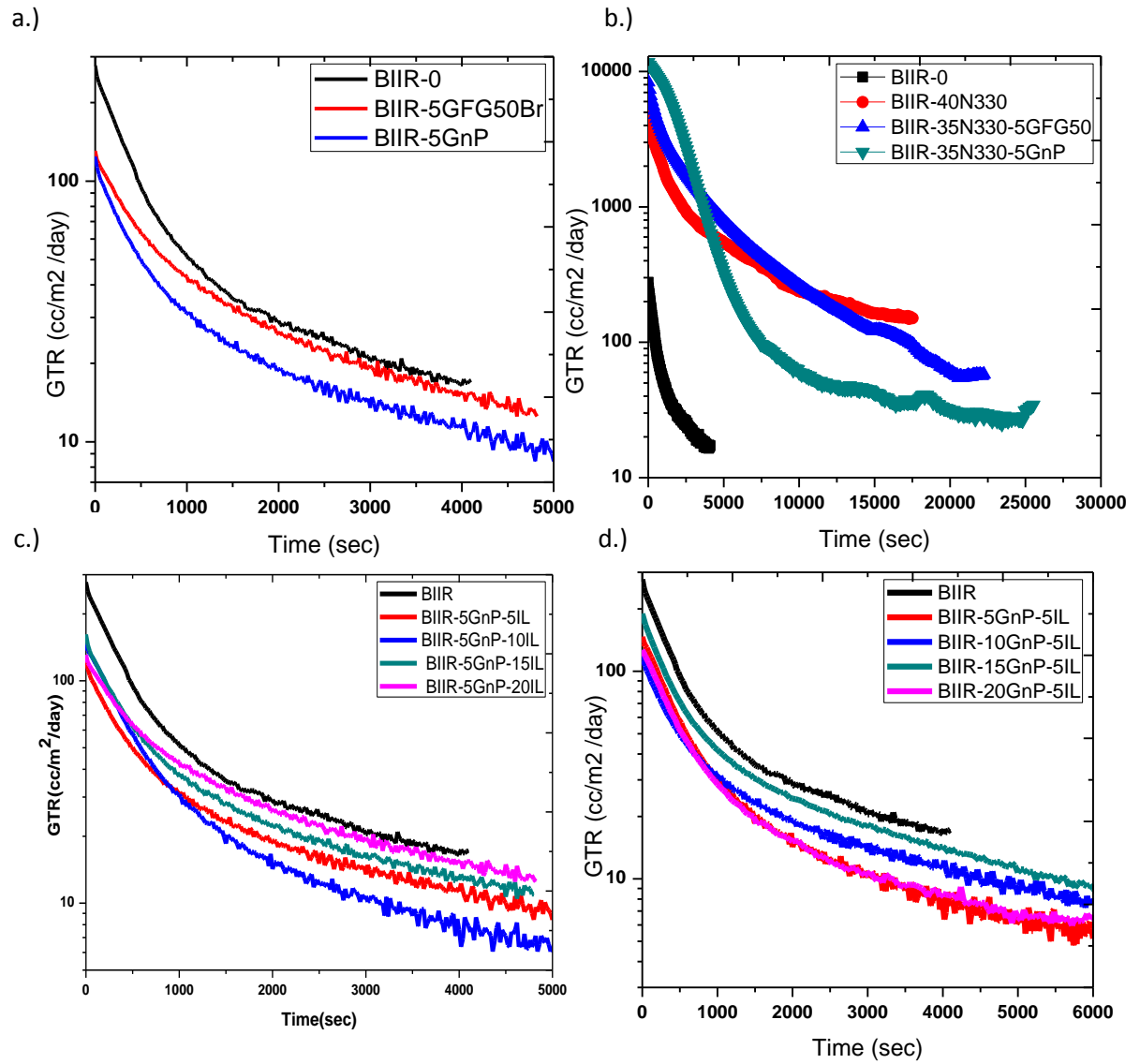


Abb. 21: Gaspermeationsrate (GTR) für gefüllte BIIR Proben

## **8. Partielle Reduzierung von Graphenoxiden zu Graphen**

Zusätzlich wurden verschiedene chemische Modifikationsmethoden der GnP untersucht, um eine bessere Verteilung in der Kautschukmatrix zu erzielen und eine gute Füllstoff-Matrix-Haftung zu bekommen. Um Kohlenstoff basierte Nanopartikel in verschiedenen Polymersystemen zu dispergieren ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten Stand der Technik. In der vorliegenden Arbeit wurde eine ionische Flüssigkeit verwendet, um eine direkte Gummi-Füllstoff-Wechselwirkung und eine gute Verteilung des Graphen-Pulvers zu erhalten. Die expandierten Graphite wurden von SGL Technologies GmbH, Deutschland (ECOPHIT ® GFG) - bereitgestellt und Graphen als Graphene nano Platelets (GnP) von Angstrom Science Inc., USA und von XG Sciences Inc. USA erworben. Als Matrixpolymer wurde Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) verwendet.

Eine Raman-Spektroskopie-Studie wurde zum besseren Verständnis von Änderungen der chemischen Struktur für die beiden Arten (Graphen und expandierter Graphit) durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 1 dargestellt. Dabei konnte eine Verschiebung der D, G und D \* Banden zu höheren Wellenlängen bei den GnP bezogen auf expandierten Graphit ermittelt werden. Ein deutlicher Unterschied in der G-Bande ist bei einer Wellenlänge von  $1614 \text{ cm}^{-1}$  in der Graphen-Probe zu erkennen. Darüber hinaus ist das D/G Intensitätsverhältnis sehr klein und nahezu gleich. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass beide Proben hoch geordnet sind und nur wenige Defekte aufweisen.

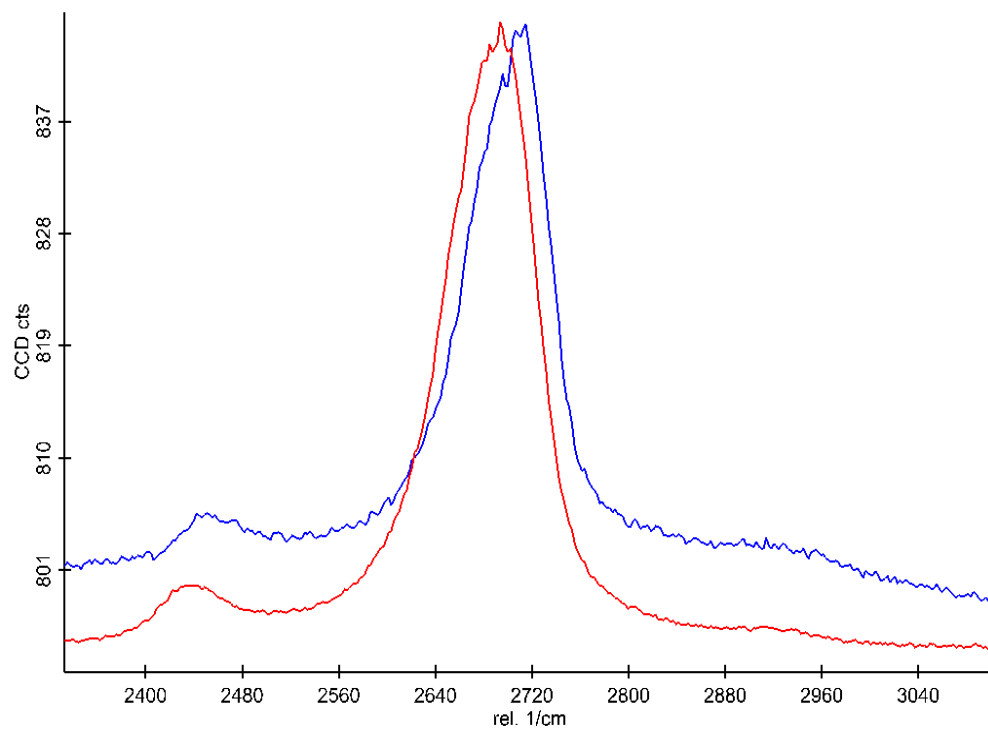
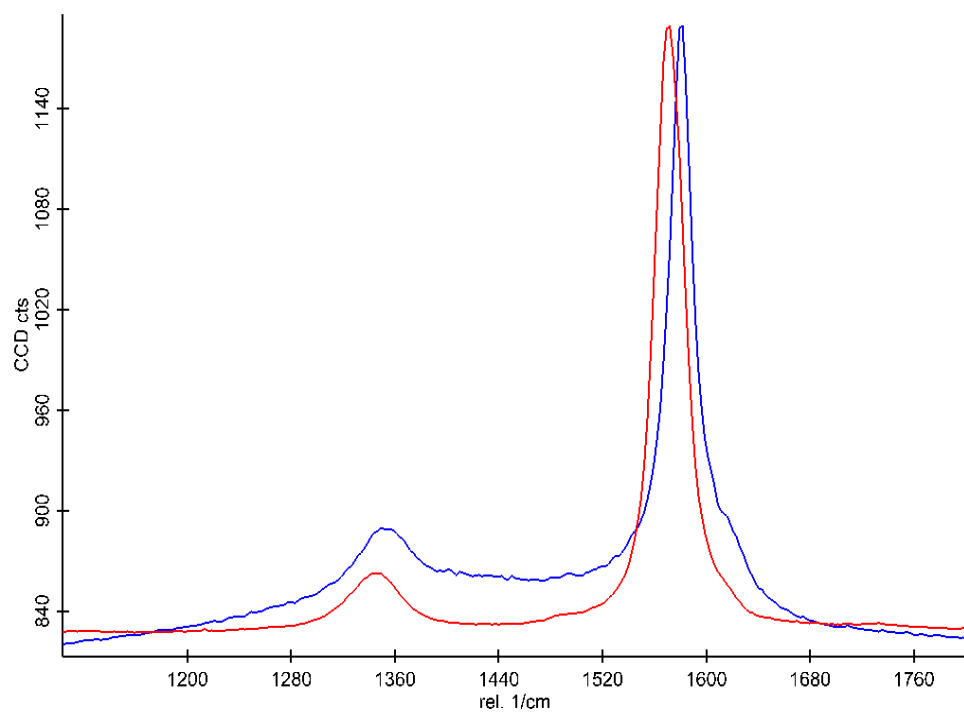


Abb. 22: Raman Spektroskopie von expandiertem Graphit (rot) und Graphene nano Platelets (blau)

Um eine gute Elastomer-Füllstoff-Wechselwirkung zu erhalten, wurden die Graphene nano Platelets mit verschiedenen Verfahren chemisch modifiziert. Dabei wurden die Graphen-Schichten durch Bromierung oxidiert und anschließend die Bromidgruppen mit verschiedenen Chemikalien weiterreagiert, um funktionelle Gruppen an der Oberfläche der Plättchen zu generieren. Zur Funktionalisierung wurden folgende Chemikalien eingesetzt: 3-aminopropyl-trimethoxysilan, 2-azetidin-1-yl-5-methoxy-(1,4)-benzochinon, N-(2-aminoethyl)-3-Aminopropyl-trimethoxysilan. Eine dieser Reaktionen ist in der Abb. 23 dargestellt.

### 1. Aminosilanierung mit 3-Aminopropyl-trimethoxysilan

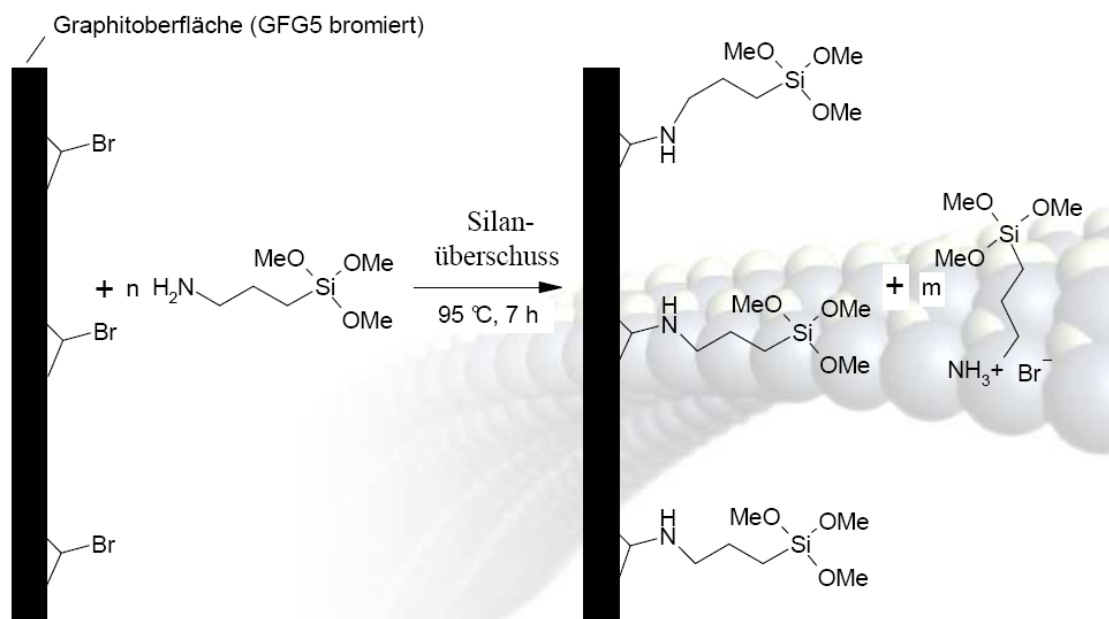


Abb 23: Schematische Darstellung der chemischen Modifizierung der Graphene nano Platelets

Nach der Modifikation konnte keine wesentliche Verbesserung der physikalischen Eigenschaften im Vergleich zum unmodifizierten GnP gefunden werden. In Abb. 24 sind die mechanischen Eigenschaften sowie das dynamisch mechanische Verhalten der Mischungen gezeigt.

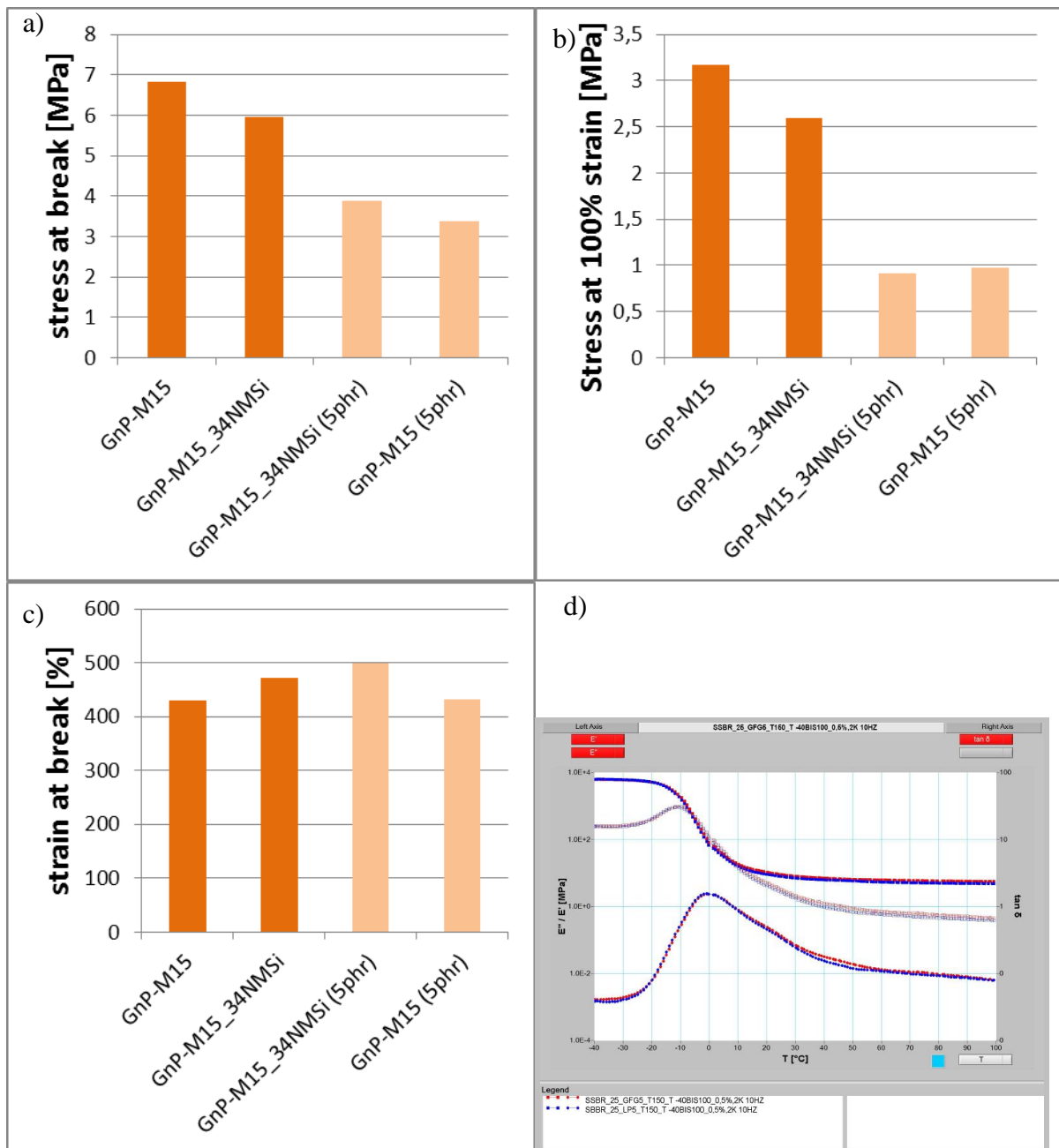


Abb. 24: Mechanische Eigenschaften der mit modifizierten GnP gefüllten Elastomere a.) Bruchspannung (stress at break), b) Modul bei 100% Dehnung, c) Bruchdehnung (strain at break) und d) dynamisch-mechanisches Verhalten der Komposite

## 9. Charakterisierung von Graphenen und Graphenoxiden hinsichtlich ihrer Oberflächenenergie und Polarität

Eine experimentelle Methode um Oberflächenenergien von Partikelsystemen zu bestimmen ist, aus den Einzelpartikeln eine quasilanare Oberfläche zu erzeugen und auf diesen Flächen mit etablierten Methoden, wie dem liegenden Tropfen oder der Wilhemymethode den Kontaktwinkel zu bestimmen (siehe Abb.25 und 26). Um eine ebene Partikelschicht zu erzeugen, wurden die Partikel auf ein doppelseitiges Klebeband aufgebracht und überschüssige Teilchen abgeblasen. Zur Kontaktwinkelmessung dieser Partikelschichten wurde die Wilhemymethode ausgewählt, da es bei Messungen am liegenden Tropfen zu Problemen durch Drainage kam. Mit Hilfe eines kombinierten Tensiometers und Kontaktwinkelmessgerätes (DCAT 21, DataPhysics, Filderstadt) wurde an dem mit Graphenpartikeln beschichteten Klebeband beim Eintauchen in die Testflüssigkeit der dynamische Vorrück- und beim Austauchen der Rückzugskontaktwinkel gemessen.

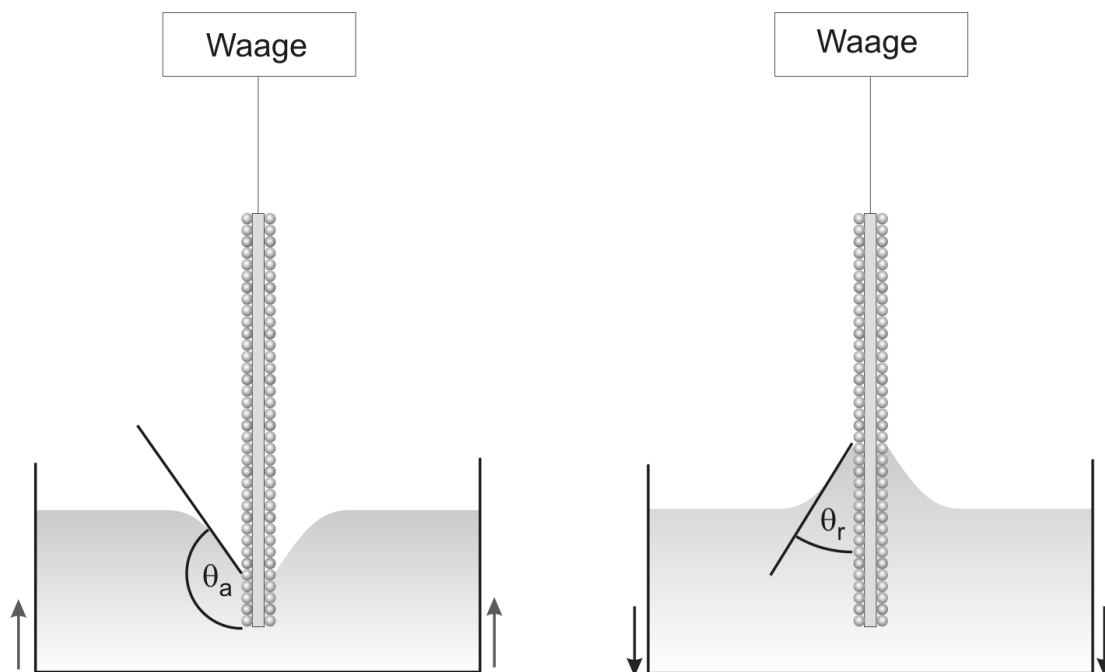
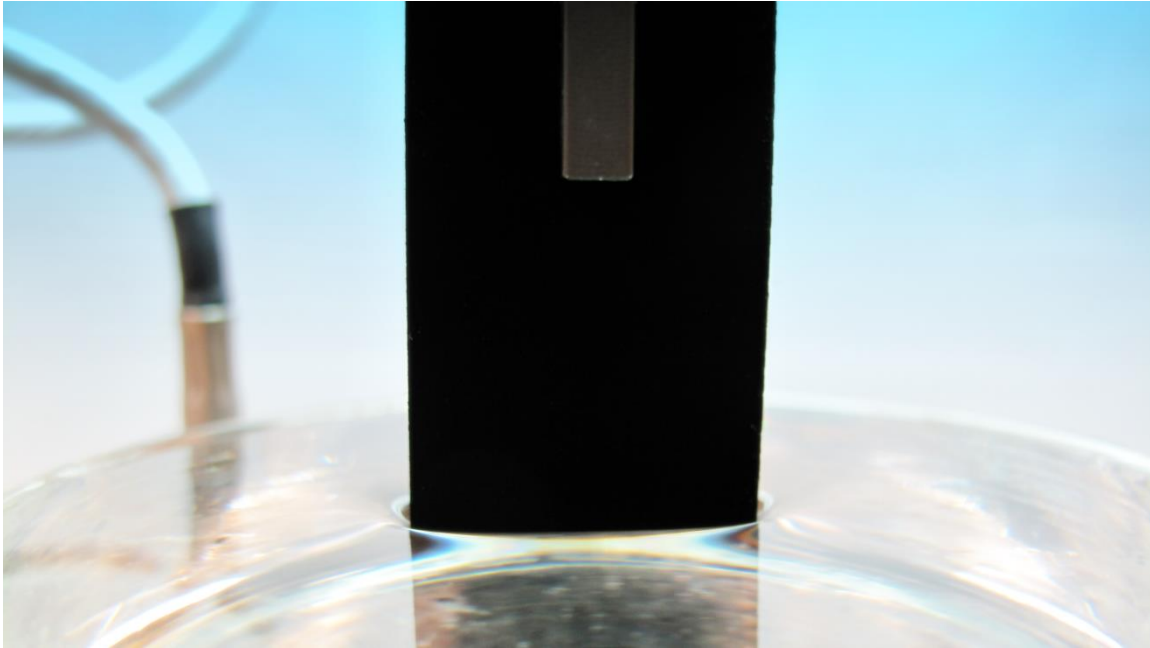


Abb. 25: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelmessung nach der Wilhemymethode an einer fixierten Partikelschicht



*Abb. 26: Kontaktwinkelmessung an einer mit nanoskaligen Füllstoffpartikeln beschichteten Platte nach der Wilhelmy-Methode*

Zur Ermittlung der Oberflächenenergien aus Kontaktwinkelmessungen existieren mehrere Methoden, wie z.B. nach Fowkes, Wu, OWRK, Neumann, van Oss oder Schulz, um nur einige zu nennen. Eine eingehende Beschreibung dieser Methoden ist in unserer Publikation [Stöckelhuber, K.W., Das, A., Jurk R., Heinrich G.: Polymer 51, Issue 9 (2010) 1954-1963.] zu finden. In der vorliegenden Arbeit wurden aus den Ergebnissen von Kontaktwinkelmessungen mit jeweils sechs Testflüssigkeiten unterschiedlicher Oberflächenspannung und Polarität durch Fitting der Fowkes-Gleichung Werte für die dispersiven und polaren Anteile der Oberflächenenergie ermittelt, welche in Summe die Oberflächenenergie der Festkörperoberfläche ergeben

In Tabelle 6 werden die Proben aus Graphene Nano Platelets und expandiertem Graphit und deren modifizierten Varianten dargestellt

<b>unmodifizierte Graphene / Graphite</b>	
<b>XGNP-M-15</b>	Graphene Nano Platelets
<b>XGNP-M-5</b>	Graphene Nano Platelets
<b>GFG5</b>	expandierter Graphit
<b>GFG-50</b>	expandierter Graphit
modifizierte Graphite: Bromierung	
<b>GFG-50Br</b>	Graphit GFG50-bromiert,
<b>GFG-50Br-OHSiSg</b>	Graphit GFG50-bromiert, Br-OH-Austausch, silanisiert mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan, umgesetzt mit bromiertem Squalen
<b>modifizierte Graphite: Oxidation</b>	
<b>GFG-50ox</b>	Graphit GFG50 mit KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oxidiert
<b>GFG-50OXSi</b>	Graphit GFG50 mit KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oxidiert und mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiert
<b>GFG-50OXSiAll</b>	Graphit GFG50 oxidiert mit KMnO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , mit 3-Aminopropyltrimethoxysilan silanisiert mit 2-Allylamino-5-methoxy-(1,4)-benzochinon umgesetzt
<b>zum Vergleich: Ruß und Carbon Nanotubes</b>	
<b>CB N339</b>	Standardruß
<b>MWCNT</b>	Multiwall Carbon Nanotubes (Nanocyl 7000)

Tabelle 6: auf Oberflächenenergie untersuchte Graphen- / Graphitproben

Abb. 27 zeigt die Ergebnisse der Oberflächenenergiebestimmung der in Tabelle 6 genannten Proben: dabei ist auffällig, dass die unmodifizierten Typen GFG-5, GFG-50, xGnP-M15 und xGnP-M5 einen deutlich höheren polaren Anteil als Ruße und CNT aufweisen, welche keinen nennenswerten polaren Anteil zeigen. Dagegen zeigen die Graphene nano Platelets und die expandierten Graphite einen polaren Anteil von ca 5 mJ/m<sup>2</sup>. Durch Oxidation wird dieser Wert noch einmal deutlich erhöht; es wird ein Wert von ca. 12 mJ/m<sup>2</sup> erreicht. Die Bromierung hat keine weitere Erhöhung des polaren Anteils zur Folge. Auch eine an die Bromierung bzw. Oxidation anschließende Silanisierung verändert die Polarität der Füllstoffoberfläche nicht signifikant.

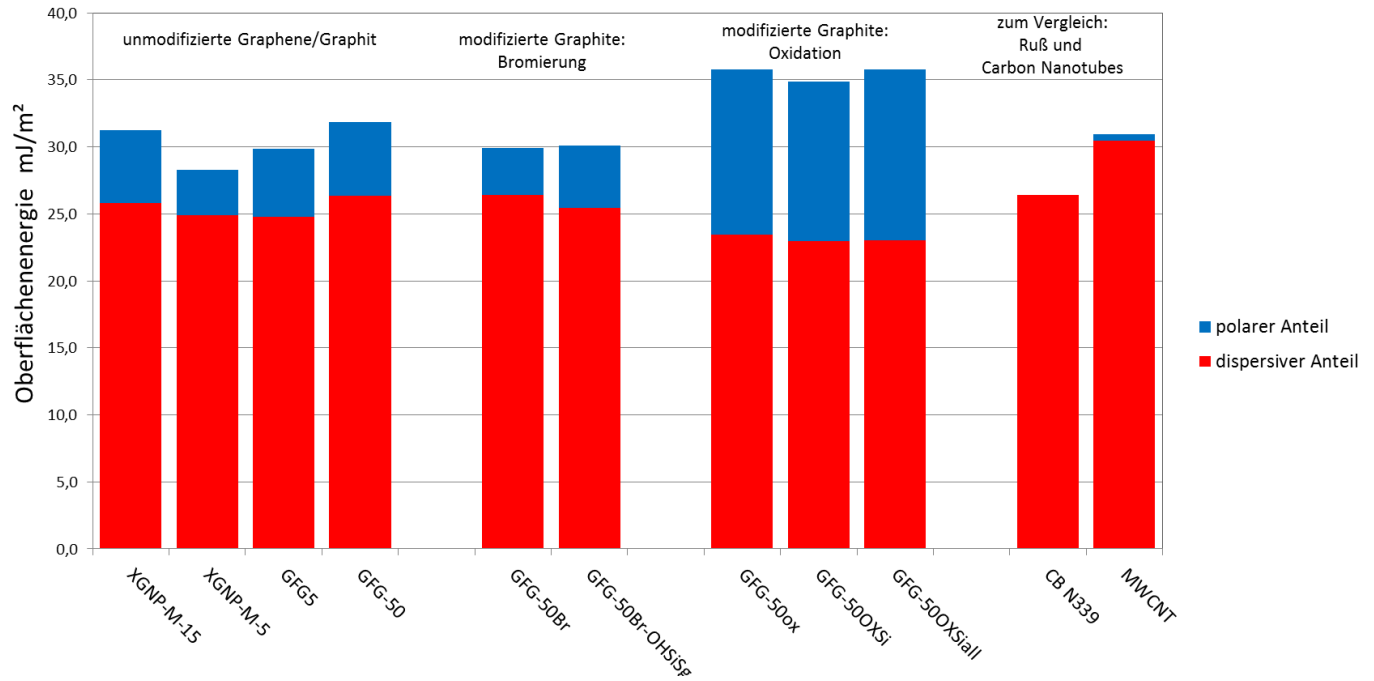


Abb. 27: Oberflächenenergien – aufgespalten in dispersiven und polaren Anteil – der untersuchte Graphen- / Graphitproben

## **10. Publikationen**

### **10.1 Schutzrechte:**

Kavimani Nagar P., Jurk R., Stöckelhuber K.W., Das A., Leuteritz A., Heinrich G., Adhikari B.

*Elastomere Werkstoffe und ihre Verwendung.*

Deutsche Patentanmeldung DE 10 2012 221 422.5

Europäische Patentanmeldung: PCT/EP2013/064465

### **10.2 Publikationen in Fachzeitschriften**

Das, A., Kasaliwal, G.R., Jurk, R., Boldt, R., Fischer, D., Stöckelhuber K.W., Heinrich, G.

*Rubber composites based on graphene nano platelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study*

Composites Science and Technology 72 (2012) 1961 – 1967.

Das, A., Boldt, R., Jurk, R., Jehnichen, D., Fischer, D., Stöckelhuber, K.W., Heinrich, G.

*Nano-scale morphological analysis of graphene – rubber composites by 3D transmission electron microscopy*

RSC Advances (2013) eingereicht

### 10.3 Vorträge und Poster

INNO.CNT Jahreskongress 2012, 30. Januar – 01. Februar 2012, Bayreuth

- Vortrag: Prof. G. Heinrich „*Neue Funktionalitäten von Elastomeren durch Graphene*“
- Poster: R. Jurk „*Elastomerkomposite auf Basis von Graphenen*“

POLYCHAR 20 World Forum on Advanced Material, 26.-30. März 2012, Dubrovnik, Kroatien

- Vortrag: Dr. A. Das, *Exploitation of nanoparticles in elastomers for the preparation of advanced materials*
- Vortrag: Dr. K. W. Stöckelhuber, *Surface Energetic Characterization of Nanosize Filler Particles and Rubber Polymers*
- Poster: K.W. Stöckelhuber, A. Das, R. Jurk, S. Rooj, K. Subramaniam, G. Heinrich, *Nanofillers for Novel Elastomeric Materials*

Fall Rubber Colloquium, Hannover, 7. - 9. Nov. (2012), ISBN: 978-3-9814076-1-7

Poster: K. W. Stöckelhuber, A. Das, R. Jurk, S. Rooj, K. Subramaniam, S. Wießner, G. Heinrich *"Exploitation of Nanofillers in preparation of Smart Rubbers"*

Poster: R. Jurk, A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Boldt, R. Stoczek, G. Heinrich, M. M. Möwes, C.W. Karl, M. Klüppel, *"Elastomercomposites based on Graphene"*,

CNPComp2013 6th International Conference on Carbon NanoParticle Based CompositesDresden, 22. – 25.September, 2013

Poster: R. Jurk, A. Das, R. Boldt, K. W. Stöckelhuber, D.Jehnichen, Dieter Fischer, G. Heinrich: „*Nano-scale morphological analysis of graphene-rubber composites by 3D Transmission Electron Microscopy*“