

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.



Abschlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt:  
**Energieeffiziente Elastomere – ENEFEL**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Förderkennzeichen: 03X3533C

Die Verantwortung für den Inhalt der Veröffentlichung liegt  
beim Autor

Laufzeit des Vorhabens: 01.04.2009 – 31.03.2012

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

Das gestellte Ziel, neuartige Füllstoffe und Additive zu entwickeln und auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften hin zu untersuchen sowie die Modellvorstellungen zu gefüllten polymeren Netzwerken weiterzuentwickeln, konnte in folgenden Punkten erreicht werden:

- Die neuartige Modifizierung von Ruß mit Elektronenstrahlen führt zu einer geringfügigen Erhöhung des mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) bestimmten Sauerstoffgehalts sowie des pH-Wertes. In den dynamisch-mechanischen Eigenschaften eines Ethylen-Propylen-Dien (EPDM)-Compounds bewirkt die Modifikation des Rußes mit Elektronenstrahlung jedoch eine Erhöhung der Energiedissipation ausgedrückt durch einen erhöhten Verlustfaktor  $\tan \delta$ .
- Mit einem erstmals auf rußgefüllte Elastomere angewendeten Verfahren, der *Reaktiven Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung* (EIRA), konnten geringfügig reduzierte dynamische Verlustmoduln bei unveränderten Speichermoduln erreicht werden.
- Durch dynamisch-mechanische Messungen an ungefüllten und rußgefüllten, vulkanisierten Proben konnte gezeigt werden, dass die spektralen Leistungsdichten der Fluktuationen im dynamischen Speichermodul beider Proben einen Abfall mit Steigung -2 aufweisen. Damit ist wahrscheinlich, dass entgegen der bisherigen Meinung Fluktuationen im Speichermodul bei langen Messzeiten nicht auf einem Jamming-Übergang beruhen. Dieses Wissen ermöglicht in Zukunft ein besseres Verständnis der Verstärkungswirkung von Füllstoffen in Elastomeren.
- Es konnte gezeigt werden, dass eine Vorbehandlung von Rußen mit temperaturstabilen ionischen Flüssigkeiten möglich ist. Hierfür wurden die Wechselwirkungen zwischen der Rußoberfläche und unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten untersucht. Ein Einsatz dieser vorbehandelten Ruße führt in Elastomermatrizes zu stark ausgeprägten Füllstoffnetzwerken, die wiederum eine Erhöhung der Leitfähigkeiten der gefüllten Gummis um mindestens eine Zehnerpotenz bewirken. Unvorteilhafterweise zeigen sich jedoch auch Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeiten mit dem Vernetzungssystem, die insbesondere bei EPDM-Mischungen zu reduzierten Vernetzungsdichten führen.

## II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

### 1. Grundlagen zur Elektronenbestrahlung

Bereits 1972 wurde am Institut für Polymerforschung Dresden eine universelle Bestrahlungsanlage aufgebaut. Diese wurde 1994-96 modernisiert [1]. Die hier dargestellten Experimente wurden mit dem Elektronenbeschleuniger ELV-2 (Budker Institute of Nuclear Physics BINP, Novosibirsk) durchgeführt. Dieser ist aufgebaut wie eine Braunsche Röhre:

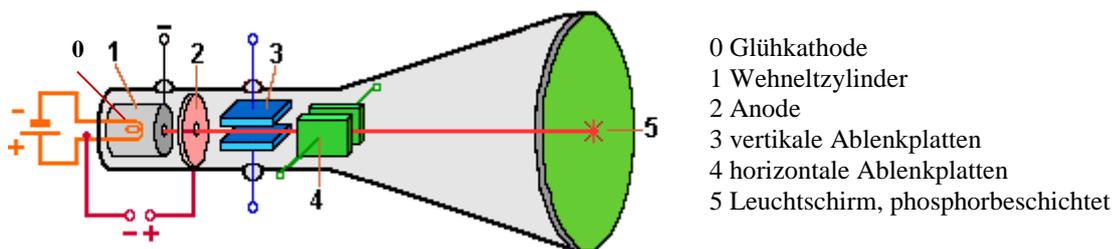


Abbildung 1: Braunsche Röhre [2].

Durch Anlegen einer Spannung an der Glühkathode wird diese so weit erhitzt, dass Elektronen austreten. Diese werden aufgrund ihrer negativen Ladung im elektrostatischen Feld unter Vakuum zur Anode hin beschleunigt. Der Wehneltzylinder dient der Bündelung des Elektronenstrahls und ist selbst negativ geladen. Statt eines Leuchtschirms besitzt der Elektronenbeschleuniger ein Elektronenaustrittsfenster (50 µm dicke Titan-Folie), durch das die Elektronen an die Arbeitsumgebung austreten. In Materie wechselwirken die energiereichen Elektronen mit den Atomen der Atmosphäre und der zu modifizierenden Polymere. Bei dieser Wechselwirkung übertragen sie schrittweise ihre Energie. Im Ergebnis der Energieübertragung bilden sich Ionen und angeregte Atome bzw. Moleküle, die in nachfolgenden Ladungs- und Energietransferreaktionen bevorzugt Radikale bilden. Diese Radikale sind der Ausgangspunkt verschiedener chemischer Reaktionen, die zur Modifizierung der Polymerstruktur und der Eigenschaften der Polymere genutzt werden.

Energereiche Elektronen bilden seit ca. 50 Jahren die Grundlage verschiedener industrieller Verfahren. Dabei wird der Rohstoff (z. B. Granulat, Pulver, Flüssigkeit) oder das Produkt (z. B. Kabel, Rohre, lackierte Formteile, CFK-Formteile) über ein entsprechendes Transportsystem der Behandlungszone zugeführt. Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens ist die Möglichkeit, den zeitlichen Energieeintrag über den Elektronenstrom und die Verweilzeit unter dem Elektroneneintrittsfenster sowie die Behandlungstiefe über die Elektronenenergie einstellen zu können. Um eine Überhitzung der Probe zu verhindern, erfolgt die Applikation

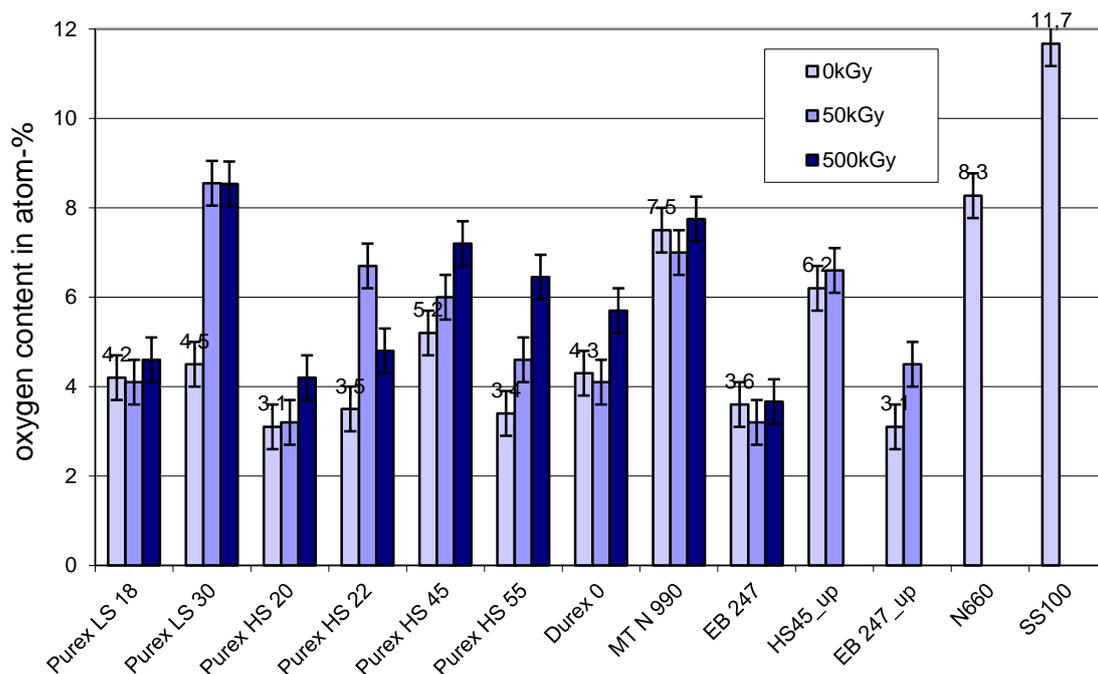
der Gesamtdosis in mehreren aufeinanderfolgenden Behandlungsschritten. Die bei der Bestrahlung zum Einsatz kommende Elektronenenergie ist vom Behandlungsziel (z. B. Randschicht- oder Volumenmodifizierung) abhängig. Dieses in der Industrie etablierte Verfahren der Polymermodifizierung mit energiereichen Elektronen wird hier als stationäre Bestrahlung bezeichnet.

Bei der Elektronen induzierten reaktiven Aufbereitung wird ein Polymer oder ein Polymer-Komposit in einem diskontinuierlich arbeitenden Innenmischer, d. h. während des Schmelzaufbereitungsprozesses, mit energiereichen Elektronen beaufschlagt. Dieser Prozess zielt auf eine partielle Vernetzung, eine Funktionalisierung oder eine Polymer-Polymer- bzw. Füllstoff-Polymer-Kopplung. Die Elektronenhandlung während des Schmelzemischprozesses erfordert eine entsprechende Fließfähigkeit des zu modifizierenden Polymers oder Polymer-Komposites. Eine vollständige Vernetzung ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Dies ist nur mit einer Bestrahlung unter stationären Bedingungen möglich.

## **2. Rußmodifikation mittels Elektronenbestrahlung**

In einem ersten Schritt wurde versucht, verschiedene Ruße mittels Elektronenbestrahlung (Dosis = 50 bzw. 500 kGy) derart zu modifizieren, dass eine Sauerstofffunktionalisierung der Rußoberfläche erreicht wird. In Gegenwart eines geeigneten Kopplungsadditives würde dies eine chemische Kopplung der dann vorhandenen funktionellen Gruppen (z.B. COOH, CO, COH) des Rußes mit der EPDM-Matrix und damit eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Elastomers erlauben.

Untersuchungen der unbestrahlten und der mit 50 bzw. 500 kGy bestrahlten Ruße mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) deuten darauf hin, dass der Sauerstoffgehalt durch die Bestrahlung der Carbon Black - Partikel leicht erhöht wird (siehe Abbildung 2). Der pH-Wert wird durch eine Bestrahlungsdosis von 50 kGy erhöht, nimmt bei weiterer Bestrahlung mit insgesamt 500 kGy aber deutlich ab (vgl. Tabelle 1). Auch dies weist auf eine vermehrte Bildung von OH- bzw. COOH- Gruppen hin. In den Raman-Spektren der unbestrahlten und bestrahlten Ruße lässt sich die Funktionalisierung jedoch nicht nachweisen.

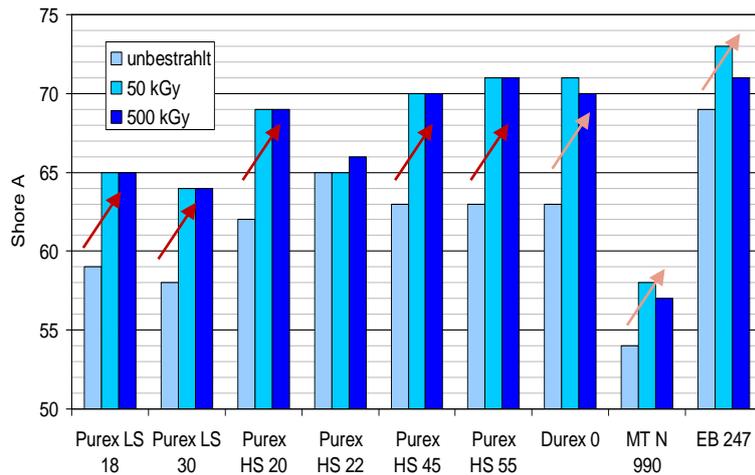


**Abbildung 2: Mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) bestimmter Sauerstoffgehalt von unbestrahlten sowie mit 50 bzw. 500 kGy bestrahlten Rußen.**

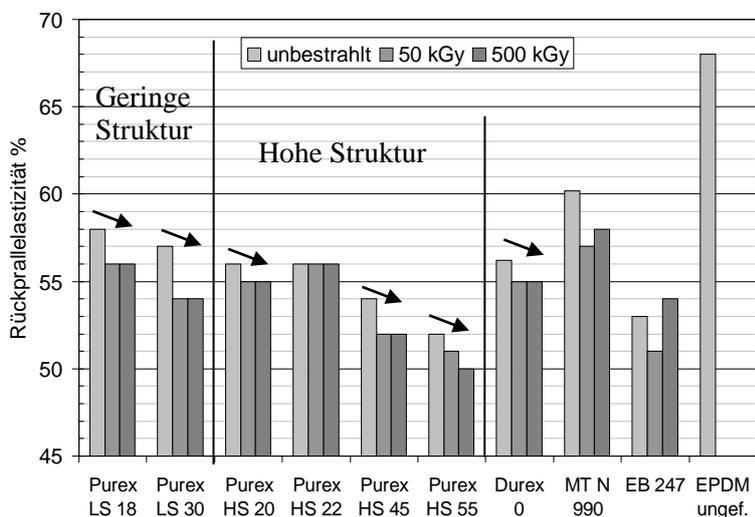
Rußtyp / pH-Wert	unbestrahlt	50 kGy	500 kGy	$\Delta$ 0–500 kGy
Purex LS 18	9,0	8,9	7,2	-1,8
Purex HS 20	7,4	7,4	6,8	-0,6
Purex HS 22	7,1	7,5	6,8	-0,3
Purex LS 30	7,4	7,9	7,0	-0,4
Purex HS 45	7,7	8,4	7,2	-0,5
Purex HS 45_up	8,8	8,5	----	----
Purex HS 55	7,5	8,0	7,1	-0,4
Durex 0	8,1	8,3	7,6	-0,5
MT N 990	10,0	10,1	9,7	-0,3
EB 247	8,2	7,9	7,5	-0,7
N 660_up	9,4	----	8,2	-1,2
SS 100_up	3,1	----	----	----

**Tabelle 1: PH-Wert verschiedener unbestrahlter und mit 50 bzw. 500 kGy bestrahlter Ruße.**

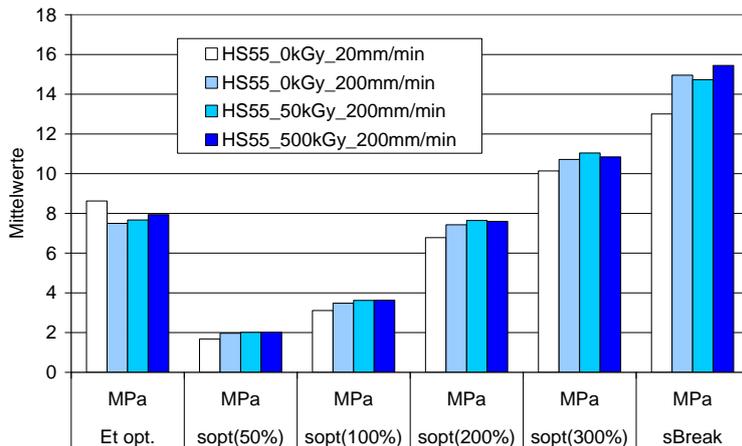
Um die Auswirkungen der Rußbestrahlung auf die mechanischen Eigenschaften eines Vulkanisats zu bestimmen, wurde ein schwefelvernetztes, mit 40 phr Ruß gefülltes EPDM ausgewählt. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Einsatz bestrahlter Ruße zu geringfügig erhöhten Härten und geringfügig reduzierten Rückprallelastizitäten führt (siehe Abbildung 3 und Abbildung 4). In den Spannungs-Dehnungs-Kennwerten (siehe Abbildung 5) zeigen sich jedoch nur sehr geringe Unterschiede.



**Abbildung 3: Härten von mit 40 phr Ruß gefüllten, schwefelvernetzten EPDM-Mischungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des Rußes.**



**Abbildung 4: Rückprallelastizitäten von mit 40 phr Ruß gefüllten, schwefelvernetzten EPDM-Mischungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des Rußes.**



**Abbildung 5: Spannungs-Dehnungs-Kennwerte von mit 40 phr Ruß gefüllten, schwefelvernetzten EPDM-Mischungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des Rußes.**

Bei der Untersuchung des amplitudenabhängigen dynamischen Speichermoduls bei einer Temperatur von 20 °C zeigt sich, dass der Speichermodul bei hohen Dehnungsamplituden unabhängig von einer vorherigen Bestrahlung der eingesetzten Ruße ist (vgl. Abbildung 6). Bei geringen Amplituden hingegen ist der Speichermodul der Proben mit bestrahltem Ruß deutlich höher als bei Proben mit identischen, aber unbestrahlten Rußen. Die Reduzierung des Speichermoduls mit zunehmender Dehnungsamplitude wird auch als Payne-Effekt bezeichnet [3] und ist bei den bestrahlten Rußen stärker ausgeprägt als bei den unbehandelten Rußen. Dies führt dazu, dass der Verlustfaktor, der ein Maß für die unerwünschte Umwandlung mechanischer in thermische Energie ist, bei den hochstrukturierten Rußen HS20 und HS45 höher ist, wenn diese vor der Verarbeitung bestrahlt wurden.

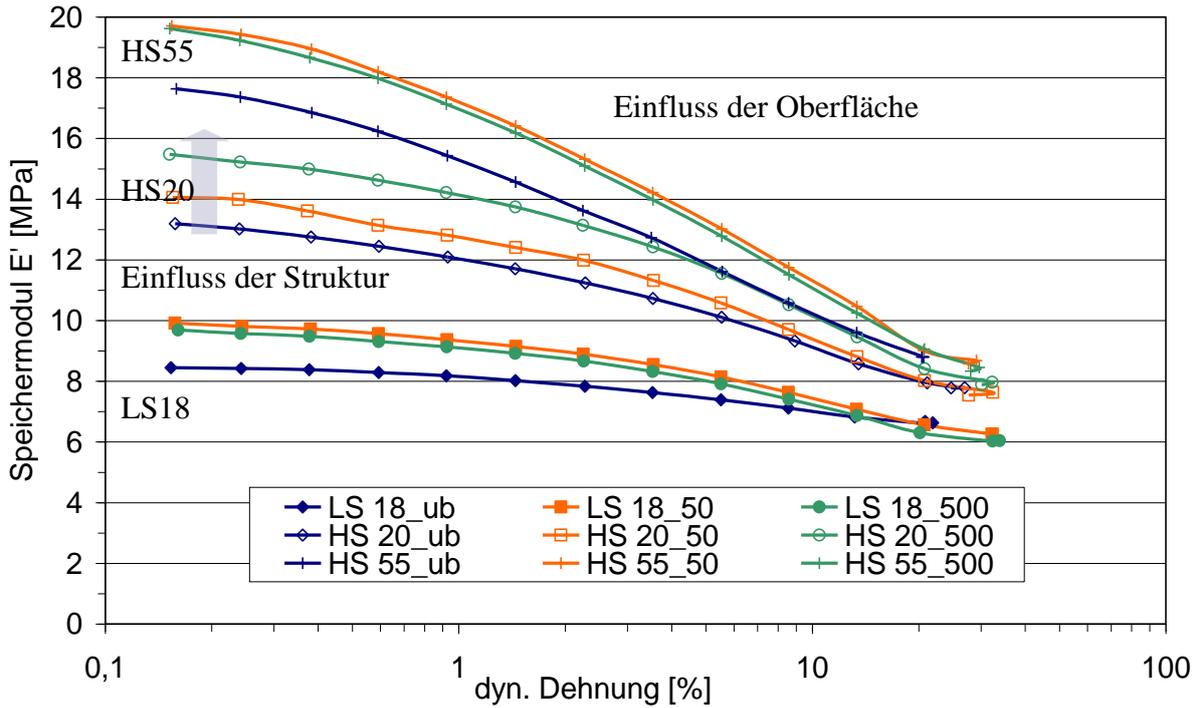


Abbildung 6: Amplitudenabhängige dynamische Speichermoduln von mit 40 phr Ruß gefüllten, schwefelvernetzten EPDM-Mischungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des Rußes.

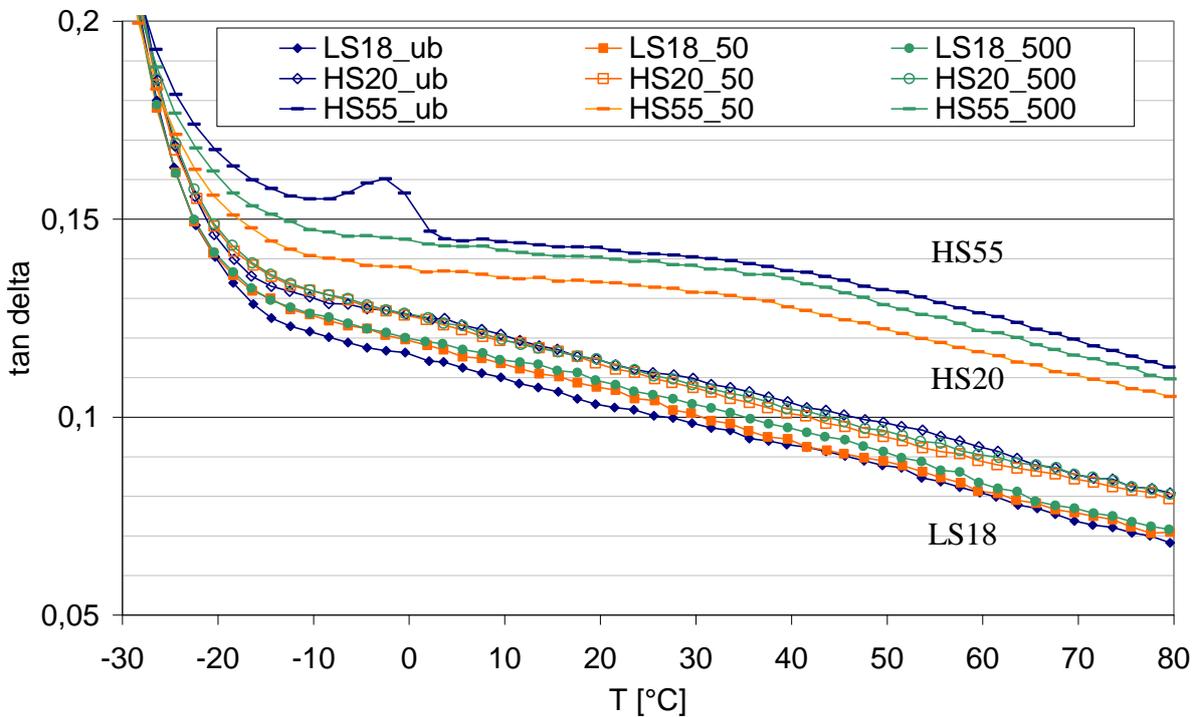


Abbildung 7: Temperaturabhängige dynamische Speichermoduln von mit 40 phr Ruß gefüllten, schwefelvernetzten EPDM-Mischungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis des Rußes.

### 3. Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung (EIRA)

Da sich die Versuche zur Rußmodifikation durch Elektronenbestrahlung negativ auf die Energieaufnahme der Gummimischung ausgewirkt haben und daher nicht zu energieeffizienten Mischungen führen, wurde im nächsten Schritt eine in-situ-Bestrahlung des Rußes während des Knetprozesses untersucht. Ziel war es dabei, den Ruß im EPDM zu funktionalisieren und ggf. über ein Kopplungsadditiv kovalent an die EPDM-Matrix anzubinden. Dieses Verfahren, die Elektronen induzierte reaktive Aufbereitung (EIRA), soll im Folgenden kurz vorgestellt werden (siehe auch Abbildung 8 und Abbildung 9):

Nach dem Einmischen der erforderlichen Materialien in einen Laborknetzer ohne Stempel wurde der Knetzer für eine definierte Zeit unter den Elektronenbeschleuniger gefahren. Dabei drehten sich die Rotoren – vom Typ Cam Type Rollers – mit einem Friktionsverhältnis von 1,5. Ziel war es, eine hohe Dehnströmung und somit eine gute Dispersion zu erreichen und die Scherströmung so gering wie möglich zu halten, um die Temperaturerhöhung zu begrenzen.

Eine Modifizierung der Rußpartikel mit energiereichen Elektronen im Wirbelbett wurde aus Arbeitsschutzgründen nicht verfolgt. Es müssten weitere Anlagen installiert werden, um Staubexplosionen zu verhindern. Als Zündquelle würden bereits die aufgrund der Bestrahlung vorhandenen elektrostatischen Felder ausreichen.

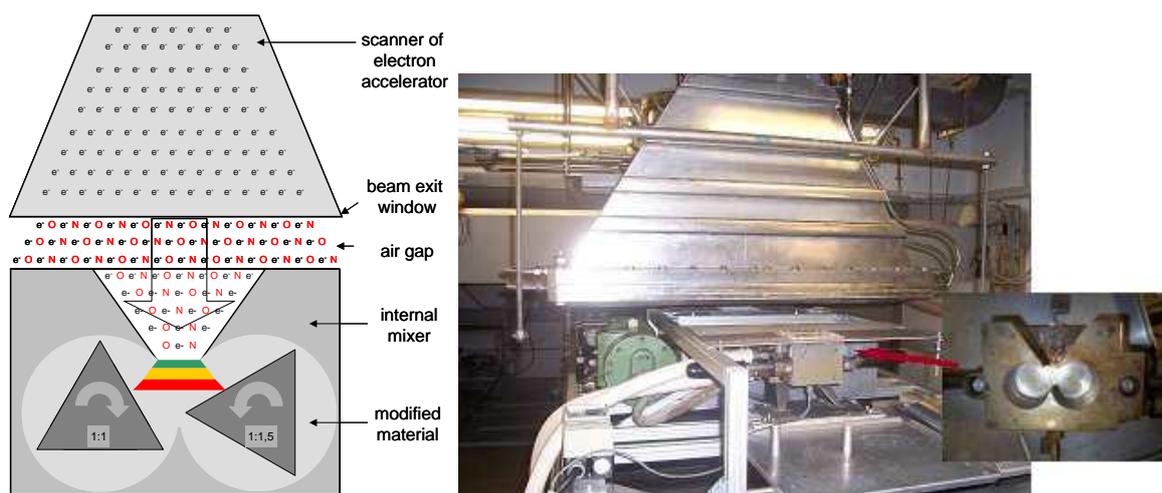


Abbildung 8: Versuchsanordnung zur Modifizierung eines Compounds mit energiereichen Elektronen unter instationären Bedingungen (links: Prinzip, rechts: realer Aufbau).

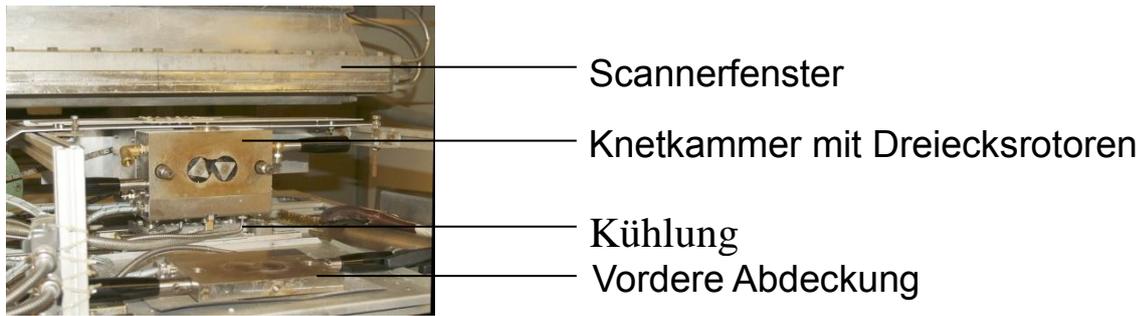


Abbildung 9: Vergrößerte Aufnahme der Knetkammer.

### 3.1 Voruntersuchungen

In einem ersten Schritt wurden die Auswirkungen der Bestrahlung auf die EPDM-Matrix untersucht. Im Ursprungszustand zeigt das IR-Spektrum des verwendeten EPDMs zwei Peaks, die auf Carbonylgruppen hindeuten (Abbildung 10), welche jedoch in der Strukturformel von EPDM nicht enthalten und auf die Aufbereitung an Luft zurückzuführen sind. Die C=C-Doppelbindung ist aufgrund des geringen Anteils der Dienkomponente kaum zu erkennen.

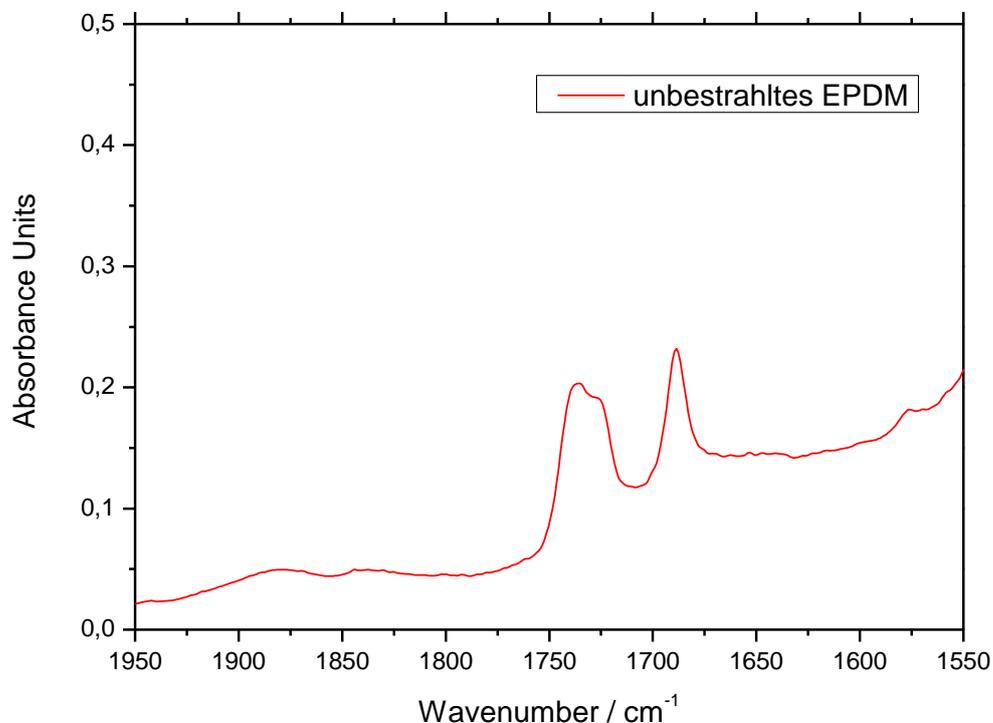


Abbildung 10: IR-Spektrum für unbestrahltes EPDM (Ausgangsmaterial bei 100 °C zwischen zwei Teflonplatten zu Folie gepresst).

Abbildung 11 zeigt die IR-Spektren von schmelzegemischtem EPDM, das nach der Behandlung im Knetter zu Folien gepresst wurde. Das EPDM wurde hierbei an Luft bei drei verschiedenen Drehzahlen aufbereitet - 40, 60 und 120 U/Min -, um den Einfluss der Rotordrehzahl auf die Erzeugung sauerstoffhaltiger Gruppen zu untersuchen. Dabei ergab sich durch Reibung (bei einer Vorwahltemperatur von 145 °C) eine mittlere Temperatur von 155,3 °C (bei 40 U/Min), 162 °C (für 60 U/Min) und 177,3 °C (bei 120 U/Min) bei jeweils gleicher Mischzeit von 14 Minuten. Anhand dieser drei Spektren ist ersichtlich, dass die Rotorgeschwindigkeit die Bildung von C=O Gruppen nicht beeinflusst.

Durch die Aufbereitungszeit und -temperatur wird die Bildung von C=O Gruppen jedoch beeinflusst (blauer und grüner Graph in Abbildung 11). Mit steigender Mischzeit werden mehr Carbonylgruppen gebildet. Auch eine geringere Temperatur (durch Kühlung) führt bei längerer Mischzeit zu mehr Carbonylgruppen.

Die zweite Bande der Carbonylgruppe bei ca.  $1690\text{ cm}^{-1}$  ist aufgrund einer Konjugation der C=O-Gruppe mit  $\alpha,\beta$ -Olefinbindung durch mesomeren Effekt ( $1705\text{-}1685\text{ cm}^{-1}$ ) verschoben [4].

Eine Änderung des Gehalts der C=C Doppelbindung ist auf Grund der geringen Intensität nicht erkennbar.

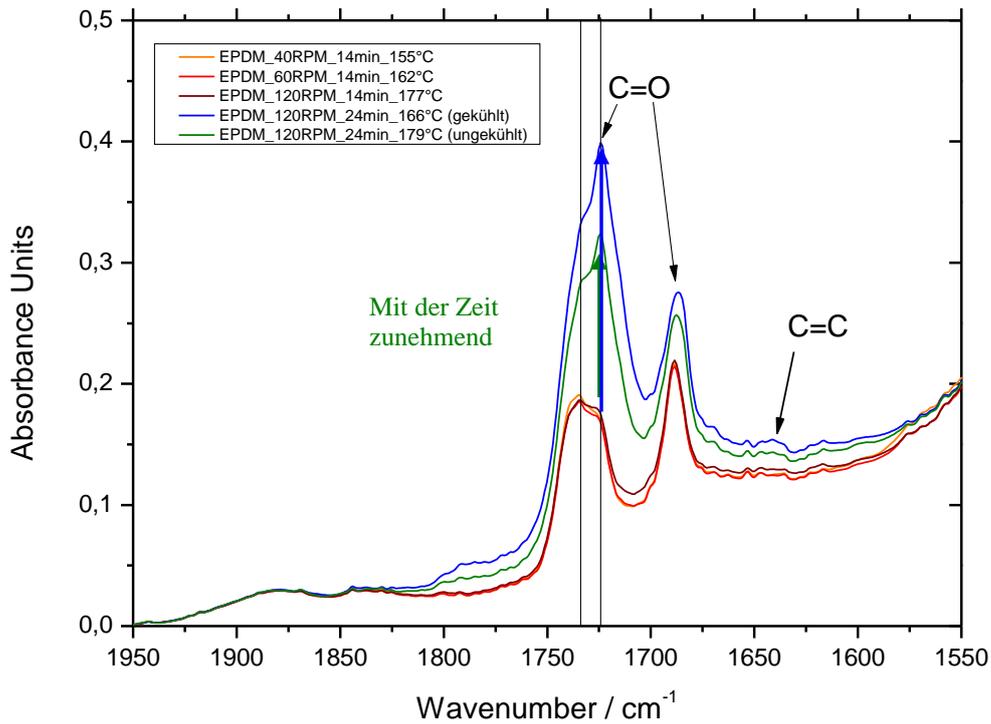


Abbildung 11: IR-Transmissionsspektrum (Folie) von reinem EPDM bei verschiedenen Drehzahlen im Innenmischer gemischt ohne Applikation einer Dosis.

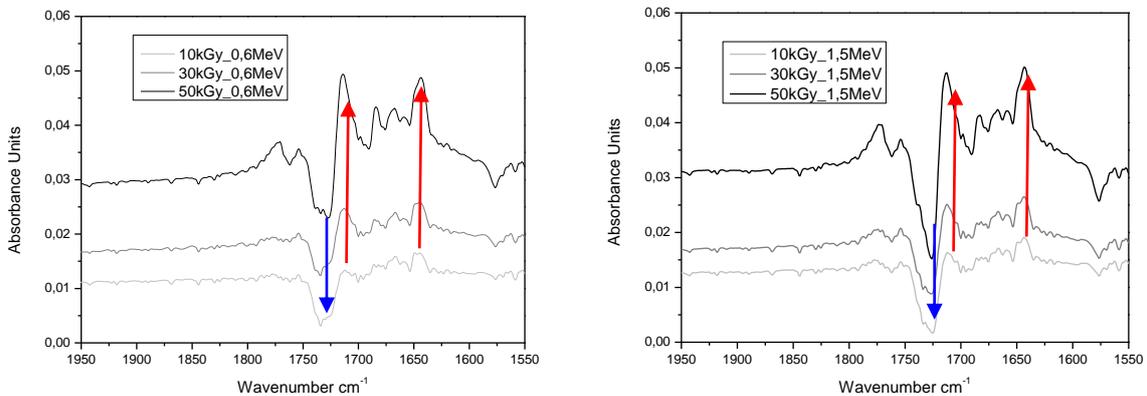


Abbildung 12: IR-Differenzspektren von stationär bestrahlter EPDM-Folie mit 0,6 MeV (links) und 1,5 MeV (rechts) bei verschiedenen Dosen (Abzug des IR-Spektrums für unbestrahltes EPDM), jeweils gleiche Pfeillänge.

Aus Abbildung 12 ist ersichtlich, dass bei stationärer Bestrahlung mit zunehmender Dosis mehr Carbonylgruppen und Doppelbindungen entstehen, was auf eine Funktionalisierung aber auch auf einen Polymerabbau hindeutet. Wie auch Banik et al. (1999) [5] beschreiben, nimmt die Konzentration der Carbonylgruppen mit steigender absorbierte Dosis aufgrund einer

Oxidation an Luft zu. Die Elektronenenergie hat bei gleichem Dosis- und unterschiedlichem Ladungseintrag keinen Einfluss auf die Bildung beider Gruppen. Aussagen zum Einfluss der Elektronenenergie auf die Bildung der funktionellen Gruppen bei gleichem Dosis- und unterschiedlichem Ladungseintrag erfordern weitere Untersuchungen bei einer konstanten Temperatur während der Bestrahlung.

## **2.2 Vergleich zwischen EIRA und rein stationärer Vernetzung**

In Abbildung 13 sind zum besseren Vergleich die IR Spektren von stationär (vergleiche auch Abbildung 12) und instationär mittels EIRA bestrahlten EPDM-Proben in einem Diagramm dargestellt. Das Diagramm zeigt vier stationär bestrahlte Proben.

Es ist ersichtlich, dass sowohl Carbonylgruppen als auch Doppelbindungen durch die Bestrahlung entstehen. Weiterhin nimmt die Intensität der O-H-Valenzschwingung (bei  $3650\text{ cm}^{-1}$ ) mit steigender Dosis und Elektronenenergie ab, was auf weniger freie OH-Gruppen durch instationäre Bestrahlung verglichen mit stationär bestrahlten Proben hinweist. Unter freien OH-Gruppen versteht man OH-Gruppen, die nicht mit anderen OH-Gruppen wechselwirken (wie z.B. bei vielen Säuregruppen). Assoziierte OH-Gruppen mit einer breiten Bande im Bereich von  $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  sind nicht vorhanden.

Auffallend ist der im Vergleich zur stationären Bestrahlung starke Anstieg der Carbonylbande durch die instationäre Bestrahlung, der mit einer Funktionalisierung einhergeht und auch bei der Funktionalisierung von PE und PP beobachtet wurde [6,7].

Der Anstieg der Absorption durch C=C Doppelbindungen bei ca.  $1650\text{ cm}^{-1}$  ist auf einen Polymerabbau zurückzuführen. Dieser liegt für die stationäre Bestrahlung und die instationäre Bestrahlung in der gleichen Größenordnung.

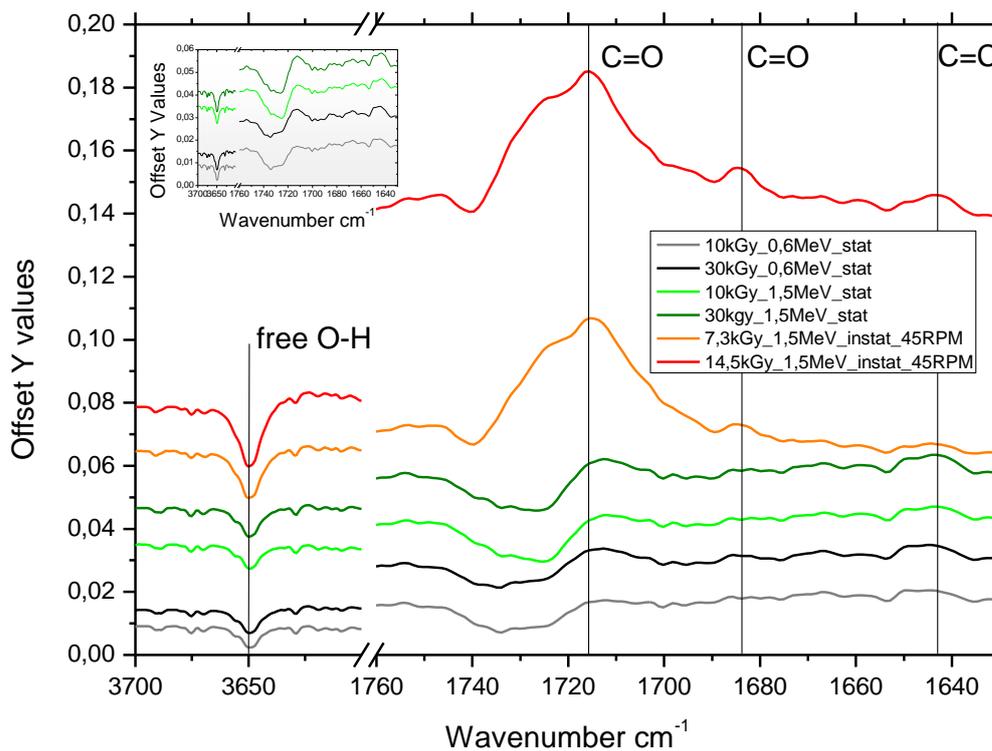
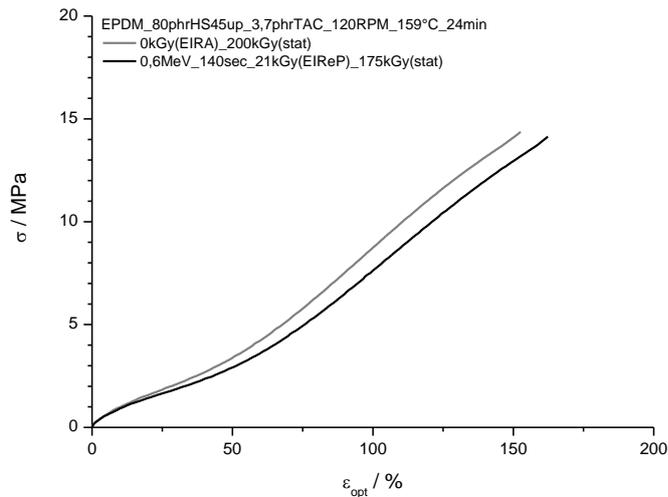


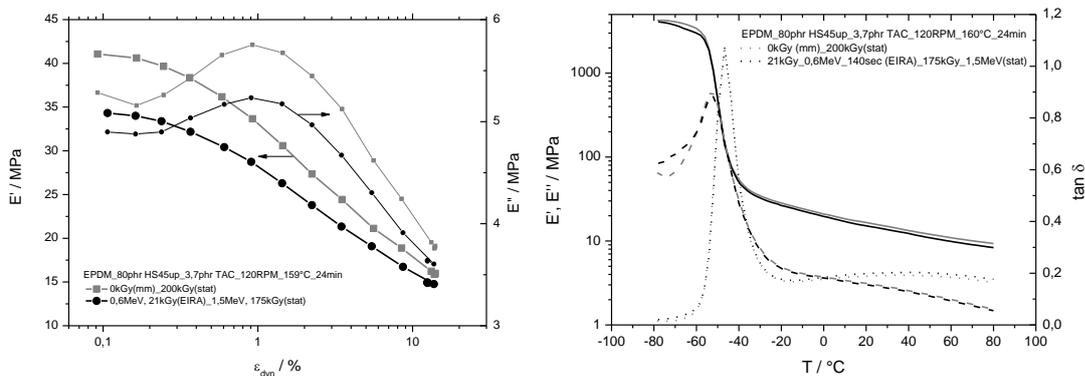
Abbildung 13: IR-Differenzspektren von stationär bestrahlten EPDM-Folien und instationär bestrahltem EPDM (Abzug des IR-Spektrums für unbestrahltes EPDM).

Im Anschluss an die Vorarbeiten wurden zwei verschiedene Ruße in einer EPDM-Matrix mittels EIRA behandelt. Hierfür wurden die Ruße HS45 bzw. der oxidierte Ruß SS4A in einem Laborknetter gemischt und anschließend auf einer Walze homogenisiert. Diese Mischung wurde im EIRA-Knetter mit einem Kopplungsadditiv (Triallyl cyanurat (TAC) bzw. Dipropylen glycol diacrylat (DPGDA) beim HS45 und Geniosil GF58 beim SS4A) versetzt und danach während des Mischens mit 25 kGy bestrahlt. Das so hergestellte Compound wurde zu Platten gepresst und mittels Elektronenbestrahlung endvernetzt.

Die folgenden Diagramme zeigen die Eigenschaftsänderungen durch Nutzung der EIRA Technologie für das EPDM-Compound mit dem Hochstrukturruß HS45 und TAC als Kopplungsadditiv.



**Abbildung 14: Spannungs-Dehnungs-Messungen von mittels Elektronenstrahlung vernetzten HS45-EPDM-Compounds mit und ohne vorangestellten EIRA-Prozess.**



**Abbildung 15: Amplitudenabhängige (links) und temperaturabhängige Bestimmung des Speicher- und Verlustmoduls sowie des Verlustfaktors von mittels Elektronenstrahlung vernetzten HS45-EPDM-Compounds mit und ohne vorangestellten EIRA-Prozess.**

Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 13) zeigt, dass die mit EIRA behandelten Proben eine leicht erhöhte Bruchspannung aufweisen, entsprechend jedoch die Moduln mit Nutzung der EIRA-Technologie geringer sind.

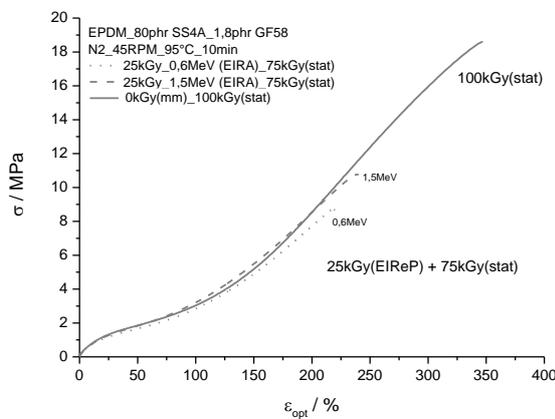
Die Messungen des amplitudenabhängigen Speichermoduls (Abbildung 14 links) zeigen, dass der Payne-Effekt nach Einsatz der EIRA Technologie geringer ausgeprägt ist.

In den temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Eigenschaften (Abbildung 14 rechts) zeigt sich kein Einfluss durch Einsatz der neuen Behandlungsmethode mit EIRA von ausschließlich stationär behandelten Proben.

Die folgenden Abbildungen zeigen die mechanischen Eigenschaften des mit SS4A und dem Kopplungsadditiv GF58 vermischten Compounds bei Nutzung der EIRA-Technologie im Vergleich zur ausschließlich stationären Endvernetzung mittels Elektronenbestrahlung. Die

Strahlendosis im EIRA-Prozess betrug dabei 25 kGy und die stationäre Strahlendosis für die Endvernetzung betrug 75 kGy bzw. 100 kGy für die ausschließlich stationär vernetzten Proben. Weiterhin wurde die Elektronenenergie für die EIRA-Behandlung zwischen 0,6 MeV und 1,5 MeV variiert.

Durch Nutzung der EIRA-Technologie reduzieren sich die Zugfestigkeit und die Reißdehnung der untersuchten Proben deutlich (vgl. Abbildung 16). Die Spannungswerte bei 100 bzw. 200% Dehnung sind jedoch mit oder ohne Nutzung der EIRA Technologie ähnlich. Die unterschiedlichen Elektronenenergien führen nur zu äußerst geringen Unterschieden.



**Abbildung 16: Spannungs-Dehnungs-Messungen von mittels Elektronenstrahlung vernetzten SS4A-EPDM-Compounds mit und ohne vorangestellten EIRA-Prozess.**

Aus den Messungen des amplitudenabhängigen Speichermoduls (siehe Abbildung 17 links) geht hervor, dass Proben, die mit EIRA-Behandlung hergestellt wurden, einen geringeren Payne-Effekt aufweisen als Proben, die ausschließlich stationär vernetzt wurden. Der Einfluss der Elektronenenergie liegt im Bereich des Fehlers.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Eigenschaften zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den unbehandelten und den mit EIRA behandelten Proben. Auch die Variation der Elektronenenergien von 0,6 MeV zu 1,5 MeV führt zu keinen messbaren Veränderungen. Damit kann festgestellt werden, dass die EIRA die dynamisch-mechanischen Eigenschaften nicht verbessern kann.

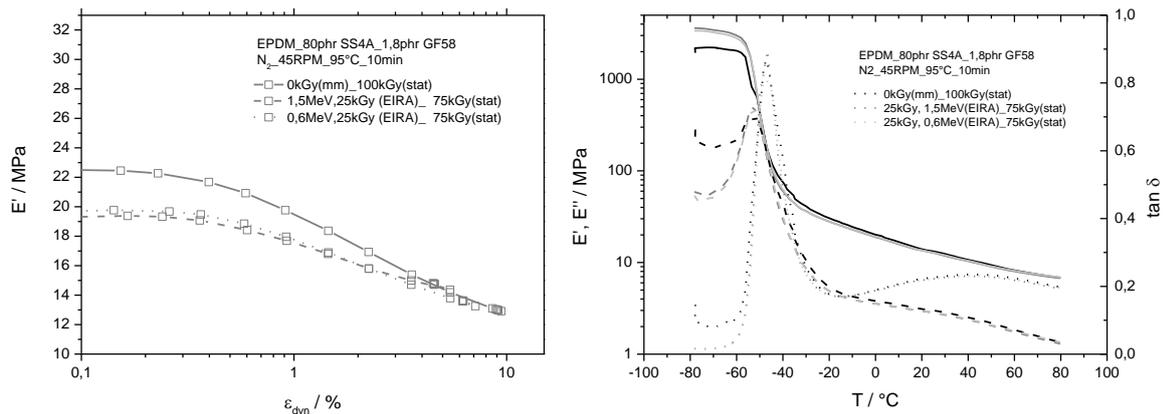
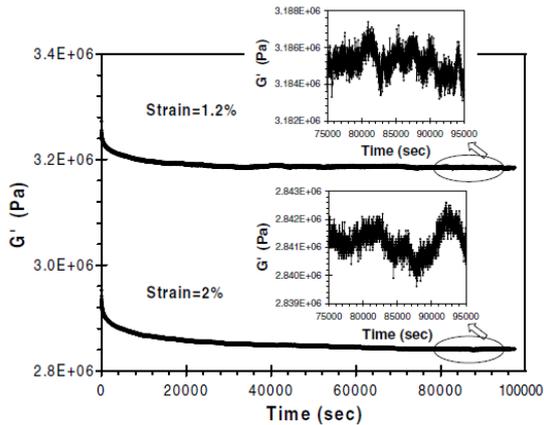


Abbildung 17: Amplitudenabhängige (links) und temperaturabhängige Bestimmung des Speicher- und Verlustmoduls sowie des Verlustfaktors von mittels Elektronenstrahlung vernetzten SS4A-EPDM-Compounds mit und ohne vorangestellten EIRA-Prozess.

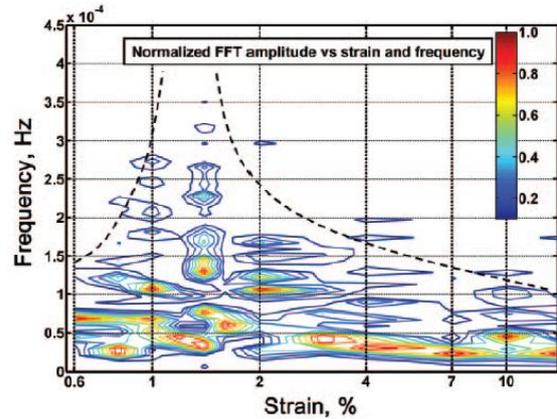
#### 4. Untersuchungen zum Jamming-Übergang

Um die Hintergründe der Verstärkungswirkung von Füllstoffen in Elastomeren besser verstehen zu können, wurden Untersuchungen zum sogenannten Jamming-Übergang durchgeführt. Der Jamming-Übergang [8-11] ist kein Gleichgewichtsübergang. Er wird durch das spontane Einfrieren (Arrest) der Partikeldynamik charakterisiert. In Analogie zum Verkehrsstau (engl. traffic jam) wird der Zustand als Jammed-Zustand bezeichnet und die Systeme heißen Jammed-Systeme. Durch Anlegen einer Scherspannung kann das Jammed-System wieder verflüssigt werden, wenn dabei eine kritische mechanische Energie in das System übertragen wird. Es wurde gezeigt, dass diese Energie für ganz unterschiedliche Systeme (Silica-Öl-Mischungen, Dispersionen von Polystyrolpartikeln, rußgefüllte Elastomere) unabhängig vom Füllstoffanteil ist und folglich der Jamming-Übergang als ein isoenergetischer Übergang betrachtet werden kann [10]. In der Literatur wird intensiv diskutiert, ob es sich dabei um ein kritisches Phänomen bzw. um eine neue Art von Phasenübergang handelt, da keine statische langreichweitige Ordnung vorliegt [12].

Bei dynamisch-mechanischen Messungen an rußgefüllten, vulkanisierten Polybutadien-Proben fanden Wang und Rackaitis [13] Fluktuationen im Speichermodul bei langen Messzeiten (siehe Abbildung 18). Je mehr sich die Deformationsamplitude der Oszillation dem kritischen Wert annähert, desto größer werden die Fluktuationen. Bei weiterer Erhöhung der Verformungsamplitude nehmen die Fluktuationen wieder ab (Abbildung 19).



**Abbildung 18:** Zeitabhängige Entwicklung des Speichermoduls  $G'$  bei konstanter Deformationsamplitude. Die Ausschnitte zeigen die Fluktuationen des Moduls nahe dem Gleichgewichtszustand [13].



**Abbildung 19:** Die normierte FFT-Amplitude wird in Abhängigkeit der Deformationsamplitude  $\gamma$  und der Frequenz  $f$  dargestellt. Bei  $\gamma_c \approx 1.6\%$  findet eine kritische Aufweitung statt [13].

Eine Auswertung mittels Fouriertransformation ergab, dass die Spektrale Leistungsdichte der Fluktuationen im dynamischen Speichermodul mit einem Exponenten  $-2$  abfällt (siehe Abbildung 20). Dies wird laut den Autoren als typisch für Jamming angesehen.

Bei ähnlichen im Rahmen des ENEFEL-Projekts durchgeführten Langzeitmessungen (ARES Rheometer,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $f=0,5\text{Hz}$ , zylindrische Proben ( $d=8\text{mm}$ ,  $h=12\text{mm}$ )) an ungefüllten und mit 40 phr Durex 0 gefüllten EPDM-Proben konnte gezeigt werden, dass sich die spektralen Leistungsdichten der Fluktuationen der Moduln gefüllter und ungefüllter Proben nicht signifikant unterscheiden (Abbildung 21). Dabei ist es nebensächlich, ob große (12%) oder geringe (1.6%) Dehnungsamplituden aufgebracht werden. Es ist daher unwahrscheinlich, dass der Exponent  $-2$  in diesem Fall einen Jamming-Übergang markiert. Weitere Arbeiten in diese Richtung wurden daher nicht durchgeführt.

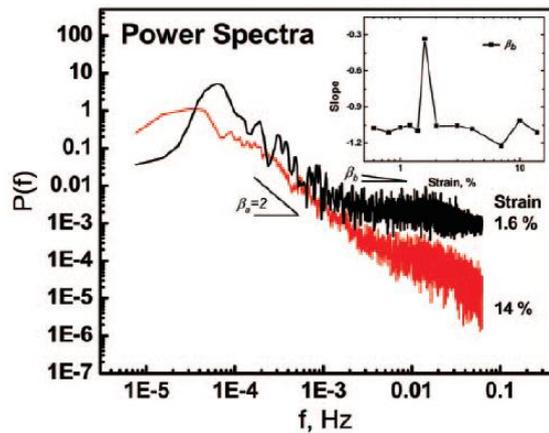


Abbildung 20: Spektrale Leistungsdichte als Funktion der Frequenz  $f$  und der Deformationsamplitude  $\gamma$ . Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden nur zwei Kurven dargestellt. Der Einschub zeigt die Steigung bei hohen Frequenzbändern ( $f > 10^{-3}$  Hz) als Funktion von  $\gamma$ . Die Fehlerbalken der Steigungen sind kleiner als 0.17 [13].

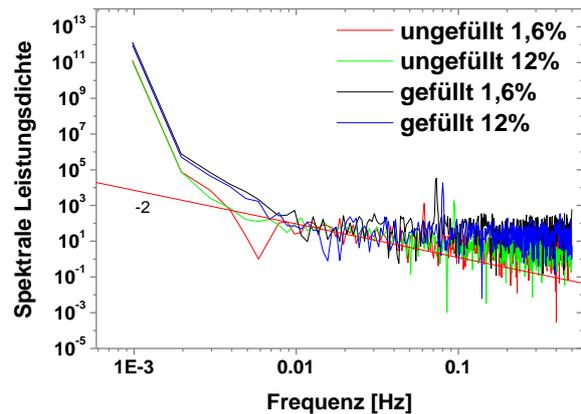


Abbildung 21: Spektrale Leistungsdichte der Fluktuationen des dynamischen Speichermoduls als Funktion der Frequenz der Fluktuationen für ungefüllte und mit 40 phr Durex 0 gefüllte EPDM-Proben bei niedrigen (1.6%) und hohen (12%) Deformationsamplituden.

## 5. Ionische Flüssigkeiten

### 5.1 Untersuchungen zu den Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten und Rußen

Als ein weiterer Schwerpunkt des Projektes wurden die Auswirkungen von ionischen Flüssigkeiten auf die mechanischen Eigenschaften rußgefüllter Elastomere untersucht. Bei ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um organische Salze, die eine Schmelztemperatur kleiner  $100^{\circ}\text{C}$  aufweisen. Sie zeichnen sich durch einen niedrigen Gasdruck sowie eine hohe thermische und elektrische Stabilität aus [14]. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass zwischen ionischen Flüssigkeiten und Carbon Nanotubes (CNTs)  $\pi$ - $\pi$ - bzw. Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen auftreten, die dazu führen, dass sich so genannte Bucky-Gele ausbilden [15,16]. Diese Bucky-Gele bewirken eine bessere Dispergierbarkeit der Nanotubes in verschiedenen Polymermatrizes und verbessern auf diese Weise sowohl die mechanischen Eigenschaften als auch die Leitfähigkeit der gefüllten Polymere [15,17]. Bei CNT-gefülltem EPDM konnte durch eine Modifizierung der Nanotubes vor dem Mischprozess mit der ionischen Flüssigkeit 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chlorid (AMIMCl) zum Beispiel eine

gesteigerte Reißfestigkeit, eine erhöhte Reißdehnung sowie eine Erhöhung des Modul 100 (Spannung bei 100% Dehnung) erreicht werden [17].

Da für die mechanischen Eigenschaften rußgefüllter Elastomere ebenso wie für CNT-gefüllte Kunststoffe die Dispergierung eine bedeutende Rolle für die mechanischen Eigenschaften spielt und da die Rußoberfläche ebenso wie die Oberfläche von CNTs graphitische Strukturen aufweist [18], die eine Wechselwirkung mit ionischen Flüssigkeiten wahrscheinlich machen, besteht die Vermutung, dass eine dem Mischprozess vorausgehende Modifizierung der Ruße mit ionischen Flüssigkeiten ebenfalls dazu beitragen kann, die mechanischen Eigenschaften von rußgefüllten Elastomeren zu verbessern. Zur Bestätigung dieser Theorie wurden zunächst Untersuchungen zu den Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Rußen und den ionischen Flüssigkeiten 1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium Chlorid (AMIMCl, Abbildung 22) und 1-Methyl-3-Oktyl-Imidazolium Chlorid (MOIMCl, Abbildung 23) durchgeführt.

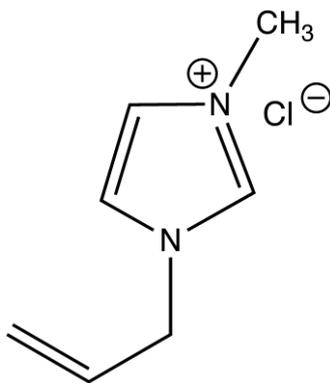


Abbildung 22: Strukturformel von 1-Allyl-3-Methyl-Imidazolium Chlorid (AMIMCl).

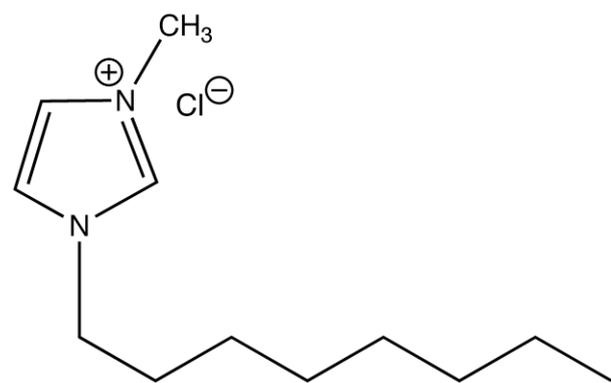


Abbildung 23: Strukturformel von 1-Methyl-3-Octyl-Imidazolium Chlorid (MOIMCl).

An einer Mischung von AMIMCl und dem Ruß N550 (Gewichtsverhältnis 9:1) konnte exemplarisch gezeigt werden, dass Ruße ebenso wie CNTs in der Lage sind zusammen mit ionischen Flüssigkeiten durch physikalische Vernetzung Gele auszubilden. Der in Abbildung 24 dargestellte Speicher- und Verlustmodul des reinen AMIMCl zeigt eine exponentielle Abhängigkeit von der Winkelfrequenz  $\omega$  ( $G' \sim \omega^n$ ,  $G'' \sim \omega^m$  mit  $n \approx 1,9$  und  $m \approx 1$ ), wobei der Speichermodul  $G'$  bei Frequenzen unterhalb von 15 rad/s kleiner als der Verlustmodul  $G''$  ist, was typisch für viskose Flüssigkeiten ist. Im Gegensatz dazu zeigen die Moduln der rußgefüllte Probe nahezu keine Abhängigkeit von der Winkelfrequenz ( $n, m \approx 0,05$ ) und der Speichermodul ist im gesamten Frequenzbereich größer als der Verlustmodul. Dieses Verhalten ist typisch für elastische Gele [19].

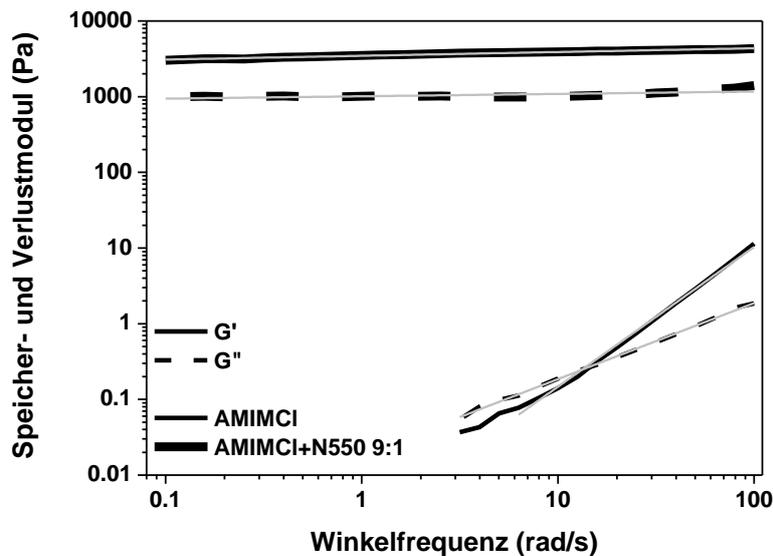


Abbildung 24: Speicher- und Verlustmodul von reinem AMIMCl und von einer Mischung von AMIMCl mit N550 (Gewichtsanteil 9:1) in Abhängigkeit von der Winkelfrequenz.

Ein weiterer Beweis für Wechselwirkungen zwischen den hier untersuchten ionischen Flüssigkeiten AMIMCl und MOIMCl findet sich in Messungen der Glasübergangstemperatur der reinen ionischen Flüssigkeiten sowie von Mischungen der ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Rußen im Gewichtsverhältnis von 1:1 mittels Differentialrasterkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry, DSC) (siehe Abbildung 25). Durch die Anwesenheit der Ruße wird die Glasübergangstemperatur zu höheren Temperaturen verschoben (siehe Tabelle 2). Dies zeigt, dass die Beweglichkeit der ionischen Flüssigkeit durch anziehende Wechselwirkungen mit der Rußoberfläche reduziert wird. Auffällig ist vor allem, dass die Glasübergangstemperatur des AMIMCl durch die Anwesenheit des graphitierten Rußes im Vergleich zur ungraphitierten Variante zu nochmals höheren Temperaturen verschoben wird. Dies ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass die graphitischen Strukturen der Rußoberfläche entweder mit den Kationen (Kationen- $\pi$ -) oder den  $\pi$ -Elektronen ( $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen) der ionischen Flüssigkeiten wechselwirken. Die unterschiedlichen Glasübergangstemperaturen von N121, N339 und N550 lassen sich über die jeweilige Struktur des Rußes (siehe Tabelle 3) und damit die Zugänglichkeit der Rußoberfläche für die ionische Flüssigkeit erklären. Bei MOIMCl ist der Unterschied zwischen den unbehandelten Rußen und dem graphitierten Ruß nicht zu finden, es zeigt sich jedoch auch hier eine Verschiebung der Glasübergangstemperatur der ionischen Flüssigkeit zu höheren Temperaturen in Anwesenheit von Rußen.

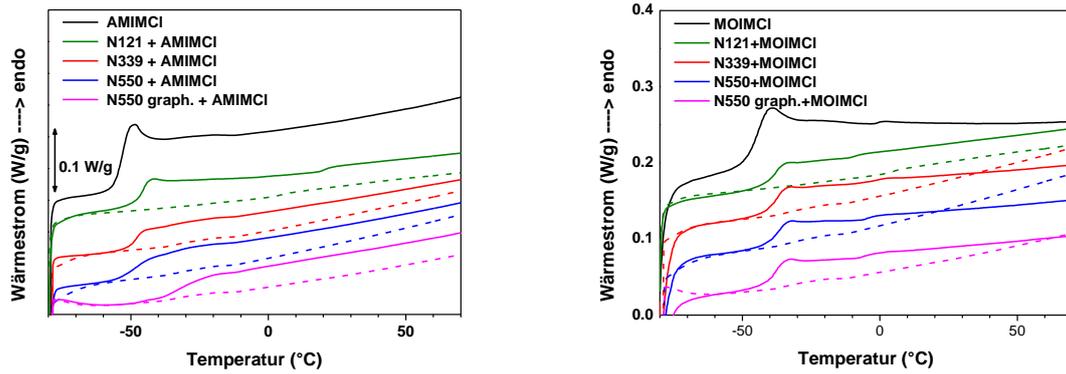


Abbildung 25: DSC-Kurven von Mischungen aus verschiedenen Rußen mit den ionischen Flüssigkeiten AMIMCl (links) und MOIMCl (rechts) im Gewichtsverhältnis 1:1 (durchgezogene Linien) sowie der unbehandelten Ruße (gestrichelte Linien).

Probe	T <sub>g</sub> [°C]	
	AMIMCl	MOIMCl
Ionische Flüssigkeit (IL)	-54	-44
N121 + IL	-45	-37
N339 + IL	-49	-37
N550 + IL	-49	-37
N550 graphitiert + IL	-31	-37

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen von AMIMCl, MOIMCl sowie von Mischungen der ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Rußen.

	N121	N339	N550
STSA [m <sup>2</sup> /g]	114	88	39
OAN [ml/100g]	132	120	121

Tabelle 3: Spezifische Oberfläche (STSA = Statistical Thickness Surface Area) und Struktur (OAN = Oil Adsorption Number) verschiedener Ruße.

In den Raman-Spektren von reinem AMIMCl (siehe Abbildung 26) und den Spektren von mit AMIMCl im Gewichtsverhältnis von 1:1 behandelten Rußen (siehe Abbildung 27) finden sich signifikante Unterschiede: Beim reinen AMIMCl ist die chemische Struktur der ionischen Flüssigkeit klar erkennbar. Der Peak bei 1022 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für die C-C-Ringschwingung, der Peak bei 1413 cm<sup>-1</sup> für die C-H-Deformationsschwingung und der Peak bei 1645 cm<sup>-1</sup> für die C=C-Doppelbindung der Allyl-Gruppe [20-22]. Dagegen sind bei den behandelten Rußen nur zwei Peaks mit bloßem Auge erkennbar, die das Spektrum des AMIMCl überlagern. Diese beiden Peaks, die G-Bande bei etwa 1582 cm<sup>-1</sup> und die D-Bande bei etwa 1345 cm<sup>-1</sup>, sind charakteristisch für die C-C-Schwingungen delokalisierten  $\pi$ -Elektronen wie sie z.B. in den graphitischen Strukturen an der Rußoberfläche auftreten (G-Bande) bzw. für Defekte in diesen graphitischen Strukturen wie z.B. Kanten, Einfachbindungen usw. (D-Bande) [23]. MOIMCl konnte aufgrund einer starken Fluoreszenz

der ionischen Flüssigkeit nicht untersucht werden, es ist aber anzunehmen, dass sich ähnliche Ergebnisse zeigen würden.

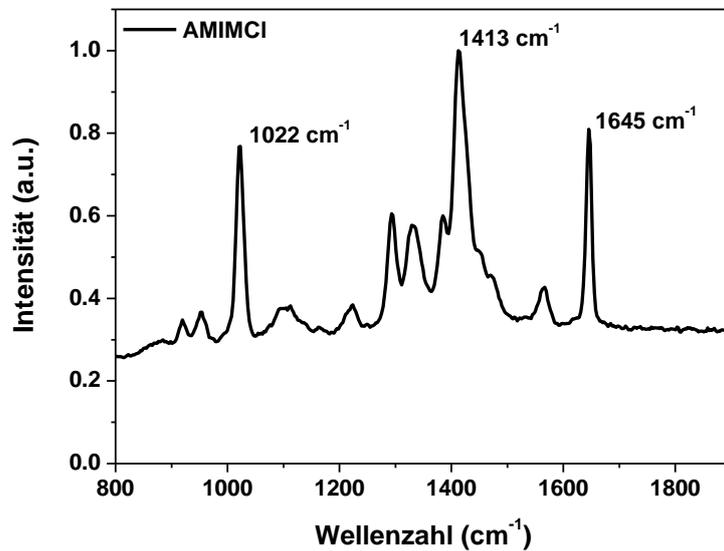


Abbildung 26: Raman-Spektrum der ionischen Flüssigkeit AMIMCl. Durch die Peaks ist die chemische Struktur zu erkennen ( $1022\text{ cm}^{-1}$  = C-C Ringschwingung,  $1413\text{ cm}^{-1}$  = C-H Deformationsschwingung,  $1645\text{ cm}^{-1}$  = C=C Doppelbindung der Allyl-Gruppe [20-22]).

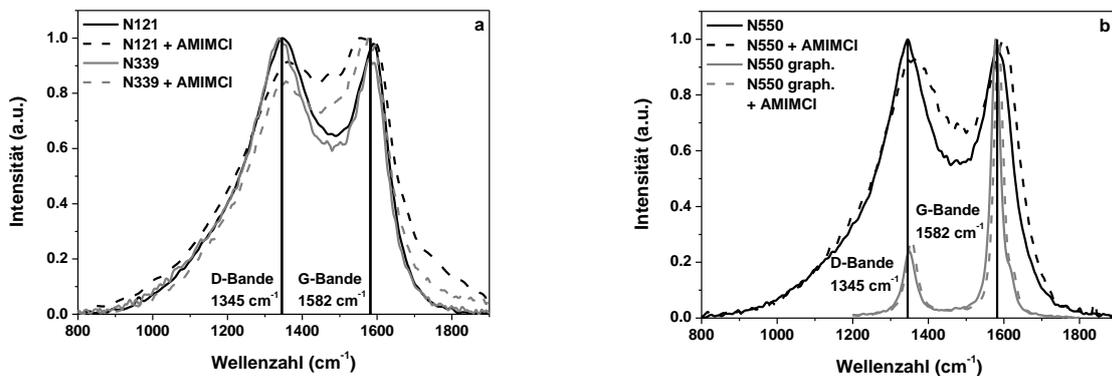


Abbildung 27: Raman-Spektren von verschiedenen Rußen sowie ihren Mischungen mit AMIMCl im Gewichtsverhältnis 1:1.

Aus der Literatur ist bekannt, dass das Verhältnis der Intensitäten  $I$  [24,25] bzw. der integrierten Peakflächen  $A$  [26] der D- zur G-Bande umgekehrt proportional zur Kristallitgröße der graphitischen Strukturen  $L_a$  und durch Gleichung 1 gegeben ist. Dies erlaubt weitere Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen der ionischen Flüssigkeit und den unterschiedlichen Rußen.

$$L_a = 44(I_D/I_G)^{-1} \quad (1)$$

Neben der D- und der G-Bande weisen etliche kohlenstoffbasierte Materialien einen weiteren Peak bei ca. 1500-1550  $\text{cm}^{-1}$  auf [27,28]. Dieser wird mit amorphem,  $\text{sp}^2$ -gebundenem Kohlenstoff assoziiert. Da er mit der G-Bande überlappt, beeinflusst seine Intensität das D/G-Verhältnis und damit die errechnete Kristallitgröße. Die Positionen und Intensitäten der drei charakteristischen Peaks wurden mittels einer Fitting-Prozedur ermittelt [29]. Für den untersuchten graphitierten Ruß konnte kein amorpher Peak gefunden werden. Stattdessen teilte sich die G-Bande in eine G- und eine  $\text{G}^+$ -Bande auf, die beide charakteristisch für C-C-Schwingungen delokalierter  $\pi$ -Elektronen der graphitischen Strukturen sind [30]. Die Ergebnisse der Fitting-Prozedur sind in Tabelle 4 und Tabelle 5 sowie exemplarisch für den Ruß N339 in Abbildung 28 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Zugabe von AMIMCl die Peakpositionen zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Dies ist höchstwahrscheinlich auf starke Kationen- $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen der ionischen Flüssigkeit und den graphitischen Strukturen der Rußoberfläche zurückzuführen [31,32]. Der Ruß N339 und seine Mischung mit AMIMCl bilden hier aus bisher unbekanntem Gründen eine Ausnahme.

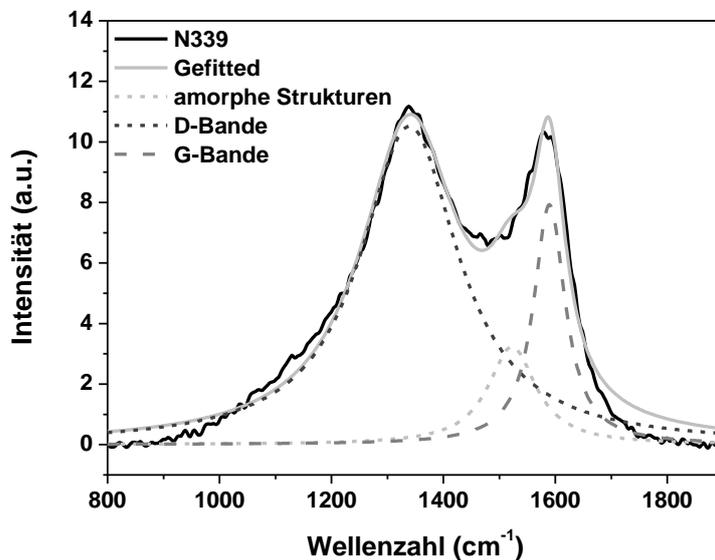


Abbildung 28: Ergebnisse der Fitting-Prozedur am Beispiel N339.

	D-Bande	G-Bande	G <sup>+</sup> -Bande	Amorphe Bande
N121	1345	1594	-	1539
N121 + AMIMCl	1355	1602	-	1540
N339	1339	1589	-	1523
N339 + AMIMCl	1342	1587	-	1504
N550	1344	1588	-	1522
N550 + AMIMCl	1357	1603	-	1531
N550 graphitiert	1350	1579	1618	-
N550 graphitiert + AMIMCl	1356	1587	1627	-

**Tabelle 4: Positionen der gefitteten Peaks.**

Im AMIMCl liegt der sp<sup>2</sup>-gebundene Kohlenstoff im Wesentlichen amorph vor. Daher verwundert es nicht, dass die Menge des detektierten amorphen Kohlenstoffs durch die Zugabe der ionischen Flüssigkeit erhöht wird (siehe Tabelle 5). Da jedoch die amorphe Bande und die G-Bande überlappen, zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den direkt ermittelten Intensitätsverhältnissen von D- zu G-Bande, die die amorphe Bande nicht berücksichtigen, sowie den Intensitäts- und Flächenverhältnissen, die anhand der mittels der Fit-Prozedur bestimmten Daten ermittelt wurden, und den jeweils errechneten Kristallitgrößen  $L_a$ :

Die aus den direkt ermittelten Intensitätsverhältnissen errechneten Kristallitgrößen  $L_a$  nehmen mit Ausnahme des graphitierten Rußes durch die Zugabe von AMIMCl zu. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass sich das AMIMCl hauptsächlich an den hochaktiven Kanten der Graphitstrukturen ablagert und kaum Wechselwirkungen mit den weniger aktiven Zentren stattfinden. Im Gegensatz dazu nehmen die Kristallitgrößen, die aus den mittels Fit-Prozedur bestimmten Verhältnissen errechnet wurden, ab. Dies deutet darauf hin, dass das AMIMCl nicht nur an den hochaktiven Kanten der Graphitstrukturen anbindet, sondern auch auf den weniger aktiven Zentren dieser Strukturen. Hier wirken die Kationen- $\pi$ - oder die  $\pi$ - $\pi$ -Bindungen wie Defektstellen und senken so die Intensität und die Fläche des Peaks der G-Bande, während Intensität und Fläche des Peaks der D-Bande erhöht werden. N339 bildet hier, wie auch schon bei der Verschiebung der Bandenpositionen, eine Ausnahme für die noch keine Erklärung vorliegt.

	$I_D/I_G$ (Unfitted)	$L_a$ (nm)	$I_D/I_G$ (Fit)	$L_a$ (nm)	$A_D/A_G$ (Fit)	$L_a$ (nm)	$A$ amorpher Kohlenstoff (a.u.)
N121	1.02	4.3	1.31	3.4	3.42	1.3	32.3
N121 + AMIMCl	0.91	4.8	1.71	2.6	3.76	1.2	77.6
N339	1.09	4.1	1.33	3.3	3.82	1.2	44.3
N339 + AMIMCl	0.85	5.2	1.06	4.2	2.42	1.8	80.9
N550	1.03	4.3	1.15	3.8	2.93	1.5	37.6
N550 + AMIMCl	0.93	4.7	1.18	3.7	3.46	1.3	55.2
N550 graphitiert	0.24	18.3	0.23	19.3	0.32	13.6	
N550 graphitiert + AMIMCl	0.28	15.7	0.26	16.9	0.35	12.5	

**Tabelle 5: Verhältnisse der Intensitäten sowie der Peakflächen der D/G-Bande, die errechneten Kristallitgrößen sowie die Flächen des für amorphen Kohlenstoff charakteristischen Peaks.**

## 5.2 Untersuchungen zum Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf unvulkanisierte Proben

Aufgrund der durchgeführten Studien zur Wechselwirkung zwischen den ionischen Flüssigkeiten und verschiedenen Rußen wissen wir, dass die ionischen Flüssigkeiten durch Kationen- $\pi$ - oder  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen an die Rußoberfläche gebunden sind. In unvernetzten, rußgefüllten Proben (in Abbildung 29 am Beispiel von AMIMCl in EPDM dargestellt) führt dies dazu, dass der Speichermodul unter hohen dynamischen Beanspruchungen umso stärker abfällt, je mehr ionische Flüssigkeit enthalten ist. Bei geringen Belastungen erholt sich der Speichermodul aber auch mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit schneller. Dieses Phänomen lässt sich durch einen

Abbau und eine Wiederausbildung des Füllstoffnetzwerkes im Kautschuk erklären. Dadurch, dass die ionische Flüssigkeit die Viskosität des Kautschuks insbesondere in direkter Umgebung der Rußpartikel herabsetzt (Erweichung des sogenannten „Bound Rubber“) (siehe Abbildung 30), werden die Füllstoffagglomerate unter hoher Belastung leichter aufgetrennt. Unter geringer dynamischer Belastung bewegen sich dann die Polymerketten leichter aus den Zwischenräumen zwischen den Rußaggregaten hinaus, so dass sich das Füllstoffnetzwerk schneller wieder ausbildet. Die Ausbildung des Füllstoffnetzwerkes ist auch als Flockulation bekannt.

Diese Effekte können in ähnlicher Form auch bei anderen ionischen Flüssigkeiten (z.B. MOIMCl, dargestellt in Abbildung 31) und in anderen Polymermatrizes (Abbildung 32) beobachtet werden.

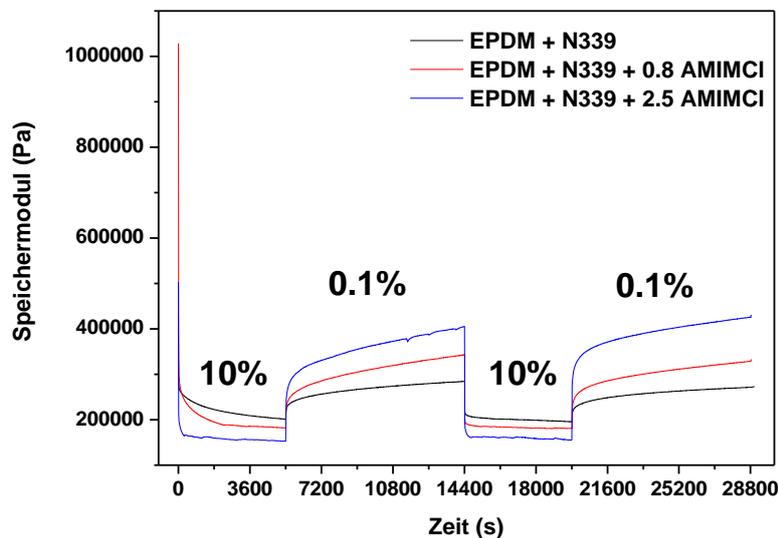


Abbildung 29: Zeitabhängige Entwicklung des Speichermoduls eines mit 40 phr N339 gefüllten, unvernetzten EPDMs bei hohen (10%) und niedrigen (0.1%) Belastungsamplituden. Der Ruß wurde mit 0, 0.8 bzw. 2.5 phr AMIMCl vorbehandelt.

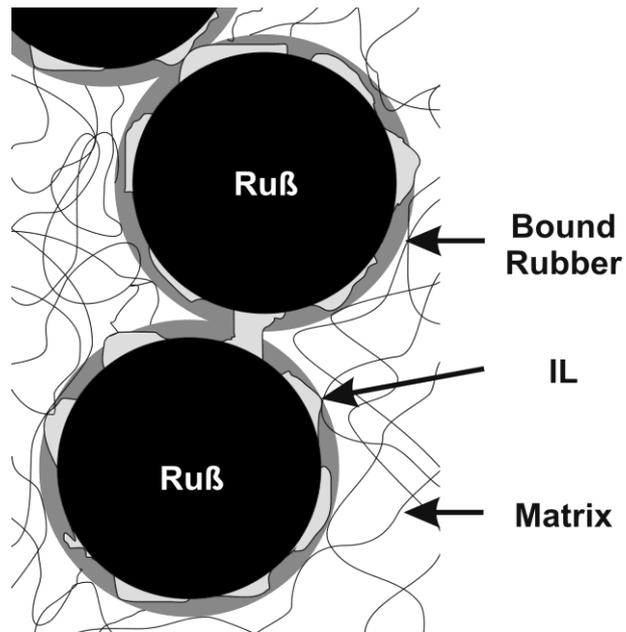


Abbildung 30: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von ionischer Flüssigkeit und dem Kautschuk an der Rußoberfläche.

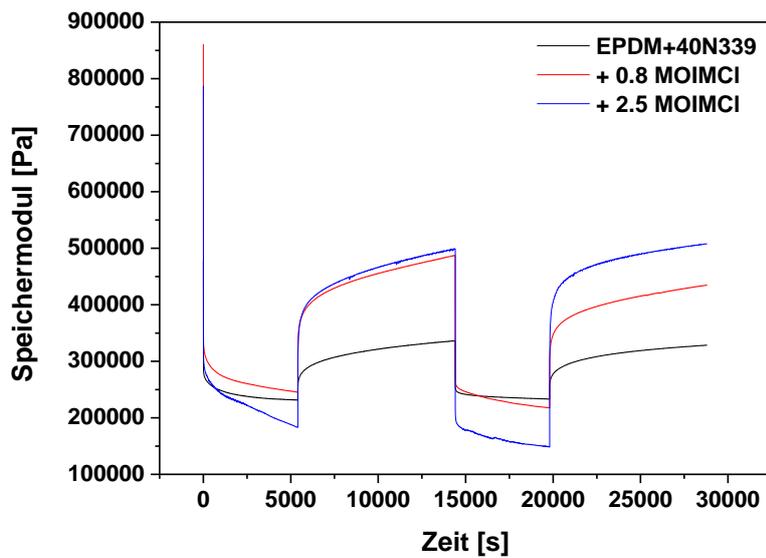


Abbildung 31: Zeitabhängige Entwicklung des Speichermoduls eines mit 40 phr N339 gefüllten, unnetzten EPDMs bei hohen (10%) und niedrigen (0.1%) Belastungsamplituden. Der Ruß wurde mit 0, 0.8 bzw. 2.5 phr MOIMCI vorbehandelt.

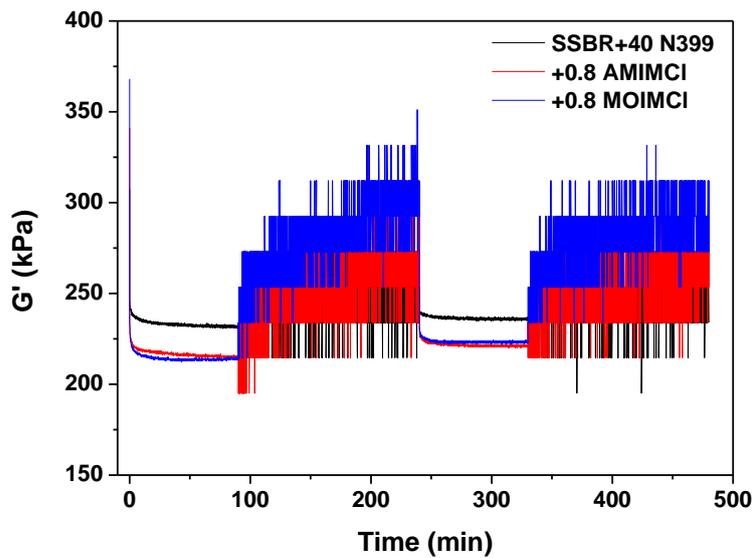


Abbildung 32: Zeitabhängige Entwicklung des Speichermoduls eines mit 40 phr N339 gefüllten, unvernetzten SSBRs bei hohen (10%) und niedrigen (0.1%) Belastungsamplituden. Der Ruß wurde mit 0 bzw. 0.8 phr AMIMCI bzw. MOIMCI vorbehandelt.

### 5.3 Untersuchungen zum Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf die mechanischen Eigenschaften vernetzter Elastomere

Neben dem Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf unvernetzte Kautschuke wurden auch die mechanischen Eigenschaften von vernetzten, rußgefüllten Elastomeren untersucht.

In einer mit 40 phr N339 gefüllten SSBR-Mischung wurde der Einfluss einer zunehmenden Konzentration der ionischen Flüssigkeit AMIMCI untersucht. Dabei zeigt sich, dass bei nahezu unveränderter Härte die Rückprallelastizität mit zunehmender AMIMCI-Konzentration zunimmt (siehe Abbildung 33).

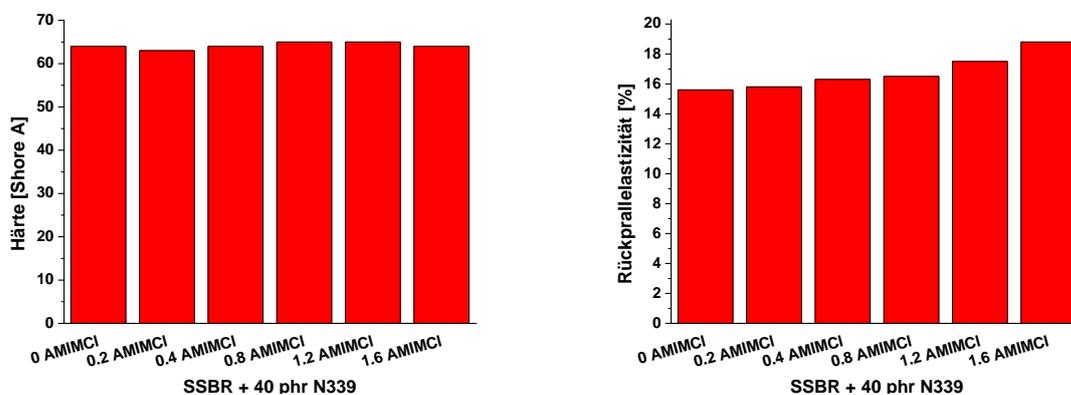


Abbildung 33: Härte (in Shore A) und Rückprallelastizität von mit 40 phr N339 gefülltem SSBR mit zunehmender AMIMCI-Konzentration.

Darüber hinaus führt die zunehmende Konzentration der ionischen Flüssigkeit AMIMCl zu zunehmenden Reißdehnungen bei gleichzeitig abnehmenden Spannungswerten bei hohen Dehnungen (siehe Abbildung 34). Die Reißfestigkeit nimmt bis 0.4 phr zu und bleibt anschließend nahezu konstant. Diese Effekte lassen sich durch eine Reduktion der Vernetzungsdichte durch die ionische Flüssigkeit erklären. Dabei ist unklar, ob das AMIMCl mit dem Vernetzungssystem wechselwirkt, wie es zum Beispiel von Lei und anderen vermutet wird [33], oder ob die Doppelbindung des AMIMCl in das Polymernetzwerk eingebaut wird. Auffällig ist jedoch, dass die Veränderungen der Spannungs-Dehnungs-Kurven in EPDM, welches wesentlich weniger Doppelbindungen besitzt als SSBR, deutlich stärker ausfallen als im SSBR und dass MOIMCl, welches keine Doppelbindung besitzt, sich deutlich weniger stark auf die quasistatischen mechanischen Eigenschaften auswirkt als AMIMCl (siehe Abbildung 35 und Abbildung 36).

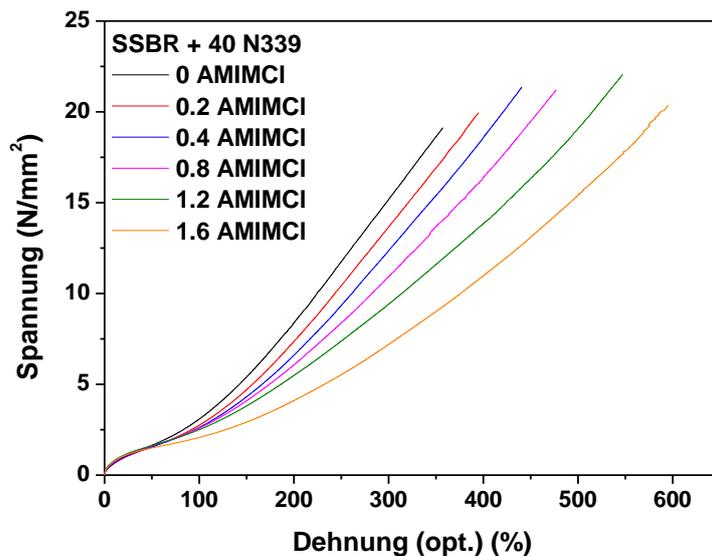


Abbildung 34: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von SBBR gefüllt mit 40 phr N339 in Abhängigkeit von der AMIMCl Konzentration angegeben in phr.

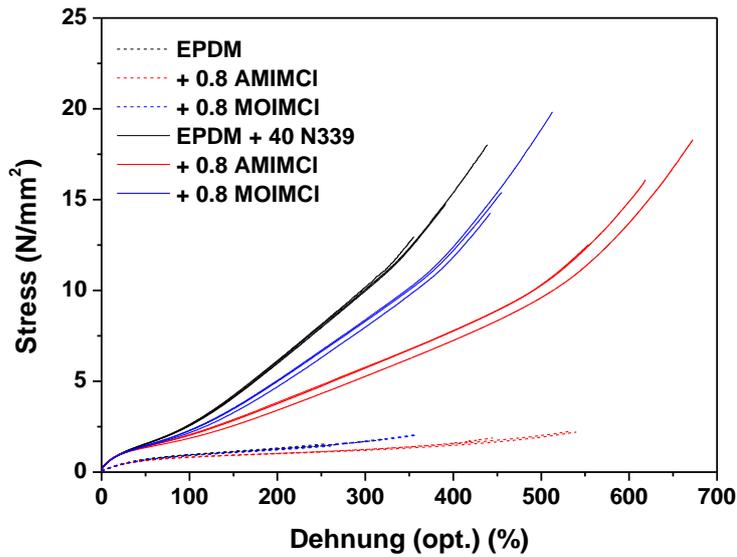


Abbildung 35: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungefülltem und mit 40 phr N339 gefülltem EPDM mit und ohne 0,8 phr AMIMCI bzw. MOIMCI.

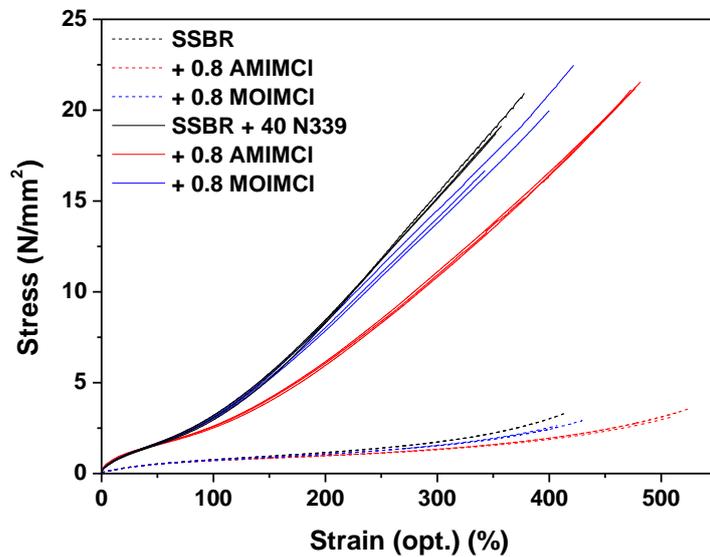


Abbildung 36: Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungefülltem und mit 40 phr N339 gefülltem SSBR mit und ohne 0,8 phr AMIMCI bzw. MOIMCI.

Um den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die dynamisch-mechanischen Eigenschaften besser bewerten zu können, wurden die amplitudenabhängigen Speichermoduln mittels des Krausmodells angepasst (siehe Gleichung 2). Dabei ist  $E'_{\infty}$  der Speichermodul bei unendlicher Dehnung,  $E'_0$  der Speichermodul bei 0% Dehnung (und ein Maß für die

Entstehung eines Füllstoffnetzwerkes),  $\gamma_c$  die kritische Dehnung bei der die Hälfte der Füllstoffbindungen zerbrochen ist ( $E' = 0.5 (E'_0 - E'_\infty)$ ) (und damit ein Maß für die Festigkeit des Füllstoffnetzwerkes) und  $m$  ein Fit-Parameter, der im Bereich von 0.4 – 0.6 liegen sollte [34-36].

$$\frac{E'(\gamma_0) - E'_\infty}{E'_0 - E'_\infty} = \frac{1}{1 + \left(\frac{\gamma_0}{\gamma_c}\right)^{2m}} \quad (2)$$

Da  $E'_\infty$  messgerätebedingt nicht direkt bestimmt werden konnte, wurde er anhand des amplitudenunabhängigen Speichermoduls des ungefüllten Elastomers ( $E'_{\text{ungefüllt}}$ ) und einem mittels der Batchelor-Formel [37] ermittelten Aufschlags abgeschätzt (Gleichung 3).  $\Phi$  ist hierbei der Füllstoffvolumenanteil.

$$E'_\infty = E'_{\text{ungefüllt}} \left(1 + 2.5\Phi + 6.2\Phi^2\right) \quad (3)$$

In Abbildung 37 ist die Veränderung des dynamischen Speichermoduls  $E'$  von mit 40 phr N339 gefülltem SSBR in Abhängigkeit von der Belastungsamplitude dargestellt. Dabei wurde die Konzentration des AMIMCl, mit dem der Ruß vorbehandelt wurde, von 0 phr bis 1.6 phr variiert. Dabei ist für alle Proben ein ausgeprägter Abfall des Speichermoduls mit zunehmender Amplitude zu beobachten, der auch als Payne-Effekt bekannt ist [3].

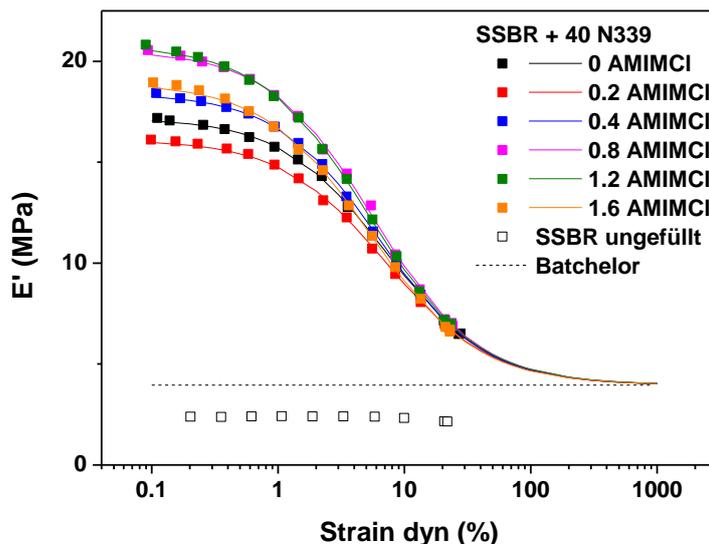


Abbildung 37: Amplitudenabhängige Messung des dynamischen Speichermoduls von mit 40 phr N339 gefülltem SSBR in Abhängigkeit von der Konzentration des AMIMCl.

Die Ergebnisse des Kraus-Fits sind in Tabelle 6 dargestellt. Daraus geht hervor, dass der Speichermodul bei 0% Dehnung bis 1.2 phr mit zunehmender AMIMCl-Konzentration zunimmt und somit das Füllstoffnetzwerk bei 1.2 phr AMIMCl am stärksten ausgeprägt ist. Gleichzeitig nimmt die Festigkeit des Füllstoffnetzwerkes ( $\gamma_c$ ) mit zunehmender Konzentration bis 1.2 phr AMIMCl ab. Die Erklärung für diese Ergebnisse kann aus den oben dargestellten Versuchen zur Flockulation an unvernetzten Kautschuken abgeleitet werden. Während der Vulkanisation kommt es mit zunehmender Konzentration an AMIMCl auf der Rußoberfläche zu einer verstärkten Agglomeration der Rußaggregate, so dass sich ein stärker ausgeprägtes Füllstoffnetzwerk ausbildet. Gleichzeitig senkt das AMIMCl die Festigkeit des Füllstoffnetzwerkes, wodurch die kritische Dehnung abnimmt.

SSBR + 40 phr N339	$E'_0$ [MPa]	$E'_\infty$ [MPa]	$\gamma_c$ [%]	m
+ 0 phr AMIMCl	17.19	3.96	7.07	0.53
+ 0.2 phr AMIMCl	16.12	3.96	7.12	0.52
+ 0.4 phr AMIMCl	18.42	3.96	6.33	0.53
+ 0.8 phr AMIMCl	20.55	3.96	5.66	0.53
+ 1.2 phr AMIMCl	20.82	3.96	5.19	0.51
+ 1.6 phr AMIMCl	18.95	3.96	5.34	0.52

**Tabelle 6:** Ergebnisse des Kraus-Fits von mit 40 phr N339 gefülltem SSBR mit unterschiedlicher AMIMCl-Konzentration.

Da bei 0.8 phr AMIMCl die Veränderungen des Füllstoffnetzwerkes bereits sehr stark ausgeprägt sind, der Einfluss auf die Vernetzungsdichte aber noch in einem vertretbaren Rahmen bleibt, wurden die Vergleiche zwischen AMIMCl und MOIMCl bei dieser Konzentration durchgeführt (siehe Abbildung 38, Abbildung 39 und Tabelle 7). Hier zeigt sich, dass durch eine Behandlung des Rußes mit MOIMCl im Gegensatz zu AMIMCl das Füllstoffnetzwerk weniger stark ausgebildet wird, gleichzeitig aber höhere Festigkeiten erreicht. Die Ursache für diese Unterschiede zwischen den ionischen Flüssigkeiten ist noch nicht bekannt.

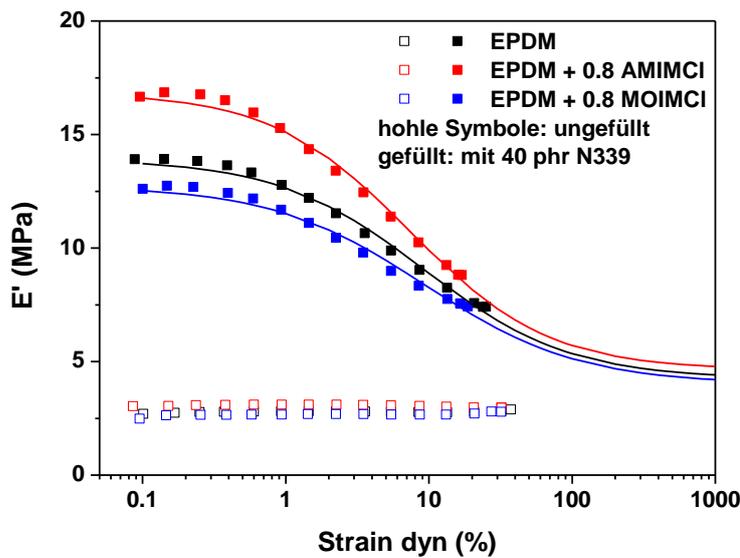


Abbildung 38: Einfluss unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten auf den amplitudenabhängigen dynamischen Speichermodul von ungefülltem und mit 40 phr N339 gefülltem EPDM.

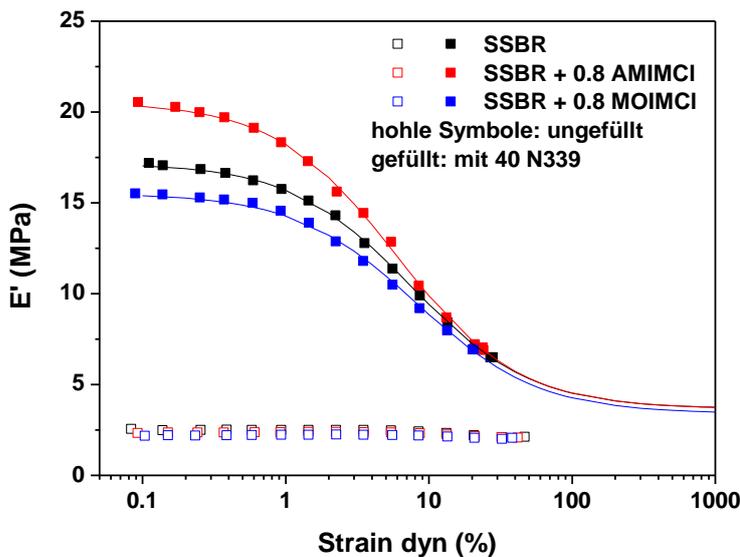


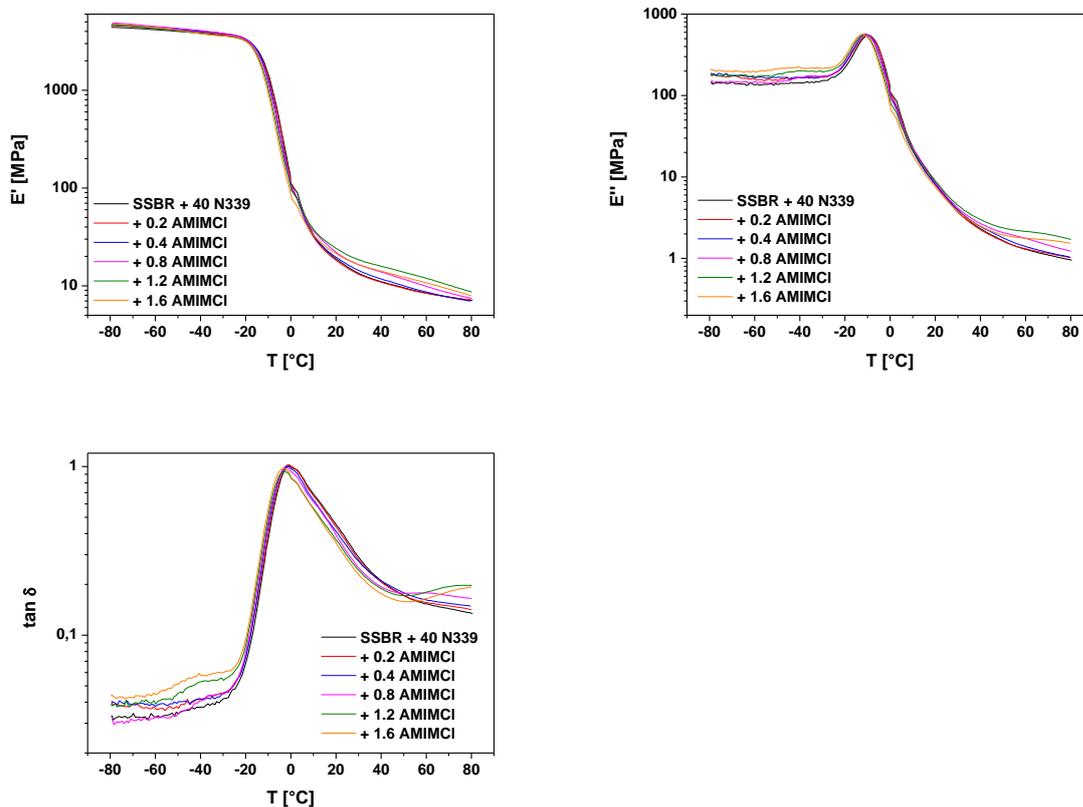
Abbildung 39: Einfluss unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten auf den amplitudenabhängigen dynamischen Speichermodul von ungefülltem und mit 40 phr N339 gefülltem SSBR.

SSBR+N339	$E'_0$ [MPa]	$E'_\infty$ [MPa]	$\gamma_c$ [%]	m	EPDM+N339	$E'_0$ [MPa]	$E'_\infty$ [MPa]	$\gamma_c$ [%]	m
Unbehandelt	17.19	3.66	7.46	0.52	Unbehandelt	13.92	4.24	9.13	0.43
+AMIMCI	20.55	3.65	5.93	0.51	+AMIMCI	16.86	4.64	7.33	0.45
+MOIMCI	15.52	3.40	8.22	0.51	+MOIMCI	12.75	4.01	9.32	0.41

Tabelle 7: Vergleich der Ergebnisse des Kraus-Fits für unbehandelte, mit 0,8 phr AMIMCI und mit 0,8 phr MOIMCI behandelte Ruße in SSBR (links) bzw. in EPDM (rechts).

In den temperaturabhängigen Messungen des dynamischen Speicher- und Verlustmoduls sowie des Verlustfaktors  $\tan \delta$  ( $\tan \delta = E''/E'$ ) zeigt sich, dass sowohl Speicher-, als auch Verlustmodul mit zunehmender Konzentration an AMIMCI bis 1.2 phr zunehmen (siehe Abbildung 40). Dabei nimmt der Verlustmodul stärker zu als der Speichermodul. Dies führt zu einem erhöhten Verlustfaktor, was wiederum dem angestrebten Ziel einer erhöhten Energieeffizienz entgegensteht. Allerdings sind diese Effekte nicht sehr stark ausgeprägt.

Die Zugabe von 0.8 phr MOIMCI führt wie die Zugabe von AMIMCI auch zu höheren Speicher- und Verlustmoduln und zu höheren Verlustfaktoren (siehe Abbildung 41 und Abbildung 42). Allerdings ist der Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der dynamisch-mechanischen Eigenschaften des MOIMCIs nochmals geringer als die des AMIMCIs.



**Abbildung 40:** Auswirkungen zunehmender AMIMCI-Konzentration auf die Temperaturabhängigkeit von Speichermodul  $E'$  (oben links), Verlustmodul  $E''$  (oben rechts) und Verlustfaktor  $\tan \delta$  (unten) eines mit 40 phr N339 gefüllten SSBR.

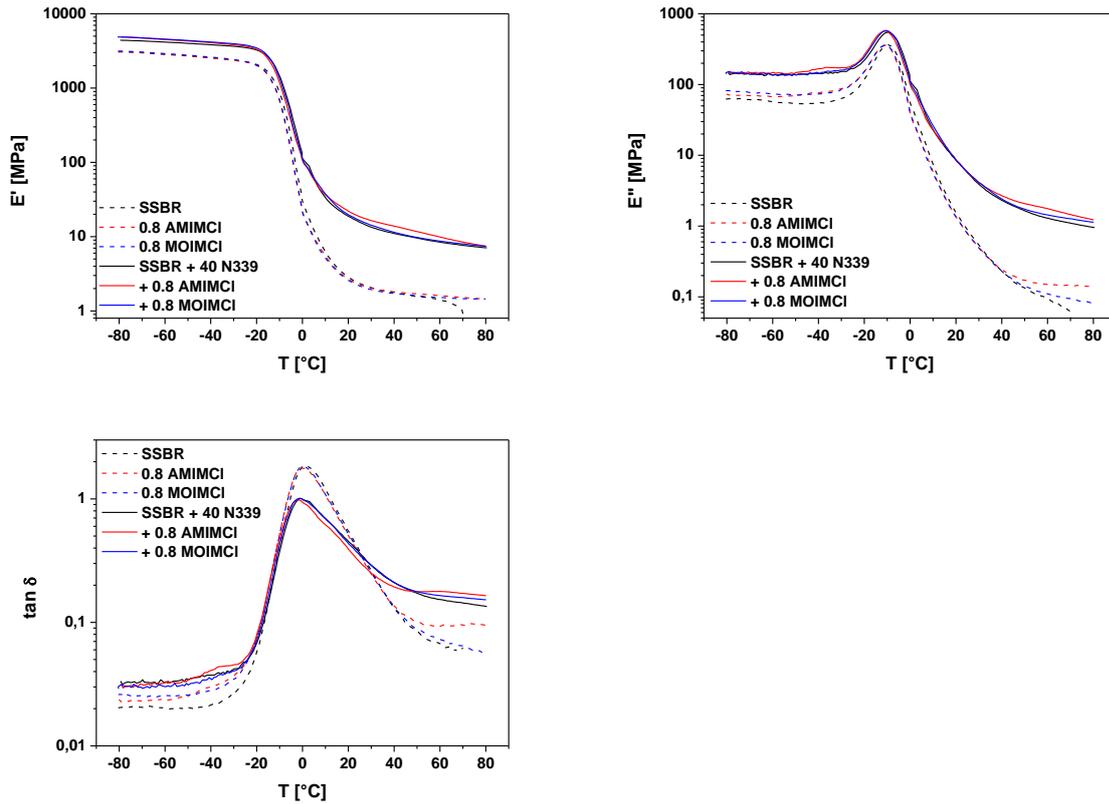
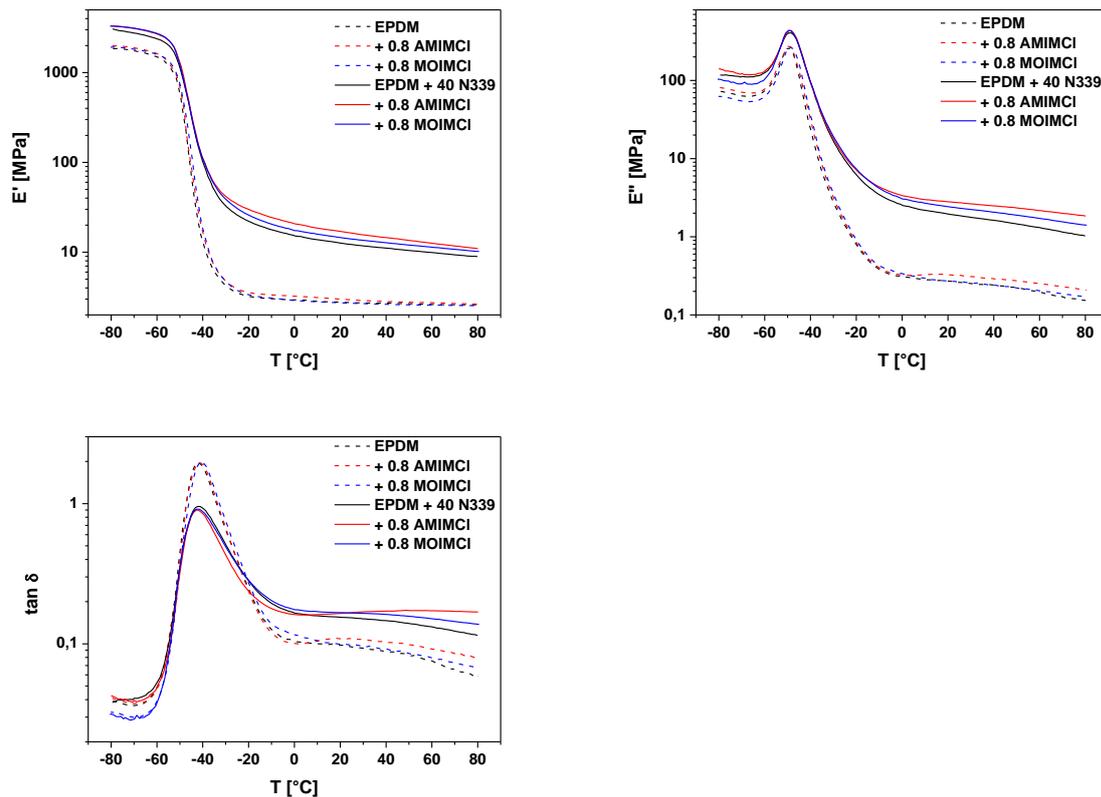


Abbildung 41: Auswirkungen unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten auf die Temperaturabhängigkeit von Speichermodul  $E'$  (oben links), Verlustmodul  $E''$  (oben rechts) und Verlustfaktor  $\tan \delta$  (unten) eines mit 40 phr N339 gefüllten SSBRs.



**Abbildung 42:** Auswirkungen unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten auf die Temperaturabhängigkeit von Speichermodul  $E'$  (oben links), Verlustmodul  $E''$  (oben rechts) und Verlustfaktor  $\tan \delta$  (unten) eines mit 40 phr N339 gefüllten EPDMs.

Zusätzlich zu den am IPF durchgeführten Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurden am DIK in Hannover die Leitfähigkeiten verschiedener Compounds mittels dielektrischer Resonanzspektroskopie bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass in einer SSBR-Matrix bereits sehr geringe Konzentrationen an AMIMCl, die nahezu keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben, zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit um mehr als eine Dekade führen (siehe Abbildung 43). Hierfür kommen zwei mögliche Ursachen in Betracht: Zum einen führt die bereits beschriebene durch AMIMCl verursachte beschleunigte Flockulation zu geringeren Abständen zwischen den Rußaggregaten. Diese verringerten Abstände können durch ein z.B. in [29] näher beschriebenes Verfahren bestimmt werden. Zum anderen wird durch die ionische Leitfähigkeit des AMIMCl der Widerstand in den Lücken zwischen den Rußaggregaten herabgesetzt (siehe Abbildung 30), was ebenfalls die Leitfähigkeit des Compounds erhöht. MOIMCl wirkt sich wie AMIMCl auch sehr positiv auf die Leitfähigkeit eines mit 40 phr gefüllten SSBRs aus (siehe Abbildung 44). In EPDM ist dieser Effekt aufgrund der bereits ohne ionische Flüssigkeit sehr hohen Leitfähigkeit gering.

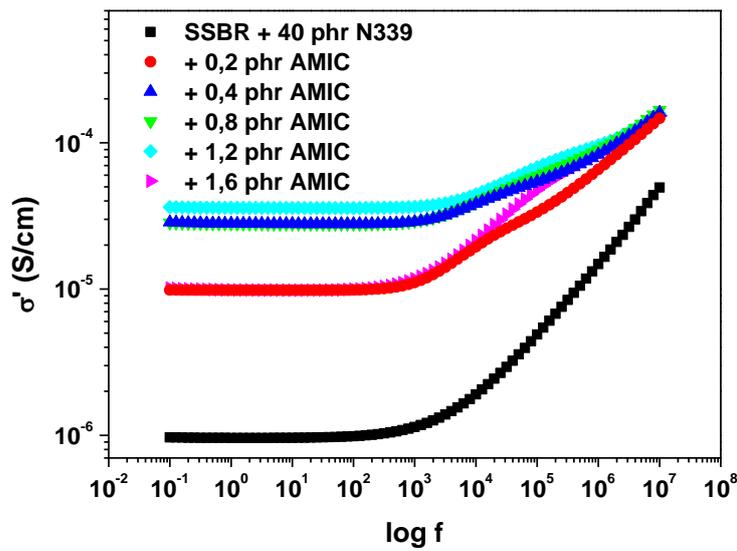


Abbildung 43: Leitfähigkeit einer mit 40 phr N339 gefüllten SSBR-Mischung in Abhängigkeit von Konzentration der ionischen Flüssigkeit AMIMCl.

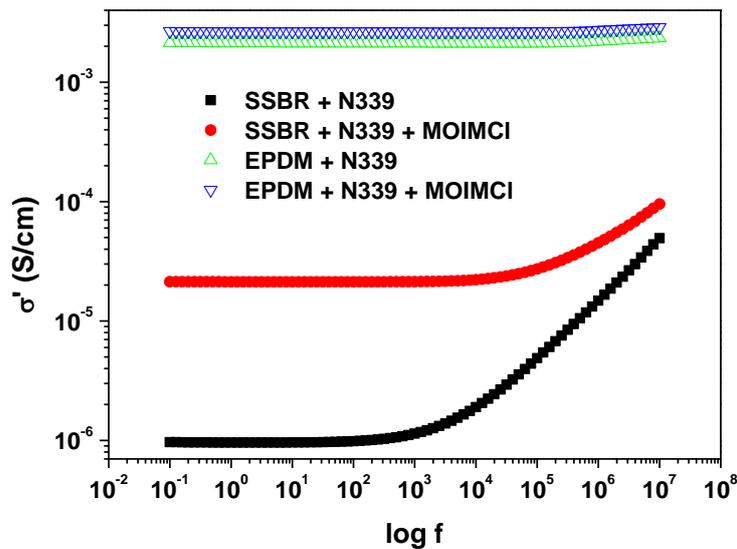


Abbildung 44: Leitfähigkeit einer mit 40 phr N339 gefüllten SSBR-Mischung und einer mit 40 phr N339 gefüllten EPDM-Mischung mit und ohne Rußbehandlung durch die ionische Flüssigkeit MOIMCl.

## 6. Raman-Spektroskopie an anisotropen Rußen

Untersuchungen der anisotropen Ruße mittels Raman-Spektroskopie führten zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen (siehe Abbildung 45). Weder in den Intensitäten noch den Peak-Positionen der D- und der G-Bande zeigten sich signifikante Veränderungen. Daraus folgt, dass entweder die Unterschiede zwischen den untersuchten Proben zu gering oder die Raman-Spektroskopie nicht sensitiv genug ist.

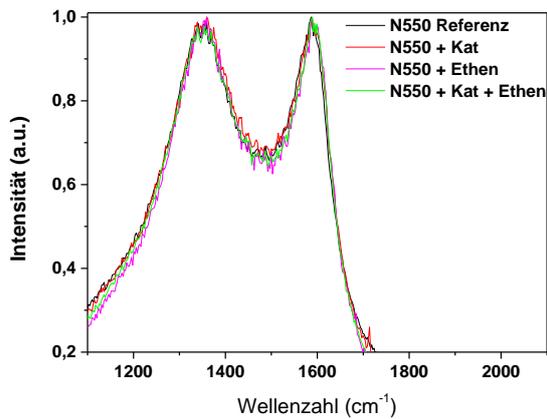


Abbildung 45: Raman-Spektren von anisotropen Rußen sowie dem Vergleichsruß N550.

## Literaturverzeichnis

- [1] H. Dorschner, U. Lappan, K. Lunkwitz: Electron beam facility in polymer research: radiation induced functionalisation of polytetrafluoroethylene. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 139 (1998) S.495-501.
- [2] K.-D. Grüniger: Die Braunsche Röhre (2002). Landesinstitut für Schulentwicklung (LS): Eislingen, Stuttgart: Internet 2012-01-23.
- [3] A.R. Payne: The Dynamic Properties of Carbon Black-Loaded Natural Rubber Vulcanizates Part I. *J. Appl. Polym. Sci.* 1962; 6(19): 57-63.
- [4] H. Günzler, H. Böck: IR-Spektroskopie: Eine Einführung. 2.Auflage, Weinheim: VCH, 1990 S.215 ff.
- [5] I. Banik et al.: Electron beam induced structural modification of a fluorocarbon elastomer in the presence of polyfunctional monomers. *Polym.* 1999;40: 447-458.
- [6] S. Volke: Modifizierung der Werkstoffeigenschaften von Polypropylen-Kompositen durch eine Hochtemperatur-Elektronenbehandlung. Dissertation. TU Dresden, 2011.
- [7] S. Rooj et al.: In situ reactive compatibilization of polypropylene/epoxidized natural rubber blends by electron induced reactive processing: novel in-line mixing technology. *Polym. Adv. Techn.* 2010; 22 Nr.12: 2257-2263.
- [8] A.J. Liu, S.R. Nagel: Nonlinear Dynamics: Jamming is not just cool any more. *Nature* 1998; 396: 21-22.
- [9] V. Trappe, V. Prasad, L. Cipelletti, P.N. Segre, D.A. Weitz: Jamming phase diagram for attractive particles. *Nature* 2001; 411: 772-775.
- [10] C.G. Robertson, X. Wang: Isoenergetic Jamming Transition in Particle-Filled Systems. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 95: 075703.
- [11] A.J. Liu, S.R. Nagel: Jamming and Rheology: Constrained dynamics on microscopic and macroscopic scales. Taylor and Francis, London, New York, 2001.
- [12] G. Biroli: Jamming - A new kind of phase transition? *Nature Physics* 2007; 3: 222-223.
- [13] X. Wang, M. Rackaitis: Fluctuations and critical phenomena of a filled elastomer under deformation. *Europhys. Lett.* 2006; 75: 590-596.
- [14] J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux: Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011; 40: 907-925.
- [15] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii N et al.: Molecular Ordering of Organic Molten Salts Triggered by Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science* 2003; 300: 2072-2074.
- [16] T. Sekitani, Y. Noguchi, K. Hata, T. Fukushima, T. Aida, T. Someyai: A Rubberlike Stretchable Active Matrix Using Elastic Conductors. *Science* 2008; 321: 1468-1472.
- [17] A. Das, K.W. Stöckelhuber, R. Jurk, J. Fritzsche, M. Klüppel, G. Heinrich: Coupling activity of ionic liquids between diene elastomers and multi-walled carbon nanotubes. *Carbon* 2009; 47: 3313-3321.
- [18] A. Schröder: Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch systematische statische Gasadsorption. Hannover, Germany, Leibniz Universität Hannover, Dissertation, 2000.
- [19] S. Richter: Recent Gelation Studies on Irreversible and Reversible Systems with Dynamic Light Scattering and Rheology – A Concise Summary. *Macromol. Chem. Phys.* 2007; 208: 1495-1502.
- [20] L.J. Bellamy: The Infrared Spectra of Complex Molecules Vol. 1. 3rd ed. London, Chapman and Hall; 1975.

- [21] L.J. Bellamy: *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Vol. 2. 2nd ed. London, Chapman and Hall; 1980.
- [22] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli: *Handbook of Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*. New York, Academic; 1991.
- [23] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus: *Light Scattering in Graphite Intercalation Compounds*. *Top. Appl. Phys.* 1982; 51: 3-57.
- [24] F. Tuinstra, J.L. Koenig: *Raman Spectrum of Graphite*. *J. Chem. Phys.* 1970; 53(3): 1126-1130.
- [25] D.S. Knight, W.B. White: *Characterization of diamond films by Raman spectroscopy*. *J. Mater. Res.* 1989; 4(2): 385-393.
- [26] R.O. Dillon, J.A. Woolam: *Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films*. *Phys. Rev. B* 1984; 29(6): 3482-3488.
- [27] T. Jawhari, A. Roid, J. Casado: *Raman Spectroscopic Characterization of some Commercially Available Carbon Black Materials*. *Carbon* 1995; 33: 1561-1565.
- [28] T.W. Zerda, W. Xu, H. Yang, M. Gerspacher: *The Effects of Heating and Cooling Rates on the Structures of Carbon Black Particles*. *Rubber Chem. Technol.* 1998; 71: 26-37.
- [29] H. Kreyenschulte, S. Richter, T. Götz, D. Fischer, D. Steinhauser, M. Klüppel, G. Heinrich: *Interaction of 1 allyl-3 methyl-imidazolium chloride and carbon black and its influence on carbon black filled rubbers*. *Carbon* 2012; 50: 3649-3658.
- [30] C. Vannier, B.S. Yeo, J. Melanson, R. Zenobi: *Multifunctional microscope for far-field and tip-enhanced Raman spectroscopy*. *Rev. Sci. Instrum.* 2006; 77: 023104 1-5.
- [31] K. Subramaniam, A. Das, G. Heinrich: *Development of conducting polychloroprene rubber using imidazolium based ionic liquid modified multi-walled carbon nanotubes*. *Comp. Sci. Techn.* 2011; 71: 1441-1449.
- [32] J. Wang, H. Chu, Y. Li: *Why Single-Walled Carbon Nanotubes Can Be Dispersed in Imidazolium-Based Ionic Liquids*. *ACS Nano* 2008; 2(12): 2540-2546.
- [33] Y. Lei, B. Guo, X. Liu, D. Jia: *Structure evolution of carbon black under ionic-liquid-assisted microwave irradiation*. *Polym. Polym. Comp.* 2011; 19: 593-601.
- [34] G. Kraus: *Mechanical Losses in Carbon-Black-Filled Rubbers*. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* 1984; 39: 75-92.
- [35] F. Clément, L. Bokobza, L. Monnerie: *Investigation of the Payne Effect and its Temperature Dependence on Silica-Filled Networks. Part II: Test of Quantitative Models*. *Rubber Chem. Technol.* 2005; 78: 232-244.
- [36] G. Heinrich, T.A. Vilgis: *Effect of Filler Networking on the Dynamic Mechanical Properties of Crosslinked Polymer Solids*. *Macromol. Symp.* 1995; 93: 253-260.
- [37] G.K. Batchelor: *The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles*. *J. Fluid Mech.* 1977; 83(1): 97-117.