

Einfluss der Funktionalisierung von Rußen auf Vulkanisationsverhalten und Eigenschaften von rußgefülltem Naturkautschuk

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Biochemie / Biotechnologie

von Frau M.Sc. Miao Wu

geboren am 13.03.1979 in Heilongjiang, China

Gutachter:

1. Prof. Dr. H.-J. Radsch
2. Prof. Dr. Thomas Groth
3. Prof. Dr. Edmund Haberstroh

verteidigt am 28.04.2017

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Verstärkungswirkung von Ruß in Naturkautschuk basierten Kompositen	5
2.1	Innere Struktur und besondere Eigenschaften des Naturkautschuks.....	5
2.1.1	Gewinnung und Handelsformen	5
2.1.2	Die besondere Struktur des Naturkautschuks.....	5
2.1.3	Besondere Eigenschaften von Naturkautschuk	8
2.2	Oberflächenstruktur von Ruß und Modifizierungsverfahren der Rußoberfläche.....	12
2.2.1	Herstellungsprozesse.....	12
2.2.2	Parameter zur Klassifizierung von Rußen	13
2.2.3	Morphologie des Ruß und Mikrostruktur der Rußoberfläche.....	14
2.2.4	Modifizierungsverfahren des Rußes und mögliche funktionelle Gruppen an der Rußoberfläche.....	16
2.3	Theoretisches Modell zur Beschreibung der Verstärkungswirkung.....	19
3	Charakterisierung der thermoelastischen Eigenschaften und des Relaxationsverhaltens von Elastomeren	22
3.1	Thermoelastische Eigenschaften von Elastomeren	22
3.1.1	Ungefüllte Elastomernetzwerke	22
3.1.2	Gefüllte Elastomernetzwerke.....	24
3.2	Relaxationsverhalten von Elastomeren	26
3.2.1	Definition und mechanische Analogiemodelle	26
3.2.2	Molekulare Deutung der Spannungsrelaxation	28
4	Präzisierung des Ziel der Arbeit.....	33
5	Experimentelles.....	35
5.1	Experimentelles Programm	35
5.2	Verwendete Materialien und Probenherstellung	36
5.2.1	Kautschuke	36

5.2.2	Ruße	36
5.2.3	Schwefel-Beschleuniger-System	37
5.2.4	Weitere Chemikalien	37
5.2.5	Probenherstellung und -präparation	38
5.3	Experimentelle Untersuchungsmethoden	41
5.3.1	Charakterisierung der Rußoberfläche.....	41
5.3.2	Bestimmung der Makrostruktur der untersuchten Kautschuke.....	43
5.3.3	Morphologische Untersuchungen	43
5.3.4	Bestimmung des Gehalts an gebundenem Kautschuk (bound rubber)	44
5.3.5	Charakterisierung des anisothermen Spannungsrelaxationsverhaltens.....	45
5.3.6	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften.....	46
5.3.7	Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften.....	46
6	Ergebnisse und Diskussion	47
6.1	Identifizierung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberfläche	47
6.1.1	Thermogravimetrische Bestimmung des Masseverlusts im Anlieferungszustand .	47
6.1.2	Adsorption von Wasser zur Charakterisierung der Polarität der Rußoberfläche ...	48
6.1.3	Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption von Wasser.....	51
6.1.4	Qualitative Bestimmung der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche.....	53
6.1.5	Quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen an den Rußoberflächen	57
6.2	Bestimmung der Makrostruktur der untersuchten Kautschuke.....	59
6.3	Einfluss der Makro- und Mesostruktur auf das anisotherme Spannungsrelaxationsverhalten des Rohkautschuks	60
6.3.1	Anisothermes Relaxationsverhalten von Naturkautschuk im Vergleich zu synthetisch hergestelltem Polyisopren Kautschuk	60
6.3.2	Kinetik der Relaxationsprozesse im Bereich oberhalb von Raumtemperatur	62
6.3.3	Charakterisierung der Lagerungseffekte des Naturkautschuks.....	65
6.3.4	Einfluss der Lagerungszeit bei Normklima.....	65

6.3.5	Methode zur Eliminierung der Lagerungseffekte	67
6.4	Charakterisierung der unvernetzten Naturkautschuk/Ruß-Komposite	69
6.4.1	Vorbemerkungen.....	69
6.4.2	Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf das Dispersionsverhalten.....	71
6.4.3	Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Verstärkungswirkung.....	73
6.4.4	Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen der unvernetzten Naturkautschuk/Ruß-Komposite	75
6.5	Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf das Vulkanisationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften rußgefüllter Naturkautschuk-Vulkanisate.....	86
6.5.1	Einfluss der modifizierten Ruße auf das Vulkanisationsverhalten	87
6.5.2	Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen in Naturkautschuk/Ruß-Vulkanisaten	91
6.5.3	Vulkanisate mit anwendungsnaher Füllstoffdosierung	99
7	Zusammenfassung.....	104
8	Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen.....	113
9	Literatur	117

1 Einleitung

Naturkautschuk (NR) ist einer der wichtigsten Rohstoffe für die Gummiindustrie. NR ist bekannt für seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere für die hohe Zug- und Weiterreißfestigkeit, ausgezeichnete Ermüdungsbeständigkeit sowie sehr gute dynamische Eigenschaften (geringe Hystereseverluste und minimale Eigenerwärmung). NR wird hauptsächlich im Reifenbereich verwendet, aber auch für viele andere technische Produkte und Gebrauchsgegenstände aus Gummi. Aufgrund seiner besonderen Eigenschaften ist NR in einigen Anwendungsbereichen nicht durch synthetische Kautschuke (SR) ersetzbar. Neben den hervorragenden mechanischen Eigenschaften bietet NR noch einen anderen großartigen Vorteil, die Umweltfreundlichkeit. Wegen wachsender Sorgen über den Klimawandel und die globale Erwärmung wird Naturkautschuk heute als umweltfreundlicher und nachwachsender Rohstoff betrachtet und somit als strategisches „grünes“ Material für Gummi-Anwendungen immer mehr nachgefragt.

Ruß war im Altertum als schwarzes Pigment bekannt. 1904 wurde die „verhärtende“ Wirkung von Flammruß von S.C. Mote bei der India-Rubber-Gutta-Percha und Telegraph Works Co. in England erkannt. Erstmals in 1912 wurde Ruß als Füllstoff in einem Reifen eingesetzt. [1] Es wurde herausgefunden, dass sich durch den Einsatz von 50 phr Ruß (phr = parts per hundred rubber) der Abrieb von NR-Vulkanisaten verbessert und somit die Laufleistung von Reifen von vorher 6.000 km auf mindestens 50.000 - 80.000 km erhöht werden konnte. Die mechanischen Eigenschaften von Vulkanisaten auf Basis von synthetischen Kautschuken können durch den Einsatz von 50 phr Ruß auf das 10 bis 15 fache erhöht werden. [2] Diese Verstärkung von Elastomeren durch Füllstoffe ist ein Phänomen von weitreichender praktischer und technischer Bedeutung. Im Zuge der rasanten Entwicklung der Automobilindustrie wird seit 1925 Ruß als dominierender verstärkender Füllstoff verwendet. Bis heute wird Ruß überwiegend in den Produkten der Reifenindustrie (70 %) und für technische Gummiartikel (20 %) eingesetzt. Außerdem wird er auch als schwarzes Pigment (10 %) für Druckfarben, Lacke und Kunststoff verwendet. [3,4]

Die wichtigsten Anforderungen, die heute von den Kunden an Autoreifen gestellt werden, sind in Abbildung 1-1 dargestellt. Der Autofahrer erwartet eine möglichst gute Nassrutschfestigkeit, um z. B. bei Bremsvorgängen auf nasser Straße einen möglichst kurzen Bremsweg zu haben. Außerdem wird erwartet, dass der Abrieb gering und somit die Lebensdauer möglichst groß ist. Um möglichst wenig Kraftstoff zu verbrauchen, sollte außerdem der Rollwiderstand gering sein. Mit

verstärkenden Füllstoffen können diese Eigenschaften stark beeinflusst werden. Im Fall von Ruß als Füllstoff führt die Verbesserung einer Eigenschaft, z. B. verringerter Abrieb, gleichzeitig zu einer Verschlechterung einer oder sogar beider anderen Eigenschaften. Deshalb ist es durch den Einsatz von Ruß nicht möglich, eine der drei genannten Reifeneigenschaften zu verbessern, ohne eine der beiden anderen Eigenschaften zu verschlechtern. Aus diesem Grund wurde nach einer Alternative für Ruß als Verstärkungsmittel gesucht. Ungefähr 40 Jahre nach dem erstmaligen Einsatz von Ruß wurde Silica als Füllstoff in Gummimischungen auf Basis von Synthesekautschuken eingesetzt. Aber erst 1992 gelang der Durchbruch des Füllstoffes Silica in der Reifenbranche, nachdem es der Fa. Michelin beim sogenannten „green tire“ gelungen war, mit Hilfe eines bifunktionellen Silans eine chemische Kopplung zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff zu erzeugen. [5,6] Mit der Silicatechnologie ist es möglich geworden, eine oder zwei der wichtigsten Reifeneigenschaften gleichzeitig zu verbessern, ohne dabei die andere bzw. die anderen Eigenschaften zu verschlechtern. Auf diese Weise konnten rollwiderstands-optimierte PKW-Reifen auf Basis von Synthesekautschuk auf den Markt gebracht werden, die trotzdem eine gute Nassrutschfestigkeit aufwiesen und ebenso gut, wenn nicht sogar besser, haltbar sind als rußgefüllte Reifen. Die Silicatechnologie ist heute Stand der Technik bei der Herstellung von Laufflächen für PKW-Reifen und hat entscheidend zur Verbesserung der Reifeneigenschaften beigetragen. [7] In der EU wurde am 1. November 2012 ein Kennzeichnungssystem für Autoreifen eingeführt. Dadurch ist es möglich, dass die Verbraucher die besten Reifen unter den Aspekten Kraftstoffeffizienz, Nasshaftung und externes Rollgeräusch auswählen können. [8]

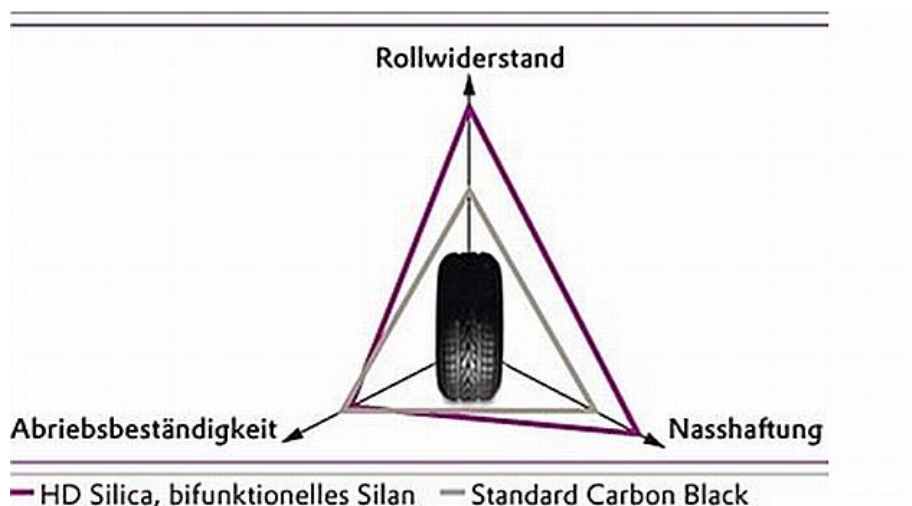


Abbildung 1-1: Magisches Dreieck der Reifeneigenschaften [9]

Anders als bei PKW-Reifenlaufflächen, bei denen Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) bzw. Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk (SSBR) eingesetzt wird, wird bei LKW-Reifen NR eingesetzt. Aufgrund der hohen mechanischen Anforderungen besteht die Lauffläche von LKW-Reifen in den meisten Fällen aus rußgefülltem NR. Der Einsatz von Silica in NR-Vulkanisaten ist mit Schwierigkeiten verbunden, so dass hier auch heute noch im wesentlichen Ruße als verstärkende Füllstoffe zum Einsatz kommen. Es besteht jedoch ein großes Interesse daran, die Silicatechnologie auch bei NR-Mischungen einzusetzen oder aber das NR/Ruß-System auf ähnliche Weise zu modifizieren, d.h. durch oberflächenmodifizierte Ruße eine chemische Bindung zwischen NR und Ruß zu bewirken. Bedingt durch eine chemische Kopplung zwischen dem Ruß und der NR-Matrix können sich, ähnlich wie bei dem SSBR/Silica/Silan-System, stärkere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und somit verbesserte Möglichkeiten ergeben, die Leistungsfähigkeit von LKW-Reifen weiter zu erhöhen. Vor diesem Hintergrund kann die vorliegende Dissertation einen Beitrag dazu leisten, den wirkungsvollen Einsatz oberflächenmodifizierter Ruße zur Optimierung von NR-Vulkanisation zu ermöglichen.

Der Nachweis der chemischen Kopplung zwischen Polymer und Füllstoff erfolgt bei SSBR/Silica/Silan-Mischungen in der Praxis üblicherweise auf indirekte Weise durch Bestimmung des Payne-Effekts. [10] Man geht dabei davon aus, dass die polare (hydrophile) Silica durch Reaktion mit einem geeigneten bifunktionellen Silan hydrophobiert und dadurch die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen stark herabgesetzt werden. Im Vergleich zu Mischungen, die unsilanisierte Silica enthalten, wird bei Mischungen mit silanisierter Silica eine deutlich geringere Amplitudenabhängigkeit des Speichermoduls beobachtet. Die starke Abnahme des Speichermoduls bei Mischungen mit unsilanisierter Silica wird auf den Abbau des Füllstoffnetzwerkes zurückgeführt, das sich als Folge der starken Dipol-Wechselwirkungen zwischen den OH-Gruppen an der Silicaoberfläche ergibt. Ein Nachteil ist in der Tatsache zu sehen, dass der Payne-Effekt nur bei hohem Füllstoffgehalt, d.h. oberhalb der Perkolationsschwelle, in Erscheinung tritt. Bei Mischungen mit geringem Füllstoffgehalt ist der Payne-Effekt nur schwach ausgeprägt und diese Methode deshalb weniger geeignet. Eine andere Methode zum Nachweis der chemischen Ankopplung von SSBR an die Silicaoberfläche, die im Gegensatz zum Payne-Effekt auch bei geringem Füllstoffgehalt einsetzbar ist, wurde von Vennemann et al. [11,12] vorgeschlagen. Dabei wird das thermoelastische Verhalten von Vulkanisaten bei konstanter Dehnung in einem Temperaturbereich von 23 °C bis 220 °C untersucht. Während des Aufheizens einer gedehnten Elastomerprobe kommt es zu einem Spannungsanstieg, der bei gefüllten Elastomeren durch physikalische und chemische Relaxationsprozesse überlagert und somit teilweise kompensiert wird. Da bei Mischungen mit unsilanisierter Silica nur schwächere, physikalische Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen existieren, kommt es hier bei ca. 50 °C zu einer Spannungsabnahme, die durch die

Ablösung von Polymersegmenten von der Silicaoberfläche zu erklären ist. Dieser Relaxationsprozess ist bei einer chemischen Kopplung zwischen Polymer und Silica weniger stark ausgeprägt, d.h. in diesem Temperaturbereich ist nur eine deutlich verringerte Spannungsabnahme messbar. Gleichzeitig ist das Spannungsniveau höher und der thermoelastische Spannungsanstieg deutlich stärker ausgeprägt. Beides ist auf die chemische Kopplung zurückzuführen, die einerseits eine höhere Netzwerkdicke bewirkt und andererseits eine Ablösung der Polymersegmente von der Silicaoberfläche verhindert. Durch Differentiation der Spannungs-Temperaturkurven nach der Temperatur werden temperaturabhängige Relaxationsspektren erhalten, in denen sich geringe Spannungsänderungen deutlich in Form von lokalen Maxima widerspiegeln. Die auch als TSSR (temperature scanning stress relaxation) bezeichnete Methode stellt somit eine sinnvolle Ergänzung zu Payne-Effekt-Messungen dar, mit der bereits geringe Unterschiede in Bezug auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen detektiert werden können.

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Wirkung von oberflächenmodifizierten Rußen in Naturkautschuk zu leisten. Anhand der durchgeführten Untersuchungen sollen die grundlegenden Mechanismen bezüglich des Einflusses von oberflächenmodifizierten Rußen auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, das Vulkanisationsverhalten und die Verstärkungswirkung aufgeklärt werden. Aufbauend auf den generierten Ergebnissen sollen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Potentials von oberflächenmodifizierten Rußen als neuem Füllstoff für die Gummiindustrie gezogen werden.

2 Verstärkungswirkung von Ruß in Naturkautschuk basierten Kompositen

2.1 Innere Struktur und besondere Eigenschaften des Naturkautschuks

2.1.1 Gewinnung und Handelsformen

Naturkautschuk (NR) wird aus dem Milchsaft (Latex) des Gummibaumes (*Hevea Brasiliensis*) gewonnen. Hevea-Latex ist eine komplexe Dispersion aus Latex Partikeln (Kautschuk-Kohlenwasserstoff, Proteinen, Lipiden) und Wasser. Der Kautschukanteil von Festnaturkautschuk beträgt ca. 94 %; den Rest bilden sogenannte Kautschukbegleitstoffe, z.B. Proteine, Lipide, Harze und anorganische Bestandteile.

Auf dem Markt wird Naturkautschuk in drei Kategorien unterteilt: Konventionelle Naturkautschuksorten, technisch spezifizierter Kautschuk (TSR) und Spezialtypen. Zu den konventionellen Naturkautschuksorten gehören z.B. Ribbed Smoked Sheet (RSS), Air Dried Sheet (ADS), White und Pale Crepe sowie Brown Crepe. Technisch spezifizierter Kautschuk (TSR) wird nach den jeweiligen Herstellerländer gekennzeichnet, wie z.B. Standard Malaysian Rubber (SMR), Standard Indonesian Rubber (SIR) und Standard Thai Rubber (STR). Zu den Spezialtypen gehören z.B. flüssiger Naturkautschuk (LNR), deproteiniertes Naturkautschuk (DPNR), epoxidierter Naturkautschuk (ENR) und vorvernetzter Naturkautschuk (Superior Processing Naturkautschuk). [13]

2.1.2 Die besondere Struktur des Naturkautschuks

2.1.2.1 Chemische Struktur

Die Polymerkette von NR besteht aus linear aufgebautem cis-1,4-Polyisopren. [14] Die Strukturformel ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Dichte von NR beträgt 0.915 g/cm^3 bei 20 °C und die Glasübergangstemperatur T_g liegt bei ca. -68 °C . [13]

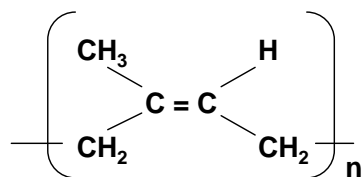


Abbildung 2-1: Strukturformel der Wiederholungseinheit von cis-1,4-Polyisopren.

Die innere Struktur von NR wurde durch NMR-Untersuchungen identifiziert. [15] Die Kautschukette besteht danach aus einer langen Sequenz von 1000 - 3000 cis-1,4-Isopren Einheiten und enthält an den Kettenenden zwei unterschiedliche Endgruppen, die als α - und ω -Endgruppe bezeichnet werden. Die α -Endgruppe besteht aus Mono- und Diphosphat-Gruppen, die durch Wasserstoffbrücken oder ionische Bindungen mit Phospholipiden verknüpft sind. Die ω -Endgruppe ist eine modifizierte Dimethylallyl-Einheit mit funktionellen Gruppen, die auf der einen Seite mit Protein-Partikeln im NR und auf der anderen Seite über zwei bis drei trans-1,4-Isopren-Einheiten mit der Polymerhauptkette verbunden sind (Abbildung 2-2). Es wird vermutet, dass die funktionellen Gruppen an beiden Endgruppen eine wichtige Rolle bei der Verzweigung und Gelbildung in NR spielen. [15]

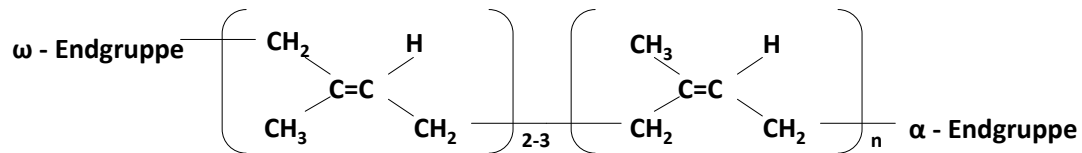


Abbildung 2-2: Struktur der Naturkautschukette.

Im Naturkautschuk existieren eine Gel- und eine Sol-Phase, die in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt sind. Die Polymerketten, die durch Endgruppen mit Proteinen und Phospholipiden verknüpft sind, bilden ein natürliches Netzwerk, das auch als Gel-Phase bezeichnet wird. Die frei beweglichen Kautschukketten bilden die Sol-Phase, die in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden kann [16–18]. Der Gel-Gehalt ist nicht konstant, sondern variiert mit der Lagerzeit und wird dabei durch die jeweiligen Lagerungsbedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit) beeinflusst. Neben der Mikro- und Makrostruktur spielt die Mesostruktur (Abbildung 2-3) eine wichtige Rolle in Bezug auf die die besonderen Eigenschaften des NR.

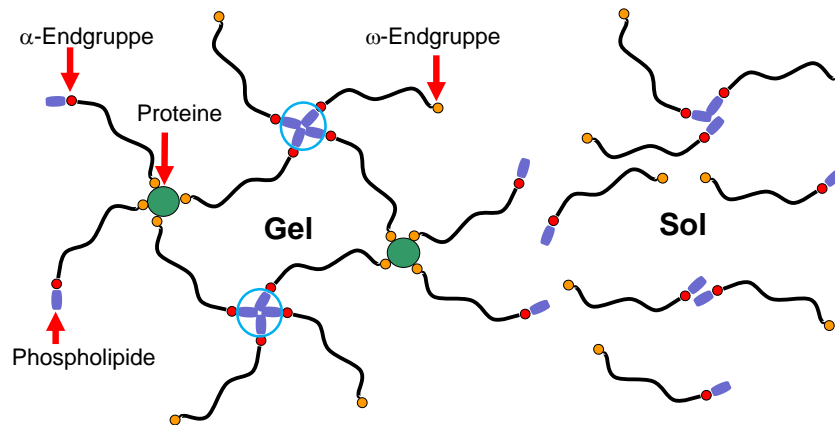


Abbildung 2-3: Mesostruktur des Naturkautschuks nach [15].

2.1.2.2 Kautschukbegleitstoffe

NR-Latex ist eine Dispersion von Latexpartikeln in Wasser, wobei der Kautschukanteil ca. (25-30) % beträgt. Die Latex-Partikel bestehen aus Polymerketten, die, wie in Abbildung 2-4 dargestellt, von einer Phospholipid- und einer Proteinschicht umgeben sind. Dabei bilden die Phospholipide die innere und die Proteine die äußere Schicht. [19]

Proteine sind aus unterschiedlichen Aminosäuren aufgebaute biologische Makromoleküle. Die Aminosäuren sind durch Peptidbindungen zu Ketten miteinander verbunden. Der Proteingehalt in Festnaturkautschuk beträgt normalerweise ca. 2,2 % und beeinflusst die charakteristischen Eigenschaften von NR, insbesondere die Vulkanisationseigenschaften. [13]

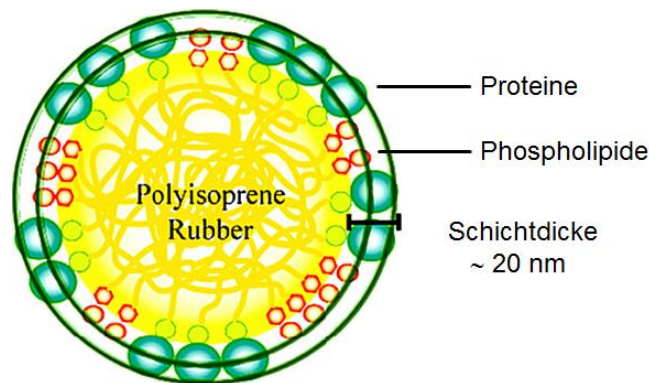


Abbildung 2-4: Schematische Struktur der NR-Latexpartikel. [20]

Lipide sind überwiegend wasserunlösliche Naturstoffe und können in sieben Untergruppen unterteilt werden. Die Lipide in Naturkautschuk bestehen dabei aus ca. 54 % neutralen Lipiden, ca. 14 % Phospholipiden und ca. 32 % Glykolipiden. Die neutralen Lipide bestehen aus 14 Substanzen, die wichtigste Substanz davon ist freie Fettsäure [13]. Die Fettsäuren existieren in NR in zwei unterschiedlichen Zuständen. Sie können an die Polymerkette gebunden oder ungebunden und nur physikalisch in NR gemischt sein. Die Fettsäuren, die an die Polymerkette gebunden sind, sind in Tabelle 2-1 zusammengefasst. Die freien Fettsäuren, wie Stearinsäure und Linolensäure, dienen als Kristallisationskeime und beschleunigen die Kristallisation des NRs. Freie Tocotrienole aus freien Fettsäuren sind die wichtigsten Antioxidantien von Naturkautschuk. [21]

Tabelle 2-1: Die gebundenen Fettsäuren in Naturkautschuk. [22]

Fettsäure		Chemische Struktur	Schmelzpunkt
Caprinsäure	C _{10:0}	C ₉ H ₁₉ COOH	31,0 °C
Laurinsäure	C _{12:0}	C ₁₁ H ₂₃ COOH	43,2 °C
Myristinsäure	C _{14:0}	C ₁₃ H ₂₇ COOH	53,9 °C
z.B. Myristoleinsäure	C _{14:1}	C ₁₃ H ₂₅ COOH	
Palmitinsäure	C _{16:0}	C ₁₅ H ₃₁ COOH	62,8 °C
z.B. Palmitoleinsäure	C _{16:1}	C ₁₅ H ₂₉ COOH	
Stearinsäure	C _{18:0}	C ₁₇ H ₃₅ COOH	69,6 °C
z.B. Petroselinensäure	C _{18:1}	C ₁₇ H ₃₃ COOH	
z.B. Linolsäure	C _{18:2}	C ₁₇ H ₃₁ COOH	
z.B. Calendulasäure	C _{18:3}	C ₁₇ H ₂₉ COOH	
Arachinsäure	C _{20:0}	C ₁₉ H ₃₉ COOH	75,4 °C
Behensäure	C _{22:0}	C ₂₁ H ₄₃ COOH	

2.1.2.3 Anomale funktionelle Gruppen in Naturkautschuk

Studien zur Charakterisierung des NR mit Hilfe der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), ¹³C-NMR und ¹H-NMR zeigen, dass in den Kautschukmolekülen auch funktionelle Gruppen, wie Epoxid, Carbonyl und Lacton vorhanden sind. [23–25] Es wird von einigen Autoren angenommen, dass diese reaktiven Gruppen in der Hauptkette der Naturkautschukmoleküle für die Bildung des Gels verantwortlich sind und außerdem zu Verzweigungen führen und die Lagerungsverhärtung (storage hardening) in NR bewirken. [26,27] Es wird außerdem vermutet, dass die Ankopplung zwischen der ω-Endgruppe und den Protein-Partikeln vermutlich aus der Reaktion von Aldehyd- und Epoxidgruppen mit Aminosäuren resultiert. [28]

2.1.3 Besondere Eigenschaften von Naturkautschuk

2.1.3.1 Spontane Kristallisation des Naturkautschuks

NR kann wegen des stereoregulären Aufbaus der Polymerhauptkette spontan kristallisieren. [18] Die Dichte der Kristallite beträgt 1,0 g/cm³, während der vollständig amorphe Kautschuk eine geringere Dichte von 0,91 g/cm³ aufweist. Das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit liegt bei -25 °C. [29] Im ungedehnten Zustand ist der Schmelzbereich der Kristallite eine Funktion der Kristallisationstemperatur und steigt mit der Kristallisationstemperatur an. [30] Die Schmelztem-

peratur liegt dabei immer ca. (7-10) °C höher als die Kristallisationstemperatur. [31,32] Die Struktur der spontan gebildeten Kristallite in NR ist noch nicht eindeutig aufgeklärt. Ursprünglich wurde angenommen, dass die Kristallstruktur von NR monoklin ist. Neuere Arbeiten gehen von einer orthorhombischen Struktur aus [33].

2.1.3.2 Dehnungskristallisation

Mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden (WAXD) wurde nachgewiesen, dass Naturkautschuk sowohl im unvernetzten, als auch im vernetzten Zustand bei hohen Dehnungen kristallisiert. Während des Deformationsprozesses erfolgt zunächst eine Orientierung der Polymerketten und ab ca. 300 % Dehnung beginnen die Polymerketten zunehmend zu kristallisieren. Diese dehnungsinduzierte Kristallisation führt zu einem zusätzlichen Spannungsanstieg. Nach der Entlastung oder bei Erwärmung können die dabei gebildeten Kristallite wieder aufgelöst werden. [34,35] In unvernetztem NR hängt die Dehnungskristallisation stark vom Gelgehalt ab, d.h. von dem natürlich gebildeten Netzwerk innerhalb des NR. [36]

2.1.3.3 Lagerungseffekt des Naturkautschuks

Ein weiteres besonderes Phänomen des NR ist die lagerungsbedingte Änderung von Eigenschaften. Bei NR ist zu beobachten, dass während der Lagerung die Härte sowie die Mooney-Viskosität zunehmen und gleichzeitig eine Veränderung der mechanischen und dynamischen Eigenschaften stattfindet. Der Lagerungseffekt wird auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt; insbesondere Kristallisation der Polymerketten und Bildung eines natürlichen Netzwerkes (Gel). [15] In Abbildung 2-5 ist ein Modell für die Struktur des Gels in Naturkautschuk nach Lagerungshärtung dargestellt, das in der aktuellen Literatur diskutiert wird [18,37]. Wassermoleküle, die in Naturkautschuk zwischen den Endgruppen der Polymerketten und den Kautschukbegleitstoffen eingelagert sind, entweichen während der Lagerungszeit. Während dieses Prozesses entstehen Wasserstoffbrücken zwischen den ω -Endgruppen und Protein-Partikeln. Gleichzeitig kommt es zwischen den Phospholipiden und α -Endgruppen durch ionische Bindungen zur Bildung von Mizellen.

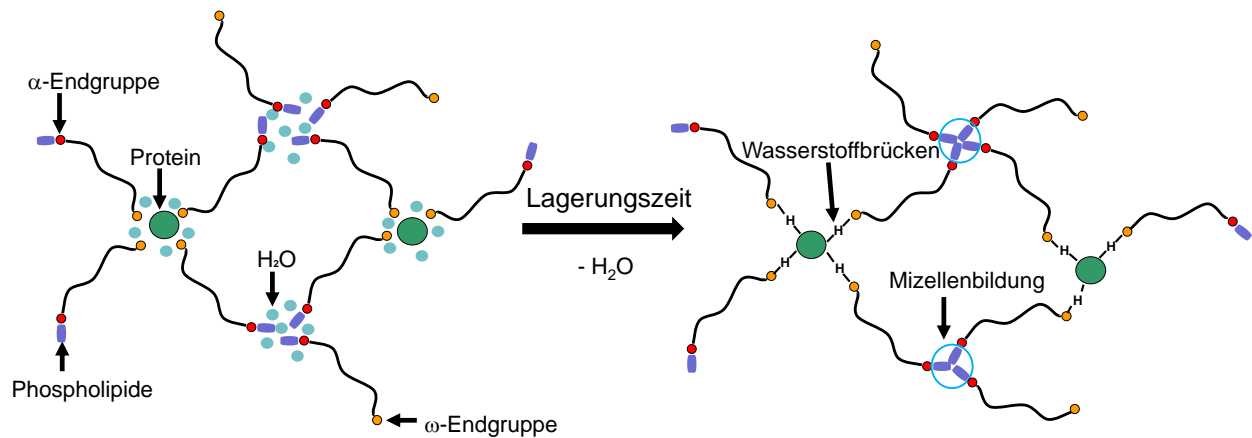


Abbildung 2-5: Vorgeschlagene Struktur des Gels in Naturkautschuk nach Lagerung. [18]

2.1.3.4 Vernetzung von Naturkautschuk mit Hilfe von Schwefel-Beschleuniger-Systemen

Als Vulkanisation bezeichnet man das Verfahren zur Herstellung von Elastomeren aus Kautschuk durch deren weitmaschige chemische Vernetzung. Umgangssprachlich werden Elastomere auch als Gummi bezeichnet. Die kovalente Vernetzung zwischen den Kautschukketten kann durch verschiedene chemische Reaktionen erfolgen. Die größte Bedeutung hat dabei die Vernetzung mit Schwefel-Beschleuniger-Systemen, an zweiter Stelle folgt die Vernetzung mit Peroxiden.

Eine Voraussetzung für die Schwefelvernetzung ist, dass der Kautschuk entweder in der Hauptkette (Dien-Kautschuke) oder in der Seitengruppe (z. B. EPDM) Doppelbindungen enthält. Ein großer Vorteil der Schwefelvulkanisation ist, dass die Vernetzungsreaktion unempfindlich gegen die meisten Mischungsbestandteile sowie Wasserstoff und Sauerstoff ist.

Die Schwefel-Beschleuniger-Systeme bestehen aus Schwefel, Beschleuniger und Aktivatoren. Normalerweise werden Zinkoxid (ZnO) und Stearinsäure als Aktivatoren verwendet. Sie verstärken die Effizienz der Beschleuniger, so dass sich die notwendige Vulkanisationszeit erheblich reduziert. Die Reaktionsmechanismen des Schwefel-Beschleuniger-Systems sind sehr komplex und sind Gegenstand vieler Forschungsaktivitäten. Zur Unterteilung der Vernetzungsreaktionen wurden mehrere Untergruppen eingeführt. Eine breite Übereinstimmung in Bezug auf die grundlegenden Schritte der beschleunigten Schwefelvulkanisation wurde von Morrison und Porter vorgeschlagen. In Abbildung 2-6 ist der Ablauf der Vernetzungsreaktion schematisch dargestellt. [38,39] Die beschleunigte Schwefelvulkanisation besteht aus drei Bereichen:

- a) Beschleunigerchemie - diese beinhaltet die Reaktionen, die zur Bildung eines Schwefelübertragungskomplexes führen.
- b) Vernetzungschemie - enthält die Reaktionen, die zur Bildung von Vernetzungsstellen führen.
- c) Nachvernetzungschemie - beinhaltet die Reaktionen, die zur Verdichtung der Vernetzung und zum Abbau von Vernetzungsstellen führen kann.

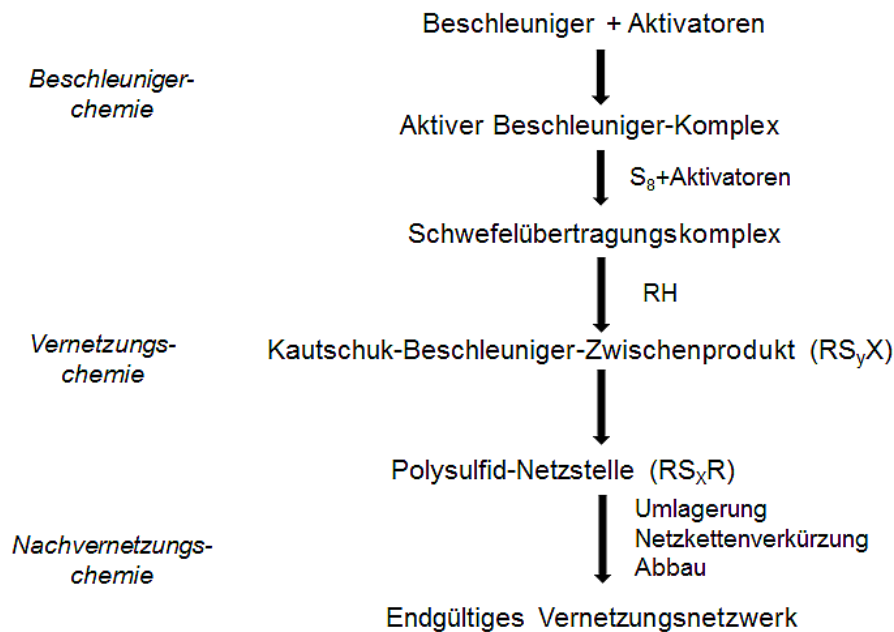


Abbildung 2-6: Skizze des Reaktionsprozess für die Schwefelvulkanisation. (R = Kautschukketten, X = Beschleunigerrest, RH = Rubber-Kohlenwasserstoff) nach [39]

Bei der Vernetzung mit Schwefel bilden sich monosulfidische, disulfidische und polysulfidische Schwefelbrücken. (s. Abbildung 2-7) Die Bindungsenergien sind unterschiedlich. Monosulfidische Schwefelbrücken weisen die höchste Bindungsenergie auf und verleihen den Vulkanisaten eine hohe thermische Stabilität. Disulfidische und polysulfidische Schwefelbrücken verfügen über eine geringere Bindungsenergie und sind deshalb thermisch weniger stabil. In Bezug auf die dynamisch mechanischen Eigenschaften ist es umgekehrt. Vulkanisate mit polysulfidischen Netzbrücken sind unter dynamischer Beanspruchung stabiler als solche mit di- und monosulfidischen Netzbrücken.

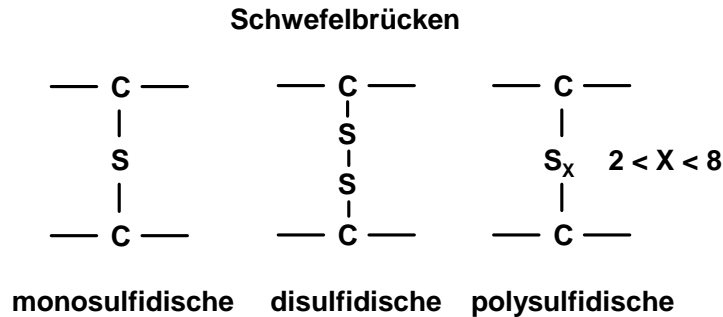


Abbildung 2-7: Schematische Darstellung der chemischen Struktur der Schwefelbrücken.

Man verwendet häufig Kombinationen verschiedener Beschleuniger zur Optimierung der Vernetzungssysteme, wobei zwischen drei Arten von Schwefel-Vernetzungssystemen, dem CV (conventional vulcanisation)-System, dem SEV (semi-efficient vulcanisation)-System und dem EV (efficient vulcanisation)-System unterschieden wird (s. Tabelle 2-2). Das CV-System führt zu überwiegend polysulfidischen Netzbrücken, während das EV-System überwiegend monosulfidische Netzbrücken ergibt. Das SEV-System stellt einen Kompromiss zwischen dem CV-System und EV-System dar.

Tabelle 2-2: Typische Zusammensetzung der Schwefel-Beschleuniger-Systeme. [13]

Vernetzungssystem	Beschleunigeranteil	Schwefelanteil
CV-System	0,5 phr	2,5 phr
SEV-System	1 – 2 phr	1 – 1,5 phr
EV-System	3 – 6 phr	0,2 – 0,5 phr

2.2 Oberflächenstruktur von Ruß und Modifizierungsverfahren der Rußoberfläche

2.2.1 Herstellungsprozesse

Die Bedeutung von Ruß als dominierender verstärkender Füllstoff hat in der Gummiindustrie immer weiter zugenommen. Die unterschiedlichen Anforderungen ergeben sich aus den unterschiedlichen Anwendungsgebieten. Um alle Anforderungen erfüllen zu können, wurden verschiedene Herstellungsverfahren, wie das Furnace-Verfahren, das Flammruß-Verfahren, das Channel-Verfahren, das Gasruß-Verfahren, das Thermalruß-Verfahren und das Acetylenruß-Verfahren entwickelt. Die Herstellungsverfahren unterscheiden sich in Bezug auf die Ausbeute,

die Morphologie (Teilchen-Größe, Anisotropie, Teilchengrößenverteilung) und die Eigenschaften der dabei erzeugten Ruße.

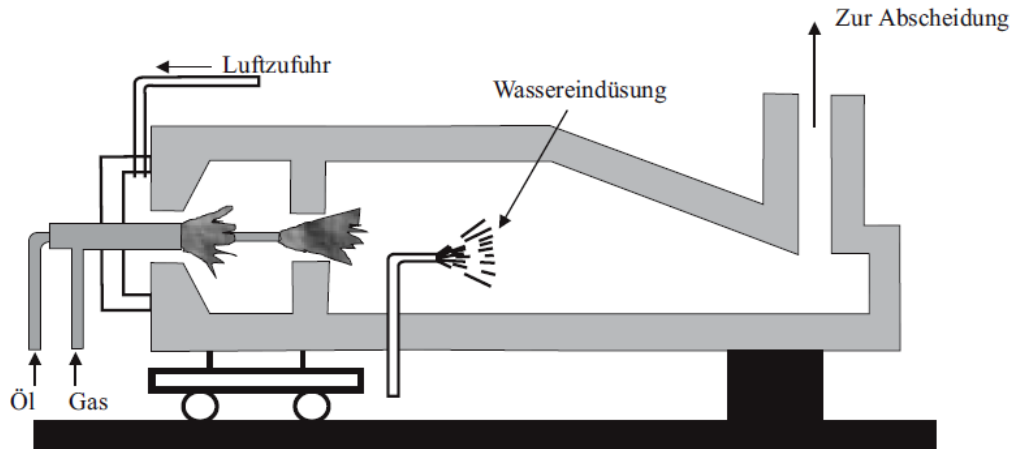


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung eines Furnaceruß-Reaktors. [40]

Mehr als 98 % der Industrieruße werden im Furnace-Verfahren produziert, wobei Furnaceruße hauptsächlich als Gummiruße für die Verstärkung von Kautschuken eingesetzt werden. [40] Der gesamte Herstellungsprozess findet bei diesem Verfahren in einem feuerfesten Ofen statt. In Abbildung 2-8 ist ein Furnaceruß-Reaktor schematisch dargestellt. Ein Gemisch aus Luft und Erdgas (manchmal wird auch noch Sauerstoff beigemischt) wird dabei in der Brennzzone bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1900 °C verbrannt. Der vorgeheizte Rußrohstoff (aromatische Öle) wird so homogen wie möglich durch eine feine Düse in die Brennzzone gespritzt. Nach der Reaktion werden die Reaktionsgase mit Wasser auf ca. 700 °C abgekühlt. Das Restgas besteht aus Wasserdampf, Stickstoff und Kohlenstoffoxide, die zur Nachverbrennung benutzt werden. Der so produzierte Ruß wird in einem Mehrkammer-Schlauchfilter im Rußofen abgeschieden. Durch Variation der Verhältnisse zwischen Erdgas, Luft und Rußrohstoff können die Temperatur der Brennzzone und die Gasgeschwindigkeit verändert und somit der Primärteilchendurchmesser des Rußes beeinflusst werden. Je nach Herstellungsbedingungen lassen sich auf diese Weise verschiedene Ruße produzieren. Die mittlere Primärteilchengröße von Furnaceruß liegt im Bereich von (10 - 80) nm. [41,42]

2.2.2 Parameter zur Klassifizierung von Rußen

Die Eigenschaften von Füllstoffen werden durch die Größe der Partikel und deren geometrischer Struktur bestimmt. Zur Charakterisierung der Partikelgröße wird die spezifische Oberfläche angegeben, während sich die geometrische Struktur indirekt durch die Ölabsorptionszahl (OAN = oil absorption number) beschreiben lässt. Beide Parameter werden dazu benutzt, um die auf

dem Markt verfügbaren Ruße zu klassifizieren. Weitere Parameter zur Charakterisierung von Rußen sind u.a. die Schüttdichte, Perlgröße, Perlhärte, Siebrückstand, Feuchtegehalt und pH-Wert.

Die spezifische Oberfläche wird durch die Adsorption niedermolekularer Substanzen, wie z.B. Stickstoff, Jod oder Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) bestimmt. [43,44] Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach der BET-Methode wird N_2 aus der Gasphase an der Rußoberfläche adsorbiert. Im Gegensatz dazu erfolgt die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit Jod und CTAB durch Adsorption aus der flüssigen Phase. Aufgrund der unterschiedlichen Größe der adsorbierenden Teilchen ergeben sich unterschiedliche Werte für die spezifische Oberfläche. Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche durch N_2 -Adsorption ergibt sich ein Wert, der die innere und äußere Oberfläche beschreibt. Die Bestimmung mit CTAB liefert ein Maß für die äußere Oberfläche (ohne Poren), während bei Jod ein Teil der Poren mit erfasst wird. Eine andere Kenngröße zur Charakterisierung der spezifischen Oberfläche ist die STSA (statistical thickness surface area), die ebenfalls durch Adsorption von N_2 gewonnen wird. [43]

Zur Charakterisierung der Struktur der Füllstoffpartikel wird gemessen, wieviel Öl (Paraffinöl) von dem Füllstoff absorbiert werden kann, wobei die Menge des absorbierten Öls als Maß für das Leervolumen zwischen den Teilchen betrachtet wird. Je größer die Komplexität der Oberflächenstruktur, desto größer ist das Leervolumen. Die Eigenschaften des Füllstoffs werden darüber hinaus durch die Größenverteilung der Aggregate und der Agglomerate beeinflusst. Zusätzlich wird die Öladsorption auch nach mechanischer Vorbelastung auf den Ruß durchgeführt (COAN). [45–47] Durch diese mechanische Vorbelastung werden die Agglomerate teilweise zerstört und man erhält einen Wert, der mehr praxisrelevant ist.

2.2.3 Morphologie des Ruß und Mikrostruktur der Rußoberfläche

Der mittlere Durchmesser der Primärteilchen von Rußen beträgt 10 nm bis 300 nm. Die Aggregate sind die kleinste stabile Struktureinheit in einer rußgefüllten Kautschukmischung. Sie bestehen aus mehreren Primärteilchen, die fest miteinander verbunden sind. Die Durchmesser der Aggregate liegen zwischen 100 nm und 800 nm. [13] Die Aggregate können sich durch van der Waals-Kräfte zu Agglomeraten zusammenlagern. Diese Agglomerate können während des Mischprozesses durch Scherkräfte aufgebrochen werden.

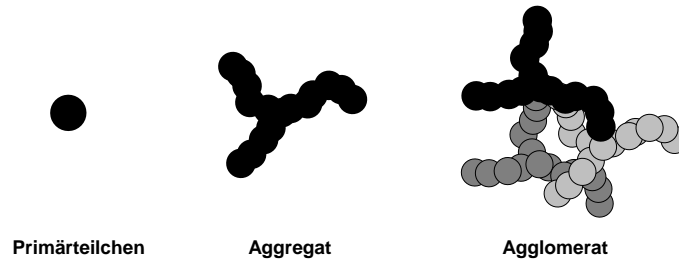


Abbildung 2-9: Hierarchische Struktur von Ruß (schematisch). [48]

Aggregate (s. Abbildung 2-10) bestehen aus mehreren kugelförmigen Primärteilchen, die während der Rußproduktion aus Flüssigkeitstropfen entstehen und miteinander verschmelzen. Die Primärteilchen setzen sich aus vielen kleinen graphitartigen Basalstruktureinheiten zusammen. Innerhalb der Primärteilchen sind die Basalstruktureinheiten in der Nähe der Teilchenoberfläche parallel zu dieser orientiert. Die Basalstruktureinheiten bestehen aus 3 bis 4 Kohlenstoffschichten, die parallel zueinander liegen und häufig gegenseitig versetzt und axial verdreht sind. [49] Am Rand der Kohlenstoffschichten können sich damit festverbundene funktionelle Gruppen befinden.

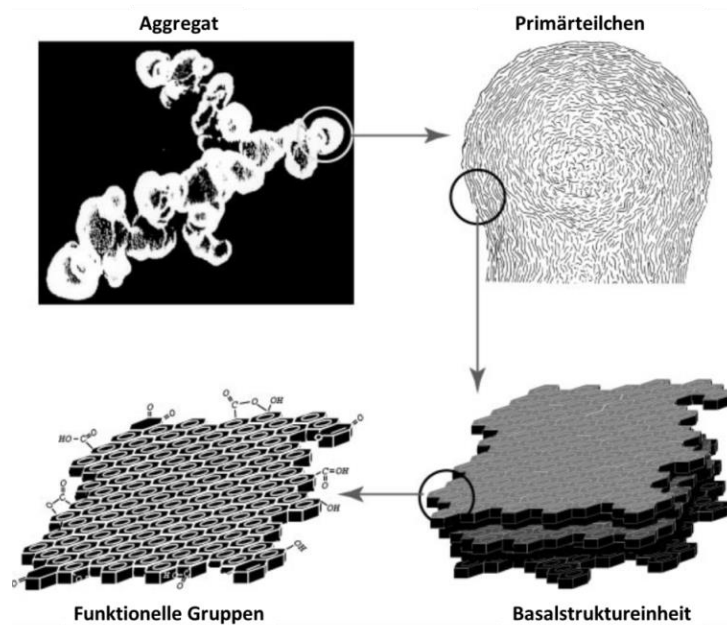


Abbildung 2-10: Schematisches Strukturmodell der Rußoberfläche. [48–52]

Die Anordnung der Kohlenstoffatome in Ruß wurde durch Röntgenbeugungsverfahren bestimmt. [49,53] In Abbildung 2-11 ist die innere Struktur der Basalstruktureinheit in Ruß (rechts) und die

Struktur des Graphits (links) dargestellt. Die Struktur innerhalb einer Kohlenstoffschicht ist in beiden Fällen gleich, wobei der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 0,142 nm beträgt, während der Abstand zwischen den Kohlenstoffschichten aber unterschiedlich ist. Im Graphit beträgt der Schichtabstand 0,335 nm und bei der Basalstruktur in Ruß ist der Abstand im Bereich von 0,350 nm bis 0,365 nm.

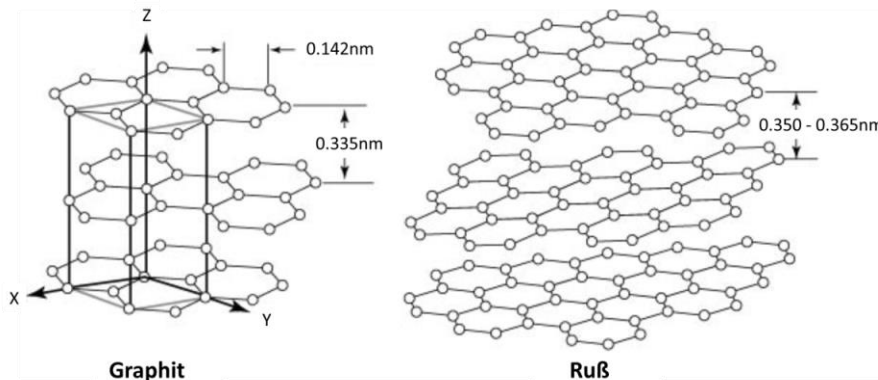


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Mikrostruktur der Basalstruktureinheiten. [48,51,53]

2.2.4 Modifizierungsverfahren des Rußes und mögliche funktionelle Gruppen an der Rußoberfläche

Furnaceruße bestehen überwiegend aus Kohlenstoff (97 % bis 99 %). Andere wichtige Komponenten sind Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff. Der Sauerstoffgehalt ist geringer als 1 %. Der Wasserstoffgehalt liegt bei ca. 0,3 bis 0,6 % und der Stickstoffgehalt beträgt ca. 0,2 bis 0,3 %. Darüber hinaus kann auch eine kleine Menge an Schwefel (< 1 %) enthalten sein, die aus dem Rohöl stammt. [54,55] Durch eine oxidative Nachbehandlung kann die Rußoberfläche unabhängig von dem Herstellungsprozess modifiziert werden. Dazu werden HNO_3 , NO_2 und O_3 als Modifizierungsreagenzien eingesetzt [55–61]. In Tabelle 2-3 sind einige Modifizierungsverfahren zusammengefasst und miteinander verglichen. Der Sauerstoffgehalt des Rußes kann durch die Oxidation bis auf 20 % erhöht werden. Durch die Erzeugung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen wird die Rußoberfläche polar. In einigen Anwendungsbereichen ist dies notwendig, z. B. ist dies eine Grundvoraussetzung für den Einsatz als Farbstoff in Druckertinte.

Tabelle 2-3: Verfahren zur Modifizierung der Rußoberfläche

Reagenzien	HNO ₃	O ₂	NO ₂ /O ₂	O ₃
Modifizierungsverfahren	HNO ₃ wird im Wasser beim Pelletieren des Rußes eingesetzt	O ₂ wird auf die Rußoberfläche aufgeblasen	NO ₂ /O ₂ wird auf die Rußoberfläche aufgeblasen	O ₃ wird auf die Rußoberfläche aufgeblasen
Reaktionstemperatur	Trocknungsprozess	350°C – 700 °C	200°C – 300°C	Raumtemperatur
Vorteile	Verfahren ist einfach durchführbar	Pulverförmiges Produkt	Pulverförmiges Produkt Hohe Anzahl von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen	Pulverförmiges Produkt Hohe Anzahl von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen
Nachteil	Hohe Korrosivität durch HNO ₃	Hohe Reaktionstemperatur, dadurch gleichzeitige Zersetzungsreaktion der funktionellen Gruppen.		

Ein Vorschlag für die chemische Struktur der möglichen sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen an der Rußoberfläche ist in Abbildung 2-12 dargestellt. [52,59] Dies macht deutlich, dass die chemische Struktur der Rußoberfläche sehr komplex sein kann. Alle Oberflächengruppen können gleichzeitig an der Rußoberfläche existieren und es ist schwer, die einzelnen funktionellen Gruppen experimentell nachzuweisen. Wichtige Kenngrößen zur Unterscheidung der verschiedenen funktionellen Gruppen sind die Zersetzungstemperatur und das dabei abgespaltene gasförmige Produkt sowie die Acidität bzw. Basizität der wässrigen Suspension. [62] Bestimmte funktionelle Gruppen werden in einem bestimmten Temperaturbereich von der Rußoberfläche abgespalten. [63–65] In Tabelle 2-4 sind die möglichen Zersetzungstemperaturen, die abgespaltenen Gase und die Acidität bzw. Basizität in wässriger Suspension zusammengestellt.

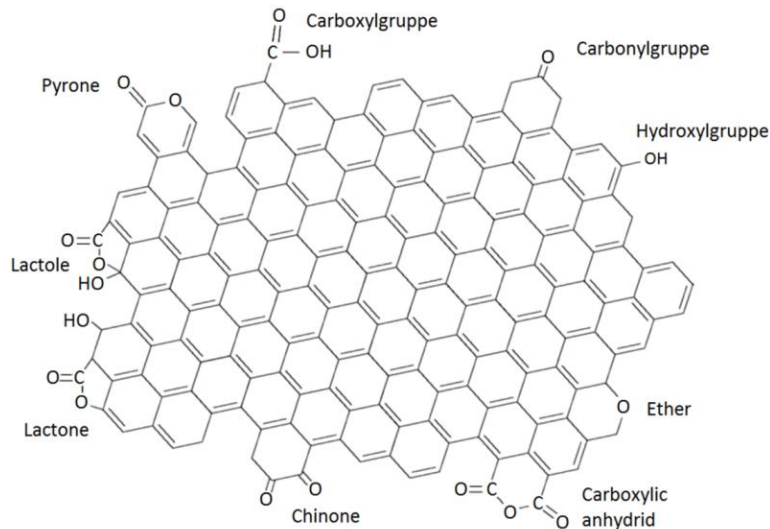


Abbildung 2-12: Die chemische Struktur der sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche.

Tabelle 2-4: Kenngrößen der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen. [62–68]

Sauerstoffhaltige Oberflächengruppe	Acidität bzw. Basizität in wässriger Suspension	Gasförmige Zersetzungsprodukte	Zersetzungstemperatur [°C]
Carboxylgruppe	stark sauer	CO ₂	100 - 400
Anhydrid	stark sauer	CO / CO ₂	250 - 440
Lacton	schwach sauer	CO ₂	350 - 600
Hydroxylgruppe	sauer	CO	600 - 700
Ether	neutral	CO	700
Carbonylgruppe	schwach sauer	CO	700 – 980
Keton	basisch	CO	700 – 980
Chinon	schwach sauer	CO	700 - 1000
Pyron	basisch	CO	> 900

Ein qualitativer und quantitativer Nachweis der Oberflächengruppen kann durch Kombination von verschiedenen Analysemethoden, wie der temperaturprogrammierten Desorption (TPD), der Thermogravimetrie (TGA), der Neutralisationstitation, der Infrarot-Spektroskopie sowie mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erfolgen. Auf Grund von unterschiedlichen pH-Werten in wässriger Suspension können mit Hilfe von Neutralisationstitionen mit NaOH, NaHCO₃ und Na₂CO₃ (sogenannte Titration nach Böhm) die verschiedenen Oberflächengruppen

voneinander unterschieden werden. Wegen der unterschiedlichen Zersetzungstemperatur der funktionellen Gruppen kann die Charakterisierung der Oberfläche auch mit Hilfe der TPD und TGA durchgeführt werden. Mit Hilfe einer kombinierten IR-Spektroskopie (TGA-FTIR) können außerdem die gasförmigen Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Ein Vorteil der TGA Methode ist die einfache Durchführbarkeit. In der Industrie wurde dazu ein spezieller Parameter, die flüchtigen Bestandteile bei 950 °C, als ein Maß für die Anzahl der funktionellen Gruppen an der Oberfläche etabliert. Die flüchtigen Bestandteile bei 950 °C ergeben sich aus der Masseabnahme einer vorgetrockneten Probe, die für 7 min bei 950 °C in einem Muffelofen erhitzt wird. [54]

2.3 Theoretisches Modell zur Beschreibung der Verstärkungswirkung

Um die Eigenschaften von Elastomeren an die jeweiligen Anforderungen anzupassen werden in der Praxis häufig verstärkende Füllstoffe verwendet. Allgemein betrachtet versteht man unter dem Begriff Verstärkung die Verbesserung einer beliebigen Eigenschaft durch einen Füllstoff. Im engeren Sinn wird darunter häufig die Verbesserung einer mechanischen Eigenschaft, wie z.B. Härte, Spannungswerte, Young-Modul oder Reiß- bzw. Zugfestigkeit, verstanden. Die Verstärkungswirkung wird dabei im Wesentlichen durch drei Parameter bestimmt: Kontaktoberfläche, Oberflächenaktivität und Struktur der Füllstoffe.

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten gefüllter Elastomere bei geringer Dehnung (< 10 %) kann durch den Young-Modul beschrieben werden. Die einfachste theoretische Beziehung für die Berechnung des Young-Moduls E_F gefüllter Systeme ist durch die Einstein-Gleichung [69,70] gegeben. Danach gilt:

$$E_F = E_o(1 + 2,5 \cdot \phi_F) \quad \text{Gl. 2-1}$$

In Gl. 2-1 steht ϕ_F für den Füllstoffvolumenbruch und E_o für den Young-Modul des ungefüllten Systems.

Das hydrodynamische Konzept wurde ursprünglich von Einstein entwickelt und von Smallwood auf Elastomere übertragen [71] und durch Guth und Gold weiterentwickelt [72,73]. Etwas genauer wird der Young-Modul gefüllter Elastomere durch die Guth-Gold-Gleichung beschrieben:

$$E_F = E_o(1 + 2,5 \cdot \phi_F + 14,1 \cdot \phi_F^2) \quad \text{Gl. 2-2}$$

Nach den Gleichungen Gl. 2-1 und Gl. 2-2 ist die Verstärkungswirkung, d.h. hier die Erhöhung des Young-Moduls, allein von der Menge des eingesetzten Füllstoffs abhängig. Die Kontaktfläche, die Oberflächenaktivität und Struktur des Füllstoffs bleiben dagegen unberücksichtigt.

Von Medalia wurde später der Begriff des „occluded rubber“ eingeführt und auf diese Weise die Struktur des Füllstoffs berücksichtigt. [74,75] Dabei wird angenommen, dass der in den Hohlräumen des Füllstoffs eingeschlossene Kautschuk von der Deformation ausgeschlossen ist.

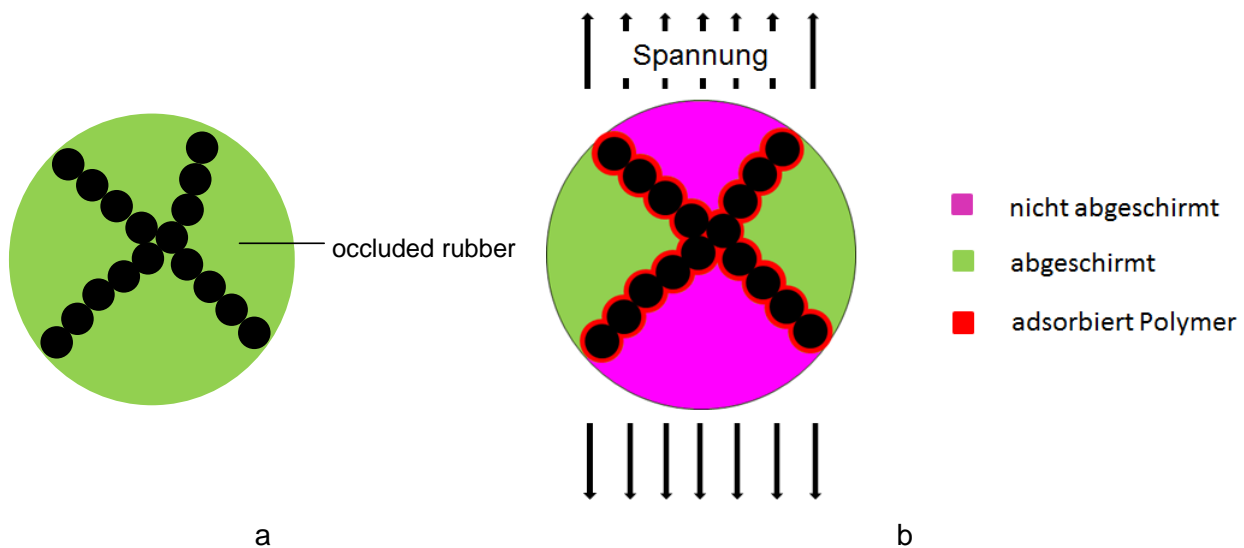


Abbildung 2-13: a) Strukturmodell eines Füllstoffaggregates mit „occluded rubber“. b) Strukturmodell zur Erläuterung der Abschirmung des eingeschlossenen und adsorbierten Polymers (nach [75]).

Durch den eingeschlossenen Kautschuk kommt es zu einer scheinbaren Erhöhung des Füllstoffvolumenbruchs. Eine weitere Verbesserung des Modells besteht darin, dass außerdem berücksichtigt wird, dass der eingeschlossene Kautschuk nicht vollständig, sondern nur teilweise von der Deformation ausgeschlossen wird. Dazu wurde der sogenannte Effektivitätsfaktor F eingeführt, der bei Furnacerußen Werte von 0,4 bis 0,6 annehmen kann. Der sich daraus ergebende scheinbare effektive Füllstoffvolumenbruch $\phi'_{F,eff}$ wird wie folgt berechnet [55]:

$$\phi'_{F,eff} = F \cdot \phi_F \left(\frac{DBP - 21,5}{68,26} \right) + \phi_F \tag{Gl. 2-3}$$

Von Medalia wurde vorgeschlagen, diese Größe zur Berechnung des Young-Moduls gefüllter Systeme zu verwenden (Medalia Gleichung):

$$E_F = E_o(1 + 2,5 \cdot \phi'_{F,eff} + 14,1 \cdot \phi'^2_{F,eff}) \quad \text{Gl. 2-4}$$

Von Vennemann et al. [76] wurde dieses Modell modifiziert und weiterentwickelt. Dabei wird zusätzlich der Anteil der auf der Füllstoffoberfläche adsorbierten Polymerschicht berücksichtigt. Es wird hier davon ausgegangen, dass die Polymersegmente bei Raumtemperatur innerhalb der adsorbierten Polymerschicht immobilisiert sind und somit ebenfalls zu einer scheinbaren Erhöhung des Füllstoffanteils beitragen. Der Volumenanteil der adsorbierten Polymerschicht ergibt sich aus der Dicke der Adsorbatschicht δ , der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs (CTAB) und dem Füllstoffvolumenbruch ϕ_F . Der scheinbare effektive Füllstoffvolumenbruch $\phi'_{F,eff}$ beinhaltet damit neben dem Strukturparameter (OAN) auch den Einfluss der spezifischen Oberfläche des Füllstoffs und wird nach Gl. 2-5 berechnet. Eine ausführliche Herleitung dieser Beziehung wurde von Vennemann et al. [12] vorgenommen.

$$\phi'_{F,eff} = F \cdot \left(\frac{OAN - 50}{100} \cdot \rho_F \cdot \phi_F \right) + (1 - F) \cdot (CTAB \cdot \rho_F \cdot \phi_F \cdot \delta) + \phi_F \quad \text{Gl. 2-5}$$

In Gl. 2-5 steht ρ_F für die Dichte des Füllstoffs und δ für die Dicke der adsorbierten Polymerschicht. Damit kann auch der effektive Verstärkungsfaktor X_{eff} berechnet werden:

$$X_{eff} = 1 + 2,5 \cdot \phi'_{F,eff} + 14,1 \cdot \phi'^2_{F,eff} \quad \text{Gl. 2-6}$$

Für den Young-Modul eines gefüllten Elastomeren ergibt sich damit:

$$E_F = E_o(1 + 2,5 \phi'_{F,eff} + 14,1 \phi'^2_{F,eff}) = X_{eff} \cdot E_o \quad \text{Gl. 2-7}$$

3 Charakterisierung der thermoelastischen Eigenschaften und des Relaxationsverhaltens von Elastomeren

3.1 Thermoelastische Eigenschaften von Elastomeren

3.1.1 Ungefüllte Elastomernetzwerke

Entsprechend der klassischen Theorie der Gummielastizität ist bei idealen Elastomernetzwerken die Spannung proportional zur absoluten Temperatur T und zur Anzahl der Vernetzungsstellen ν pro Volumeneinheit V (Vernetzungsdichte). Es wird im einfachsten Fall durch das sogenannte Neo-Hooke'sche Gesetz beschrieben.

$$\sigma(T) = \nu \cdot R \cdot T (\lambda - \lambda^{-2}) \quad \text{Gl. 3-1}$$

In Gl. 3-1 steht R für die allgemeine Gaskonstante und λ für das Dehnverhältnis, d.h. die Länge L der uniaxial gedehnten Probe, bezogen auf die Länge L_0 im unbelasteten Zustand.

Wenn eine uniaxial gedehnte Probe bei konstanter Einspannlänge L erwärmt wird, ergibt sich unter Berücksichtigung des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten α aus Gl. 3-1 folgende Beziehung für die temperaturabhängige Spannung $\sigma(T)$:

$$\sigma(T) = \nu \cdot R \cdot T \left(\frac{\lambda_0}{1 + \alpha(T - T_0)} - \left(\frac{\lambda_0}{1 + \alpha(T - T_0)} \right)^{-2} \right) \quad \text{Gl. 3-2}$$

Dabei bezeichnet $\lambda_0 = L(T_0)/L_0$ das anfängliche Dehnverhältnis und $L(T)$ ist die Länge der gedehnten Probe bei der jeweiligen Temperatur T .

Bei Erwärmung eines gedehnten ungefüllten Elastomernetzwerkes ist zu beobachten, dass die Spannung oberhalb einer Dehnung von ca. 10 % ansteigt, wenn die Dehnung konstant gehalten wird. Bei kleinen Dehnungen erfolgt dagegen eine Abnahme der Spannung. Die Spannungsänderung pro Temperatureinheit kann durch den Temperaturkoeffizienten κ_0 ausgedrückt werden, der bei einer bestimmten Anfangstemperatur T_0 und unter der Bedingung einer konstanten Einspannlänge L sowie konstantem Druck P gemessen wird.

$$\kappa_0 = \kappa(T_0) = (\partial\sigma/\partial T)_{L,P}$$

Gl. 3-3

In Abbildung 3-1 ist anhand des Spannungsverlaufs zu erkennen, dass der Temperaturkoeffizient bei kleinen Dehnungen negativ ist, jedoch bei Dehnungen > 10 % positive Werte annimmt. Der Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten wird als thermoelastische Inversion bezeichnet. Dieses Phänomen ist eine charakteristische Eigenschaft von Elastomeren und beruht auf deren Streben nach maximaler Entropie. Das mechanische Verhalten von Elastomeren wird deshalb auch als entropieelastisch bezeichnet. In [12,77] ist gezeigt, dass der Effekt der thermoelastischen Inversion bei ungefüllten Elastomeren allein auf die Ausdehnung der Probe zurückzuführen ist, wenn die Messungen bei konstanter Einspannlänge durchgeführt werden.

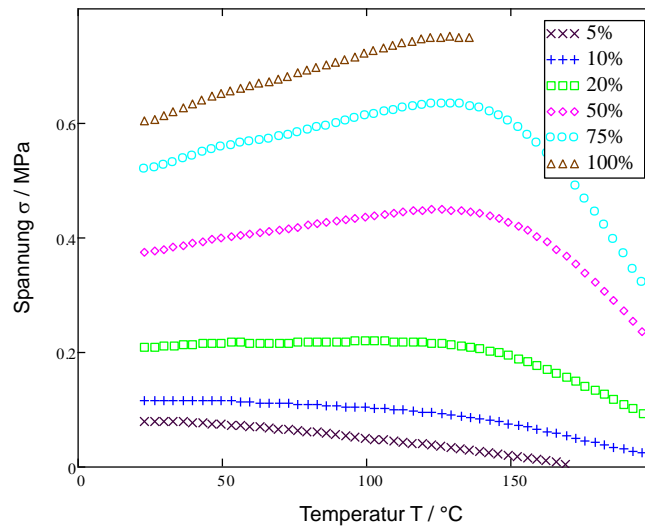


Abbildung 3-1: Spannung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Dehnungen bei ungefüllten SBR-Vulkanisaten. [11]

Durch Differentiation ergibt sich aus Gl. 3-2 der folgende Ausdruck für den Temperaturkoeffizienten κ_0 .

$$\kappa_0 = \kappa(T_0) = R \cdot \nu \left[(\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha (\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2}) \right] \quad \text{Gl. 3-4}$$

Mit Hilfe von Gl. 3-4 ergibt sich durch Umstellung nach ν eine einfache Beziehung zur Bestimmung der Vernetzungsdichte ungefüllter Vulkanisate.

$$\nu = \frac{\kappa_0}{R \cdot (\lambda_0 - \lambda_0^{-2}) - T_0 \cdot \alpha (\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2})} \quad \text{Gl. 3-5}$$

3.1.2 Gefüllte Elastomernetzwerke

Das thermoelastische Verhalten gefüllter Elastomernetzwerke wird nicht allein durch die Polymermatrix, sondern auch in starkem Umfang durch den Füllstoff beeinflusst. Dabei spielen sowohl die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, als auch die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen eine Rolle. Bei geringen Füllgraden sind die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen von geringerer Bedeutung, weil die Abstände zwischen den Füllstoffteilchen groß und die Reichweite der Wechselwirkungen gering ist. Bei höheren Füllgraden kann es zu einem direkten Kontakt der Füllstoffpartikel kommen, so dass diese sogar ein Füllstoffnetzwerk bilden können, welches das Polymernetzwerk durchdringt.

Zur Beschreibung der Verstärkungswirkung von Füllstoffen wurde der effektive scheinbare Füllstoffvolumenbruch $\phi'_{F,eff}$ eingeführt und in Gl. 2-5 definiert. Neben dem Strukturparameter (OAN) und der spezifischen Oberfläche (CTAB) der Ruße geht der Füllstoffvolumenbruch ϕ_F , die Dichte ρ_F des Füllstoffs sowie die beiden Modellparameter F und δ ein. Dabei ist F der Effektivitätsfaktor und δ die theoretische Dicke der adsorbierten Polymerschicht. Die Temperaturabhängigkeit der Spannung eines gefüllten Elastomernetzwerks, das bei konstanter uniaxialer Dehnung erwärmt wird, lässt sich damit unter Berücksichtigung des effektiven Verstärkungsfaktors X_{eff} (Gl. 2-6) beschreiben:

$$\sigma(T) = \nu \cdot R \cdot T \left(\frac{\lambda_0}{1 + \alpha(T - T_0)} - \left(\frac{\lambda_0}{1 + \alpha(T - T_0)} \right)^{-2} \right) \cdot X_{eff} \quad \text{Gl. 3-6}$$

Der thermoelastische Spannungsanstieg bei der Temperatur T_0 , charakterisiert durch den Temperaturkoeffizienten $\kappa_{0,F}$, ergibt sich dabei zu:

$$\kappa_{0,F} = R \cdot \nu \cdot X_{eff} \left[\left(\lambda_0 - \lambda_0^{-2} \right) - T_0 \cdot \alpha \left(\lambda_0 + 2 \cdot \lambda_0^{-2} \right) \right] \quad \text{Gl. 3-7}$$

Mit steigender Temperatur kommt es zur Ablösung der Adsorbatschicht, wodurch der thermoelastische Spannungsanstieg deutlich abgeschwächt wird. Im Relaxationsspektrum ist aus dem gleichem Grund ein ausgeprägter Peak erkennbar. Es wird angenommen, dass die Adsorbatschicht bei der Temperatur vollständig abgelöst ist, wenn der Relaxationspeak wieder die Grundlinie berührt. Oberhalb dieser Temperatur ist in Gl. 3-6 ein um den Beitrag der Adsorbat-

schicht verminderter Verstärkungsfaktor einzusetzen. Mit Hilfe von Gl. 3-6 und Gl. 3-7 ist es möglich, die Vernetzungsdichte gefüllter Vulkanisate zu berechnen.

Als exemplarisches Beispiel ist in Abbildung 3-2 der Spannungs-Temperatur-Verlauf bei konstantem Dehnverhältnis ($\lambda = 1,5$) eines mit 15 phr Ruß (HP180) gefüllten SBR-Vulkanisats dargestellt. Bei niedrigen Temperaturen steigt die Spannung zunächst annähernd linear an. Der Spannungsverlauf kann in diesem Bereich durch Gl. 3-6 beschrieben werden. Im weiteren Verlauf kommt es zu einer leichten Abnahme der Spannung, was durch die Ablösung der physikalischen adsorbierten Polymerschicht zu erklären ist. Bei Temperaturen oberhalb von 400 K (außerhalb des dargestellten Bereichs) findet eine weitere Spannungsabnahme statt, die auf den Abbau des Polymernetzwerks zurückzuführen ist.

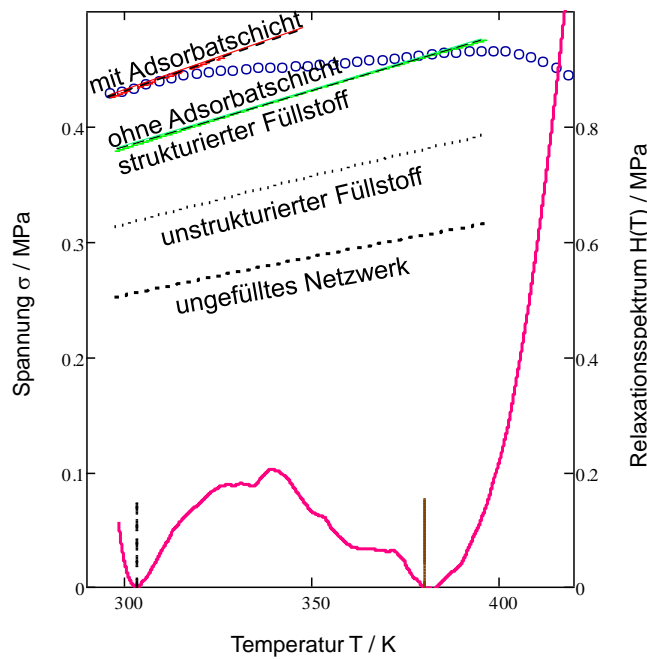


Abbildung 3-2: Spannungsverlauf und Relaxationsspektrum eines mit HP180 gefüllten SBR-Vulkanisats ($\phi_F = 0,07$, $\lambda_0 = 1,5$). [11]

In Abbildung 3-2 sind zusätzliche Linien eingezeichnet, welche den theoretischen Verlauf unterschiedlicher Modellannahmen widerspiegeln. So ist der Verlauf der Spannung gemäß Gl. 2-4 und Gl. 2-5 eingezeichnet, der sich für ein ungefülltes Netzwerk ($\phi_F = 0$) mit identischer Vernetzungsdichte ergeben würde. Außerdem ist der Verlauf gefüllter Netzwerke für die Fälle dargestellt, dass der Füllstoff vollständig unstrukturiert (kugelförmig, OAN = 50) ist, strukturiert ist,

aber keine Adsorbatschicht aufweist ($\delta = 0$), sowie der Fall, dass der Füllstoff strukturiert ist und eine Adsorbatschicht ($\delta > 0$) enthält. Der Beitrag eines eventuellen Füllstoff-Netzwerkes wird durch das Modell nicht berücksichtigt, kann hier jedoch aufgrund des geringen Füllgrades vernachlässigt werden.

Bei höheren Füllgraden wird das thermoelastische Verhalten rußgefüllter Vulkanisate zusätzlich durch die Existenz eines Füllstoffnetzwerkes beeinflusst, welches einen zusätzlichen Beitrag zur Verstärkung leistet. In Bezug auf die thermoelastischen Eigenschaften macht sich die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes dadurch bemerkbar, dass der thermoelastische Spannungsanstieg mehr oder weniger stark behindert wird, weil sich das Füllstoffnetzwerk im Gegensatz zur Polymermatrix energieelastisch verhält.

3.2 Relaxationsverhalten von Elastomeren

3.2.1 Definition und mechanische Analogiemodelle

Die Spannungsrelaxation ist definiert als die zeitliche Abnahme der Spannung bei konstanter Dehnung und konstanter Temperatur. Der Relaxationsmodul ergibt sich aus der Spannung:

$$E(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Zur mathematischen Beschreibung werden mechanische Analogiemodelle benutzt, die sich aus einer Kombination von Hooke'schen Federn und Newton'schen Dämpfern ergeben. Das einfachste Modell stellt die Reihenschaltung einer Feder und eines Dämpfers dar und wird als Maxwell-Modell bezeichnet.

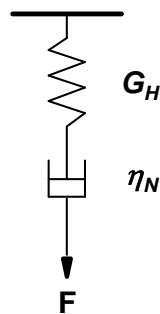


Abbildung 3-3: Einfaches Maxwell-Modell.

Beim einfachen Maxwell-Modell ergibt sich für den zeitlichen Verlauf der Spannung bei einem Relaxationsversuch folgende Funktion:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 3-9}$$

Dabei bezeichnet σ_0 die Spannung bei $t=0$ und τ die Relaxationszeitkonstante. Für den Relaxationsmodul ergibt sich damit:

$$E(t) = E_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Gl. 3-10}$$

Das reale Verhalten von Polymerwerkstoffen lässt sich nicht durch das einfache Maxwell-Modell beschreiben. Es ist jedoch möglich, das Modell durch Parallelschaltung vieler Maxwell-Elemente mit unterschiedlichen Relaxationszeiten zu erweitern. Das auf diese Weise erhaltene verallgemeinerte Maxwell-Modell ermöglicht, je nach Anzahl der verwendeten Maxwell-Elemente, eine ausreichend gute Anpassung an das reale Relaxationsverhalten von Polymeren. Die beste Anpassung wird durch eine Parallelschaltung unendlich vieler Maxwell-Elemente erreicht. In diesem Fall ergibt sich folgende Beziehung für den Relaxationsmodul $E(t)$:

$$E(t) = E_\infty + \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{H}(\ln \tau) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad \text{Gl. 3-11}$$

Das Relaxationsspektrum \tilde{H} beschreibt die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten τ und E_∞ ist der Gleichgewichtsmodul, der sich nach unendlich langer Zeit einstellt. Das Relaxationsspektrum \tilde{H} ist in 1. Näherung aus der Ableitung des Relaxationsmoduls zu erhalten.

$$\tilde{H}(\tau) = -\left(\frac{dE}{d \ln t} \right)_{t=\tau} = -t \cdot \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t=\tau} \quad \text{Gl. 3-12}$$

Im Gegensatz zu isothermen Relaxationsprüfungen wird bei den TSSR Messungen die Temperatur nicht konstant gehalten, sondern linear mit einer konstanten Heizrate β , z.B. $\beta = 2$ K/min, erhöht. Als Ergebnis erhält man den Temperaturverlauf des anisothermen Relaxationsmoduls $E_{non-iso}$. In Analogie zur isothermen Spannungsrelaxation kann aus dem Verlauf des aniso-

thermen Relaxationsmoduls durch Differentiation eine Funktion errechnet werden, die als temperaturabhängiges Relaxationsspektrum $H(T)$ bezeichnet wird.

$$H(T) = -T \cdot \left(\frac{dE_{non-iso}}{dT} \right)_{\beta=const} \quad \text{Gl. 3-13}$$

3.2.2 Molekulare Deutung der Spannungsrelaxation

3.2.2.1 Ungefüllte Polymere

Nach Tobolsky [78] kann die Spannungsrelaxation bei Elastomeren sowohl auf physikalische, als auch auf chemische Ursachen zurückgeführt werden. Es konnte gezeigt werden, dass sich das viskoelastische Verhalten von unvernetzten amorphen Polymeren in fünf Zustandsbereiche einteilen lässt. Bei tiefen Temperaturen befindet sich das Polymer im Glaszustand. Die Kettenbeweglichkeit ist dabei stark eingeschränkt und das Polymer verhält sich hart und spröde. Mit steigender Temperatur kommt es in einem relativ engen Temperaturbereich zu einer starken Zunahme der Beweglichkeit der Kettensegmente, wobei gleichzeitig der Relaxationsmodul um mehrere Größenordnungen abnimmt und das Polymer lederartiges Verhalten aufweist. In dem daran anschließenden dritten Temperaturbereich bleibt der Relaxationsmodul bei steigender Temperatur mehr oder weniger konstant und das Polymer verhält sich gummiartig. Die Segmentbeweglichkeit ist in diesem Bereich schon sehr hoch, allerdings werden die Polymerketten durch Kettenverschlaufungen und Verhakungen am Abgleiten gehindert. Durch die bestehenden Verschlaufungen und Verhakungen wird eine Art physikalisches Netzwerk gebildet, das dem (unvernetzten) amorphen Polymer in diesem Temperaturbereich gummielastische (entropieelastische) Eigenschaften verleiht. Im vierten Bereich treten die Fließerscheinungen deutlicher in den Vordergrund. Aufgrund der weiter erhöhten Kettenbeweglichkeit können sich die Verschlaufungen und Verhakungen schneller lösen und somit ein Abgleiten der Polymerketten ermöglichen. Tobolsky beschreibt dieses Verhalten als gummiartiges Fließen, bei dem die elastischen Eigenschaften allerdings noch stark ausgeprägt sind. Bei weiter steigenden Temperaturen nimmt der Relaxationsmodul sehr kleine Werte an und das Polymer geht in den fünften Bereich des viskosen Fließens über, in dem die elastischen Eigenschaften deutlich geringer sind als im Bereich des gummiartigen Fließens. Die fünf Bereiche des viskoelastischen Verhaltens sind in Abbildung 3-4 schematisch dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Temperaturlage

der Zustandsbereiche von der Bezugszeit abhängig ist, die bei der Bestimmung des Relaxationsmoduls zugrunde gelegt wird.

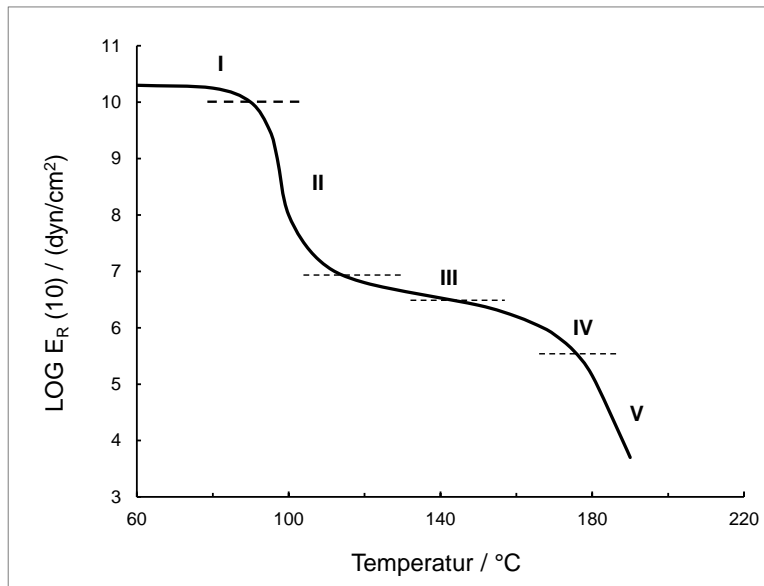


Abbildung 3-4: Fünf Bereiche des viskoelastischen Verhaltens (für Polystyrol) nach [78].

Der bei amorphen Polymeren stark ausgeprägte Übergangsbereich vom Glaszustand in den gummielastischen Zustand wird als Glasübergangsbereich bezeichnet und ist der stärkste (physikalische) Relaxationsprozess. Im Glaszustand können sogenannte sekundäre Dispersionsgebiete auftreten, die auf geringe Bewegungen von Seitengruppen oder kurzen Abschnitten der Polymerhauptkette zurückgeführt werden können. Im gummielastischen Bereich ist die sogenannte mikrobrown'sche Beweglichkeit voll entwickelt, so dass schon bei einer geringen äußeren Belastung eine große Dehnung stattfindet, die zu einer Orientierung von Netzbögen und gleichzeitig zu einer Entropieabnahme führt. Bei Entlastung erfolgt eine annähernd vollständige elastische Rückstellung der Probe, was auf dem Bestreben des Systems beruht, den Zustand maximaler Entropie einzunehmen. Im Bereich des gummiartigen Fließens erfolgt eine Orientierung und Entschlaufung der Polymerketten, wobei Verschlaufungen und Verhakungen gelöst und wieder neu gebildet werden, so dass ein Abgleiten von Polymerketten möglich wird. Beim Übergang in den Bereich des viskosen Fließens erfolgt das Abgleiten der Polymerketten so schnell, dass die elastischen Rückstellkräfte vernachlässigbar klein werden.

Durch eine chemische Vernetzung der Polymerketten kann das Abgleiten der Polymerketten verhindert und somit die Bereiche des gummiartigen und viskosen Fließens unterdrückt werden.

Im Gegensatz zu unvernetzten amorphen Polymeren weisen (amorphe) Elastomere deshalb nur drei Zustandsbereiche auf.

Von Stoll, Pechhold und Blasenbrey [79] wurde das sog. Kinken-Modell zur Beschreibung des Tieftemperaturrelaxationsprozesses im Glaszustand entwickelt, bei dem Platzwechsellvorgänge von Kettensegmenten durch Rotationen um C-C-Einfachbindungen stattfinden. Die Energiebarriere zur Durchführung einer Rotation um die Bindungsachse der C-C-Einfachbindung ist sehr gering beträgt nur ca. 2,4 kJ/mol. Innerhalb einer Polymerkette entstehen Kinken, wenn sich benachbarte Kettensegmente in gauche-Positionen befinden und zwischen diesen ein Segment in trans-Position existiert. Durch eine äußere Spannung können sich die Kinken umlagern, was mit einer kleinen seitlichen Verschiebung und einer geringen Spannungsabnahme verbunden ist.

Der Glasübergangsprozess kann auf der Grundlage der Theorie des freien Volumens beschrieben werden. Beim Abkühlen aus der Schmelze nimmt das sog. freie Volumen zunächst kontinuierlich ab. Durch die Abnahme des freien Volumens wird die Beweglichkeit der Kettensegmente verringert und erreicht bei der Glasübergangstemperatur T_g einen so geringen Wert, dass keine Platzwechsellvorgänge von Kettensegmenten mehr möglich sind. Bei weiterer Abnahme der Temperatur bleibt das freie Volumen konstant. Ursprung für dieses Modell ist die Doolittle-Gleichung, die einen Zusammenhang zwischen der Viskosität η und dem freien Volumen V_f beschreibt.

$$\eta = B \cdot \exp(\beta \cdot V^* / V_f) \quad \text{Gl. 3-14}$$

Dabei sind B und β empirische Konstanten und V^* das kritische freie Volumen, das mindestens für einen Platzwechsellvorgang benötigt wird. Bei hohen Temperaturen stimmen die Werte der Aktivierungsenergien des Glasübergangsprozesses und des Tieftemperaturrelaxationsprozesses überein, so dass davon auszugehen ist, dass bei beiden Prozessen ähnliche Bewegungsmechanismen zugrunde liegen. [80]

Das Fließen von Polymeren kann ebenfalls als Relaxationsprozess betrachten. Von Rouse [81] wurde ein theoretisches Modell zur Beschreibung des Fließenverhaltens verdünnter Polymerlösungen entwickelt, das später von Bueche [82] für konzentrierte Lösungen und Polymer-schmelzen weiterentwickelt wurde. Bei diesem Modell wird das Polymermolekül als statistisches

Knäuel angenommen und in eine Anzahl N von Submolekülen unterteilt, so dass die Kettenendenabstände der Submoleküle jeweils durch die Gaußstatistik beschrieben werden können. Es wird außerdem vorausgesetzt, dass die gesamte Masse der Submoleküle in einer Kugel vereinigt ist. Das entropieelastische Verhalten der Submoleküle lässt sich durch eine Feder mit der Federkonstanten $3kT/a^2$ beschreiben. Dabei entspricht a dem mittleren Kettenendenabstand der Submoleküle. Auf diese Weise erhält man eine Kette aus Kugeln, die über Federn miteinander verbunden sind. Durch Lösung der zugehörigen Bewegungsgleichung kann das viskoelastische Verhalten des Modells mathematisch beschrieben und das Fließen als Relaxationsprozess betrachtet werden. Für die Fließdispersion des Bueche-Rouse-Modells ergibt sich entsprechend der Unterteilung in N Submoleküle ein diskretes Relaxationszeitspektrum.

$$\tau_p = \frac{6 \cdot \eta_0 \cdot M}{\pi^2 \cdot p^2 \cdot \rho \cdot R \cdot T} = \frac{\tau_{\max}}{p^2} \quad \text{Gl. 3-15}$$

Darin ist η_0 die Nullviskosität der Polymerschmelze, M die Molmasse, ρ die Dichte, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Der Parameter p ist ganzzahlig und gibt die jeweilige Schwingungsmode an. Der minimale Wert ist $p=1$ und der maximale Wert beträgt $p=N$. Das Fließen einer Polymerschmelze wird maßgeblich durch die maximale Relaxationszeit τ_{\max} bestimmt:

$$\tau_{\max} = \frac{6 \cdot \eta_0 \cdot M}{\pi^2 \cdot \rho \cdot R \cdot T} \quad \text{Gl. 3-16}$$

Die Rouse-Theorie ist auf Molmassen von etwa $M \leq 2 \cdot 10^4$ g/mol begrenzt. Bei hochmolekularen Schmelzen wird das viskose Fließen durch Verhakungen und Verschlaufungen behindert. Eine Erweiterung der Rouse-Theorie macht es jedoch möglich, auch diese Einschränkung zu berücksichtigen. Dabei wird für die Bewegung der Verhakungen ein höherer Reibungskoeffizient angenommen. Auf diese Weise kann auch das entropieelastische Plateau zwischen Glasübergang und Fließbereich beschrieben werden.

3.2.2.2 Gefüllte Polymere

Gefüllte Polymere stellen ein zweiphasiges System dar, bei dem das Polymer die Matrix und die Füllstoffpartikel die disperse Phase bilden. Aufgrund der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen kommt es an der Füllstoffoberfläche zu einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Grenzschicht, in der die Polymersegmente weniger stark beweglich bzw. immobilisiert sind. Bei höheren Füllstoffanteilen kommt es aufgrund von Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zusätzlich noch zu Kontakten zwischen den Füllstoffpartikeln und oberhalb der Perkolationsgrenze zur Ausbildung eines Füllstoffnetzwerkes. Es wird davon ausgegangen, dass der Glasübergang der Polymermatrix durch die Anwesenheit von Füllstoff kaum beeinflusst wird. [80] Nach Kraus und Gruver [83] sollte die Glasübergangstemperatur innerhalb der immobilisierten Grenzschicht um einige 10 K höher sein als in der Matrix. Es ist außerdem zu beobachten, dass das Maximum im Temperaturverlauf des Verlustfaktors bei annähernd gleicher Temperaturlage kleinere Werte annimmt. Dies wird ebenfalls durch die Ausbildung der immobilisierten Grenzschicht erklärt. Eine eindeutige experimentelle Bestimmung der T_g der immobilisierten Grenzschicht ist allerdings bisher noch nicht veröffentlicht. Eigene Untersuchungen an rußgefüllten SBR-Mischungen zeigen, dass im Temperaturbereich um 50-60 °C eine Abnahme des Relaxationsmoduls zu beobachten ist, die auf eine Zunahme der höher beweglichen Phase, d.h. Ablösung der immobilisierten Grenzschicht, zurückgeführt werden kann. Damit würde die T_g der immobilisierten Grenzschicht um ca. 100 K oberhalb der T_g der Matrix liegen.

4 Präzisierung des Ziels der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, den Einfluss der Oberflächenmodifizierung von speziellen Rußen auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften von rußgefüllten Naturkautschukvulkanisaten zu untersuchen. Im Vordergrund steht dabei die Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, die einerseits einen starken Einfluss auf die Verstärkungswirkung haben und außerdem in hohem Maß von den Oberflächeneigenschaften des Füllstoffs abhängig sind. Es wird allgemein davon ausgegangen, dass die chemische Struktur der Oberfläche von Furnacerußen, die überwiegend zur Verstärkung von Elastomeren eingesetzt werden, heterogen ist und Ruße somit nicht, oder nur in geringem Maß, für Kopplungsreaktionen mit der Polymermatrix zugänglich sind und auch sonst keine spezifischen Wechselwirkungen mit dem Polymer stattfinden. Um eine höhere Verstärkungswirkung erzielen zu können, besteht ein wesentliches Ziel darin, ein besseres Verständnis der Mechanismen zu erlangen und darauf aufbauend Ruße so zu modifizieren, dass diese über eine spezifische chemische Struktur an der Oberfläche verfügen, die es ermöglicht, gezielte Reaktionen zur chemischen Ankopplung des Polymers durchzuführen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ruße wurden in einem industriellen Prozess hergestellt und dabei auf unterschiedliche Art chemisch modifiziert. Der Herstellungsprozess und die Modifizierung der untersuchten Ruße sind nicht Gegenstand dieser Dissertation. Ausgangspunkt ist hier die Identifizierung der chemischen Struktur der Rußoberfläche, um Art und Menge möglicher funktioneller Gruppen zu bestimmen, über die eine spezifische Wechselwirkung mit der Polymermatrix möglich ist. Um Erkenntnisse über die chemische Struktur der Rußoberfläche zu gewinnen, sollen zunächst unmodifizierte und modifizierte Ruße im Vergleich mit Hilfe von TGA, TGA-FTIR und durch Titration nach Boehm charakterisiert werden. Die konkrete Zielsetzung und die dafür verwendeten Prüfmethode sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst. Im Anschluss daran soll ein Strukturmodell der modifizierten Rußoberfläche entwickelt werden.

Es ist bekannt, dass die Vernetzungsreaktion bzw. die Vulkanisation stark durch Füllstoffe beeinflusst wird. Die Füllstoffoberfläche und insbesondere deren chemische Beschaffenheit spielt dabei eine entscheidende Rolle. Bei den hier untersuchten Rußen ist die chemische Struktur der Rußoberfläche sehr unterschiedlich, so dass daran sehr gut der Einfluss der Oberflächenmodifizierung untersucht werden kann. Eine weitere Aufgabe und Zielsetzung ist es deshalb, einen Beitrag zum besseren Verständnis der Reaktionsmechanismen bei der Vulkanisation von rußgefüllten NR-Kompositen zu leisten.

Zur Charakterisierung des Einflusses der Oberflächenmodifizierung auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung soll die anisotherme Spannungsrelaxationsprüfung (Temperature scanning stress relaxation, TSSR) verwendet werden, die bereits bei der Untersuchung des Systems SSBR/Silica zur Charakterisierung der Kopplungsreaktion erfolgreich zum Einsatz kam. Anders als bei Payne-Effekt Messungen kann diese Methode auch im Bereich geringer Füllstoffanteile, d.h. unterhalb der Perkulationsgrenze, eingesetzt werden. [11,12] Allerdings ergeben sich bei der Untersuchung von NR-Proben Probleme bei der Auswertung und Interpretation der Ergebnisse, weil die im NR enthaltenen Begleitstoffe zusätzliche Wechselwirkungen mit dem Füllstoff bewirken können. Eine weitere Zielsetzung dieser Arbeit ist es, die Einsatzmöglichkeiten der TSSR-Methode in Bezug auf die Charakterisierung von gefüllten NR-Kompositen zu erforschen. Um störende Randeffekte durch Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zu vermeiden, werden die TSSR-Untersuchungen an Kompositen mit geringem Füllstoffgehalt (25 phr) durchgeführt.

Zur besseren Einordnung der Ergebnisse in die Praxis soll außerdem exemplarisch eine Untersuchung an einem Komposit mit praxisnaher Füllstoffdosierung durchgeführt und daran dynamisch-mechanische Kenngrößen ermittelt werden, die eine Beurteilung in Bezug auf relevante Reifeneigenschaften, wie z.B. den Rollwiderstand, ermöglichen.

Zur Erreichung der angestrebten Zielsetzung sollen im Rahmen dieser Dissertation folgende Untersuchungen durchgeführt werden:

- Identifizierung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberfläche
- Charakterisierung des anisothermen Spannungsrelaxationsverhaltens des reinen (unvernetzten) Naturkautschuks
- Charakterisierung der Eigenschaften unvernetzter NR/Ruß-Komposite
- Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens der rußgefüllten Komposite
- Charakterisierung der Eigenschaften rußgefüllter NR-Vulkanisate

5 Experimentelles

5.1 Experimentelles Programm

Zur Erreichung der beschriebenen Zielsetzung werden die experimentellen Untersuchungen in vier Teile gegliedert. Dazu sind in Tabelle 5-1 die konkreten Arbeitsschritte und die dafür verwendeten Methoden zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Arbeitsschritte und verwendeten Prüfmethode

Probe	Arbeitsschritte	Verwendete Methode
Ruße	Bestimmung des Masseverlusts der Ruße im Anlieferungszustand und im getrockneten Zustand	TGA
	Charakterisierung der polaren Eigenschaften der Rußoberfläche durch der Wasseraufnahme unter unterschiedlichen Bedingungen	TGA
	Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption von Wasser von Rußoberflächen	TGA
	Qualitative Bestimmung der möglichen funktionellen Gruppen an den Rußoberflächen	TGA-FTIR
	Quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen an den Rußoberflächen	Titration nach Boehm
NR, IR	Bestimmung der Makrostruktur des Polymers	GPC
	Charakterisierung des anisothermen Relaxationsverhaltens des reinen Naturkautschuks	TSSR
NR	Bestimmung des Einflusses der Lagerzeit auf das Relaxationsverhalten und mechanische Eigenschaften	TSSR, Zugversuch
	Bestimmung des Einflusses der Lagerungsbedingungen auf das Relaxationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften	TSSR, Zugversuch, DMA
NR/Ruß Komposite	Charakterisierung der Dispersion des Füllstoffs	Lichtmikroskopie, AFM
	Bestimmung des gebundenen Kautschuks (bound rubber)	Quellung
	Charakterisierung des Einflusses der Polymer-Füllstoff Wechselwirkung auf das Relaxationsverhalten	TSSR
	Bestimmung der Verstärkungswirkung	Zugversuch

NR/Ruß Vulkanisat	Charakterisierung des Vulkanisationsverhaltens	Vulkameter
	Bestimmung der Dispersion des Füllstoffs	Lichtmikroskopie
	Bestimmung des Relaxationsverhaltens - Thermoelastische Eigenschaften - Dicke der physikalisch adsorbierten Polymerschicht - Einfluss der inneren Struktur des NR auf das Relaxationsverhalten	TSSR
	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften	Härteprüfung, Zugversuch
	Bestimmung der dynamischen Eigenschaften	DMA

5.2 **Verwendete Materialien und Probenherstellung**

5.2.1 **Kautschuke**

Naturkautschuk (NR) - Bei dem verwendeten NR handelt es sich um ein kommerziell verfügbares Produkt vom Typ SVR-3L (Standard Vietnam Rubber) mit einer Dichte von $0,92 \text{ g/cm}^3$ bei 25 °C . Der maximale Schmutzgehalt ist $0,03 \%$, der maximale Stickstoffgehalt beträgt ca. $0,6 \%$ und die flüchtigen Bestandteile betragen ca. $0,8 \%$. Aus dem Stickstoffgehalt lässt sich mit Hilfe eines üblichen Umrechnungsfaktors von $6,25$ ein Proteingehalt von $3,75 \%$ abschätzen. Die Mooney Viskosität $ML(1+4)$, gemessen bei 100 °C , beträgt 98 ME .

Polyisopren-Kautschuk (IR) - Synthetisch hergestellter cis-1,4-Polyisopren-Kautschuk vom Typ IR 307 wurde von der Fa. Kraton erhalten. Die Dichte, gemessen bei 25 °C , beträgt $0,93 \text{ g/cm}^3$. Der cis-1,4-Polyisopren-Gehalt ist mit $> 90 \%$ angegeben und der maximale Stabilisatorgehalt beträgt nach Herstellerangaben zwischen $0,06 \%$ und $0,1 \%$. Der maximale Aschegehalt ist 1% und die flüchtigen Bestandteile sind kleiner als $0,5 \%$. Die Mooney Viskosität $ML(1+4)$ beträgt 79 ME , gemessen bei 100 °C .

5.2.2 **Ruße**

Die in dieser Arbeit verwendeten Ruße wurden von der Firma Orion Engineered Carbons GmbH hergestellt. Als Basisruß wurde ein kommerziell verfügbares Produkt vom Typ Printex®60 verwendet. Bei diesem Produkt handelt es sich um einen unverperlten, pulverförmigen Ruß, der im Furnace-Verfahren hergestellt wird. Der Basisruß wurde von der Fa. Orion Engineered Carbons

GmbH während des Herstellungsprozesses durch Behandlung mit unterschiedlichen Prozessgasen (NO₂ und O₃) modifiziert. Außerdem wurde Basisruß durch thermische Nachbehandlung graphitiert. Die wichtigsten Kennwerte der untersuchten Ruße sind in Tabelle 5-2 zusammengefasst. Außerdem sind für die jeweiligen Ruße die in dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen angegeben.

Tabelle 5-2: Wichtige Kennwerte der verwendeten Ruße.

Kurzbezeichnung	Modifizierungsmethode	STSA [m ² /g]	OAN [ml/100g]	Mittelwert der Aggregatgrößenverteilung [nm]	Flüchtige Bestandteile [%]	pH-Wert
PX60	ohne	91	118	98	1,0	8,5
PX60g	graphitiert	99	-	-	0,0	8,6
PX60-NO ₂	NO ₂	93	-	99	2,6	4,2
PX60-O ₃	O ₃	96	-	106	3,8	3,4

5.2.3 Schwefel-Beschleuniger-System

Mahlschwefel - Als Vernetzungsmittel wurde Mahlschwefel (Avokal® GMBH) verwendet. Der Reinheitsgrad ist mit 99,9 % angegeben und die Dichte beträgt 2,07 g/cm³.

Beschleuniger (MBTS) - Als Beschleuniger wurde Vulkacit DM/MG-C (Lanxess Deutschland GmbH) verwendet. Es handelt sich dabei um di(benzothiazol-2-yl) disulfide (MBTS). Die Dichte beträgt 1,5 g/cm³ und der Schmelzpunkt liegt bei 178 °C.

Zinkoxid - Zinkoxid vom Typ Zinkweiß RS (Grillo Zinkoxid GmbH) wurde als Aktivator verwendet. Die Dichte des Zinkoxids beträgt bei 20 °C 5,61 g/cm³.

Stearinsäure - Stearinsäure der Firma Caesar & Loretz GmbH. Die Dichte der Stearinsäure ist mit 0,94 g/cm³ (bei 20 °C) angegeben. Die Schmelztemperatur der Stearinsäure liegt bei 69 °C.

5.2.4 Weitere Chemikalien

Toluol - Produkt der Firma Sigma-Aldrich mit einer Reinheit 99,8 % wurde für die Bestimmung der Menge des adsorbierten Polymers an der Rußoberfläche verwendet.

Ammoniumhydroxid-Lösung - Ammoniumhydroxid-Lösung (Fluka AG) wurde für die Bestimmung der Menge des adsorbierten Polymers an der Rußoberfläche verwendet. Die Konzentration beträgt 25 % NH₃ in H₂O.

Natriumhydroxid (NaOH) - Natriumhydroxid (Sigma-Aldrich) wurde für die Titration nach Böhm verwendet. Die Konzentration beträgt 99,99 %.

Natriumhydrogencarbonat (NaHCO₃) - Natriumhydrogencarbonat (Sigma-Aldrich) wurde für die Titration nach Böhm verwendet. Die Konzentration beträgt 99,0 %.

Natriumcarbonat (Na₂CO₃) – Natriumcarbonat (Sigma-Aldrich) wurde für die Titration nach Böhm verwendet. Die Konzentration beträgt 99,5 %.

Salzsäure (HCl) - Die Salzsäure, die in diesem Projekt für die Titration nach Böhm verwendet wurde, ist eine 1 mol/L Salzsäure-Lösung von der Firma Fluka & Riedel-de Haën AG.

Bromthymolblau - Bromthymolblau ist ein Triphenylmethanfarbstoff, schlägt bei einem pH-Wert von 5,8 - 7,6 von gelb auf blau um. Bromthymolblau (Alfa Aesar GmbH & Co. KG) wurde hier als Indikator für die Titration nach Böhm verwendet.

Methylorange - Methylorange bildet orangefarbene Kristalle. Im pH-Bereich 3,1 bis 4,4 tritt es ein Farbumschlag von Rot nach Gelborange auf. Methylorange (Carl Roth GmbH + Co. KG) wurde als Indikator für die Titration nach Böhm verwendet.

Tetrahydrofuran - Tetrahydrofuran(THF) (Alfa Aesar GmbH & Co. KG) wurde bei der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) Messungen als Lösungsmittel verwendet. Das Molekulargewicht beträgt 72,11 g/mol. Die Dichte beträgt bei 20 °C 0,89 g/cm³. Der Siedepunkt ist mit 65,81 °C angegeben.

5.2.5 Probenherstellung und -präparation

5.2.5.1 Herstellung der Rohkautschukprüfplatten

Um den Einfluss des natürlichen Netzwerks auf die thermoelastischen Eigenschaften des NRs zu untersuchen, wurden Prüfungen an den unvernetzten Rohkautschuken durchgeführt. Zur

Durchführung der mechanischen Prüfungen mussten zunächst aus den angelieferten Kautschukblöcken Prüfplatten mit definierten Abmessungen hergestellt werden. Die Herstellung der Rohkautschukprüfplatten erfolgte mit Hilfe einer elektrisch beheizten Laborpresse vom Typ Polystat 200 T (Fa. Schwabenthan) bei einem Druck von 10 MPa, einer Temperatur von 160 °C und einer Presszeit von 10 min. Die Abmessungen der Prüfplatten betragen 125 mm x 125 mm x 2 mm.

Es wurde festgestellt, dass die Lagerung und Vorbehandlung der Prüfplatten die Ergebnisse der mechanischen Prüfungen beeinflusst. Um diesen Einfluss zu untersuchen wurden zwei Untersuchungsreihen mit unterschiedlichen Vorbehandlungen durchgeführt.

- 1) Standardmäßig wurden die Prüfplatten nach dem Pressvorgang für 24 Stunden im Normklima bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte gelagert, bevor die Prüfungen erfolgten.
- 2) Zur Untersuchung des Lagerzeiteffekts wurden 12 Prüfplatten hergestellt und unter Standardbedingungen über einen Zeitraum von bis zu einem Jahr (12.000 Stunden) gelagert und nach unterschiedlichen Lagerzeiten geprüft.

Ein Teil der Proben wurde zusätzlich vor Durchführung der Prüfungen für 30 min bei 100 °C in einem Umluftofen erwärmt und anschließend für 30 min unter Standardbedingungen abgekühlt.

5.2.5.2 Herstellung der unvernetzten und vernetzten Komposite

Im Rahmen dieser Arbeit wurden fünf Mischungsreihen hergestellt und untersucht. Die Zusammensetzung der Komposite ist in Tabelle 5-3 zusammengefasst. Die unvernetzten Komposite werden im Folgenden mit UK und die vernetzten Komposite werden durch den Buchstaben V (Vulkanisat) gekennzeichnet. Die zusätzlich angegebene Zahl entspricht dem jeweiligen Rußgehalt in phr. Die unvernetzten Kompositen enthalten nur Kautschuk und Ruß, während die Vulkanisate zusätzlich noch ein konventionelles Schwefel-Beschleuniger-System sowie Zinkoxid und Stearinsäure enthalten.

Tabelle 5-3: Zusammensetzung der Komposite.

Probenkennzeichnung	UK25	V0	V25	V50
Komponente	phr	phr	phr	phr
Kautschuk	100	100	100	100
Ruß	25	0	25	50
Stearinsäure	-	3,0	3,0	3,0
ZnO	-	5,0	5,0	5,0
Vulkacit DM/MG-C	-	0,6	0,6	0,6
Mahlschwefel	-	2,5	2,5	2,5

Die Herstellung der Komposite erfolgte in einem dreistufigen Mischprozess:

- 1) Mastizierung des Rohkautschuks
- 2) Hauptmischen
- 3) Nachhomogenisierung

Die Mastizierung des Rohkautschuks wurde bei einer Temperatur von 50 °C, einer Drehzahl von 50 U/min und einem Füllgrad von 70 % mit Hilfe eines Laborkneters vom Type 350E der Fa. Brabender durchgeführt. Das Leervolumen der Mischkammer beträgt ca. 400 cm³. Nach 24 Stunden Lagerzeit wurde der Hauptmischprozess mit Hilfe eines kleineren Laborkneters vom Typ Haake Rheocord 600 durchgeführt. Das Leervolumen dieses Kneters beträgt ca. 78 cm³. Zu Beginn des Hauptmischens wurde eine bestimmte Menge des vorher mastizierten Rohkautschuks bei einer Drehzahl von 50 U/min in den Knetter eingefüllt. Die Anfangstemperatur der Mischkammer betrug 50 °C. Die weiteren Mischungsbestandteile wurden nach der in Tabelle 5-4 angegebenen Mischanweisung zugegeben. Der Füllgrad betrug bei allen Mischungen 70 %. Nach 24 Stunden wurde die Mischung bei einer Temperatur von 50 °C und einer Drehzahl von 50 U/min noch einmal in den kleinen Laborknetter gegeben und nachhomogenisiert. Die Mischzeit betrug dabei 4 min.

Das Vulkanisationsverhalten wurde nach DIN 53529 mit Hilfe eines dynamischen Rheometers vom Typ D-MDR 3000 der Fa. MonTech Werkstoffprüfung GmbH bei einer Prüftemperatur von 145 °C ermittelt. Die Herstellung der Prüfplatten aus den unvernetzten Kompositen und Vulkanisaten erfolgte in einer elektrisch beheizten Laborpresse der Fa. Schwabenthan vom Type Polystat 200 T mit den Abmessungen (125 mm x 125 mm x 2 mm) unter einem Druck von 10 MPa.

Die unvernetzten Komposite wurden bei einer Temperatur von 160 °C und einer Presszeit von 10 min gepresst. Die Prüfplatten aus den Vulkanisaten wurden bei einer Temperatur von 145 °C hergestellt, wobei als Presszeit die aus den Rheometerkurven ermittelte Umsatzzeit t_{95} verwendet wurde.

Tabelle 5-4: Mischanweisung

Zugabezeitpunkt / min	Unvernetzte Komposite (UK)	Vulkanisate (V)
0	SVR-3L	SVR-3L
1	-	ZnO-aktiv
2	-	Stearinsäure
2,5	-	Vulkacit DM/MG-C
3	Ruß	Ruß
4	-	-
5	-	-
6	-	Mahlschwefel
7	-	-
8	-	-
9	Auswerfen	Auswerfen

5.3 Experimentelle Untersuchungsmethoden

5.3.1 Charakterisierung der Rußoberfläche

Zur Charakterisierung der Rußoberfläche wurden nasschemische und thermoanalytische Untersuchungen durchgeführt. Die Ruße wurden vor den thermoanalytischen Messungen (TGA) bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über Kieselgel, einer gesättigten Natriumbichromat-Wasser-Lösung (mit Bodenkörper) oder destilliertem Wasser für 30 Tage gelagert. Die Lagerung über Kieselgel diente zur Trocknung der Ruße, während die Lagerung über destilliertem Wasser dazu diente, die Wasseraufnahmekapazität der Ruße zu bestimmen. Durch Lagerung über der Natriumbichromatlösung sollte sich eine monomolekulare Adsorbatschicht aus H₂O-Molekülen auf der Rußoberfläche bilden [84].

TGA-FTIR - Zur Charakterisierung der Rußoberfläche wurden thermogravimetrische Analysen (TGA) mit FTIR-Kopplung durchgeführt. Die TGA-FTIR Messungen erfolgten mit Hilfe einer Thermowaage von Typ TGA/SDTA 851^e der Fa. METTLER TOLEDO und einem damit verbundenen FTIR-Spektrometer vom Typ Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, Deutschland). Um einen stabilen Ausgangszustand zu erhalten, wurden die untersuchten Rußproben zunächst in der TGA-Prüfkammer bei einer Temperatur von 25 °C für 10 Minuten konditioniert. Danach wurden die Proben mit einer konstanten Heizrate von 20 K/min auf eine Temperatur von 1000 °C aufgeheizt. Während der gesamten TGA-Messung wurde die Prüfkammer mit Stickstoff bei einem konstanten Volumenstrom von 50 ml/min gespült. Die von der Rußoberfläche abgespaltenen gasförmigen Produkte werden dabei mit Hilfe des Spülgases über eine beheizte Transferleitung direkt in das FTIR-Spektrometer transportiert und dort simultan analysiert, wobei pro Sekunde ein FTIR-Spektrum aufgenommen wurde. Jeweils 9 Einzelspektren wurden danach zu gemittelten Spektren zusammengefasst und dargestellt. Auf diese Weise war es möglich, die Intensität als Funktion der Wellenzahl und als Funktion der Zeit aufzuzeichnen und später auszuwerten.

TGA nach Adsorption von H₂O - Um Veränderungen der chemischen Struktur der Rußoberflächen, die durch die Modifizierung hervorgerufen werden, nachzuweisen, wurden die untersuchten Ruße auch in definierter Wasserdampfatosphäre gelagert und anschließend TGA-Messungen durchgeführt. Dabei können H₂O-Moleküle an der Rußoberfläche adsorbieren und bei der anschließenden TGA-Analyse desorbieren und somit einen Masserverlust erzeugen. Die Menge des desorbierten Wassers ist ein Maß für die Wasseraufnahmekapazität der jeweiligen Rußprobe. Für diese Messungen wurde ebenfalls das TGA-Gerät vom Typ TGA/SDTA 851^e und die oben beschriebenen Prüfbedingungen verwendet, wobei der Temperaturbereich auf 25 °C ≤ T ≤ 200 °C begrenzt war. Neben Messungen mit der Heizrate 20 K/min wurden hier zusätzliche Messungen mit den Heizraten 10 K/min und 5 K/min durchgeführt, um daraus die Aktivierungsenergie zu bestimmen.

Titration nach Böhm - Als weitere Methode zur Charakterisierung der Rußoberfläche wurde die sogenannte Titration nach Böhm durchgeführt. Dazu wurden jeweils 2 g der unvorbehandelten Rußproben in jeweils 200 ml einer Elektrolytlösung dispergiert. Als Elektrolyte wurden NaOH, Na₂CO₃ und NaHCO₃ in einer Konzentration von 0,1 mol/l in Wasser gelöst. Die Rußproben wurden in den Elektrolytlösungen für 24 Stunden bei einer Temperatur von 23 °C mit Hilfe eines Magnetrührers dispergiert. Aus den so hergestellten Suspensionen wurde danach der Ruß mit

Hilfe von Laborfilterpapier abfiltriert. Zur Bestimmung des Restelektrolytgehalts wurde das Filtrat (20 ml) mit einer wässrigen HCl-Lösung (0,1 mol/l) neutralisiert. Dabei wurde Bromthymolblau als pH-Indikator für die NaOH-Lösungen und Methylorange als pH-Indikator für die NaHCO₃- und Na₂CO₃-Lösungen verwendet.

5.3.2 Bestimmung der Makrostruktur der untersuchten Kautschuke

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) - Zur Charakterisierung der Makrostruktur der untersuchten Kautschuke wurde ein Gel-Permeations-Chromatograph vom Typ Marathon (KNAUER Advanced Scientific Instruments) verwendet. Zur Bestimmung der Absolutwerte der Molmasse wurde eine universelle Kalibrierung mit Hilfe von Polystyrolstandards durchgeführt. Die fein geschnittenen Kautschukstücke (ca. 1 g) wurden zunächst in einem Becherglas mit 10 ml Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur für eine Zeit von 7 Tage gelöst. Aus den so hergestellten Lösungen wurden danach das Gel mit Hilfe eines Laborfilters (Durchmesser 0,45 µm) abfiltriert und zur Bestimmung der Molmasse wurde das Filtrat (3 x 2 ml) verwendet.

5.3.3 Morphologische Untersuchungen

Lichtmikroskopie - Zur Charakterisierung der Makrodispersion des Füllstoffs wurde ein Auflichtmikroskop vom Typ Zeiss Axioskop (Carl Zeiss Meditec AG, Deutschland) verwendet. Das Mikroskop war mit einer Digitalkamera ausgerüstet, so dass die erzeugten Bilder digital gespeichert und mit einer Bildverarbeitungssoftware ausgewertet werden konnten. Probekörper aus den unvernetzten und vernetzten Kompositen wurden zunächst mit Hilfe einer Rasierklinge bei Raumtemperatur in einem leicht gedehnten Zustand schnell geschnitten. Die so erzeugten Glanzschnitte wurden unter dem Auflichtmikroskop bei 50- und 100-facher Vergrößerung betrachtet und in digitaler Form gespeichert. Aus den unter 50-facher Vergrößerung ermittelten Aufnahmen wurde mit Hilfe einer selbst erstellten Auswertungsroutine auf der Softwareplattform MathCAD 14.0 der Dispersionskoeffizient berechnet. Der Dispersionskoeffizient D_K wurde dabei aus den Flächenanteilen, der bei dieser Vergrößerung deutlich erkennbaren Füllstoffagglomerate ($\geq 6 \mu\text{m}$) und unter Berücksichtigung des Füllstoffvolumenbruchs nach Gl. 5-1 bestimmt.

$$D_K = \left(1 - \frac{f \cdot A_F}{\phi_F \cdot A_B} \right) \cdot 100\% \quad \text{Gl. 5-1}$$

$$f = \frac{1}{(1 + 0,02139 \cdot DBP) \cdot 0,685} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Dabei ist f der sogenannte Medialiafaktor, A_F der Flächenanteil der sichtbaren Füllstoffagglomerate, ϕ_F der Füllstoffvolumenbruch und A_B die Gesamtfläche des Bildes. [85,86]

Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) - Die Mikrodispersion des Füllstoffs wurde mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops vom Typ easyScan2 der Firma Nanosurf AG (Liestal, Schweiz) qualitativ beurteilt. Dabei kam ein Cantilever vom Type PPP-SEIHR-10 der Firma Nanosensors™ zum Einsatz. Zur Präparation einer möglichst ebenen Oberfläche wurden die Proben bei tiefen Temperaturen (ca. -125 °C) mit Hilfe eines Rotationsmikrotoms vom Typ Leica RM2265 mit Stickstoffgefriereinrichtung Leica LN22 (Firma Leica Microsystems GmbH, Nussloch) geschnitten. Nach dem Schneiden wurden die Proben in einem Trockenschrank bei Raumtemperatur gelagert und nach ca. 24 Stunden unter dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Die AFM-Untersuchungen wurden im sogenannten Tapping Mode durchgeführt und als Phasenkontrast dargestellt. Die Aufnahmen mit der Bildgröße 12 µm x 12 µm dienen als Übersichtsbilder. Zur Visualisierung von Details, insbesondere zur Darstellung der Grenzschicht an der Füllstoffoberfläche, wurden höhere Auflösungen, bis zu 300 nm x 300 nm verwendet.

5.3.4 Bestimmung des Gehalts an gebundenem Kautschuk (bound rubber)

Die fein geschnittenen unvernetzten Komposite (ca. 1 g) wurden zunächst in ein Edeldahlgewebe (300 Maschen pro m²) gerollt und fixiert. Danach wurden die so präparierten Proben in einem Becherglas mit 50 ml Toluol bei Raumtemperatur für eine Zeit von 72 Stunden gelagert, wobei das Toluol alle 24 Stunden gewechselt wurde. Anschließend wurden die Proben in einem elektrisch beheizten Ofen bei 105 °C für eine Zeit von 24 Stunden getrocknet und danach wurde die Masse mit Hilfe einer Analysenwaage bestimmt. Zur Bestimmung der extrahierten Trockenmasse M_t , die aus Füllstoff und Gel besteht, wurde der gesamte Prozess noch einmal wiederholt und aus beiden Ergebnissen der Mittelwert gebildet und zur Berechnung des Bound Rubber content (BRC) nach Gl. 5-3 verwendet.

$$BRC(\%) = 100 \times \frac{M_t - M_g [m_f / (m_f + m_r)]}{M_g [m_r / (m_f + m_r)]} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Dabei ist M_g die Masse der Probe und m_f der Masseanteil des Füllstoffs und m_r der Masseanteil des Kautschuks in dem Komposit. [87–89]

5.3.5 Charakterisierung des anisothermen Spannungsrelaxationsverhaltens

Anisotherme Spannungsrelaxation (Temperature scanning stress relaxation, TSSR) - Zur Charakterisierung des Relaxationsverhaltens und der thermoelastischen Eigenschaften wurden anisotherme Spannungsrelaxationsprüfungen mit Hilfe eines TSSR Prüfgeräts der Firma Brabender GmbH (Duisburg) durchgeführt. Dabei werden S2 Probekörper (gemäß DIN 53504) bei $(23 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ in die dafür vorgesehenen Probenhalter eingelegt und anschließend durch Auseinanderfahren der Probenhalter innerhalb von ca. 3 s um einen konstanten Betrag gedehnt. Anschließend wird der Kraftverlauf über einen Zeitraum von 2 Stunden bei einer konstanten Temperatur von 23°C aufgezeichnet. Während dieser Zeit können Kurzzeitrelaxationsprozesse abklingen und es wird am Ende ein annähernd konstanter Spannungszustand erreicht. Anschließend wird die Probe bei konstant gehaltener Dehnung mit einer Heizrate von 2 K/min bis auf eine bestimmte Endtemperatur erwärmt und dabei der Temperaturverlauf der Kraft mit einer Messrate von 1 Hz aufgezeichnet. Standardmäßig erfolgt die Prüfung bei einem Dehnverhältnis von $\lambda = 1,5$. Es wurden jedoch auch Messungen bei anderen Dehnverhältnissen im Bereich von $\lambda = 1,05$ bis $\lambda = 6,0$ durchgeführt. Die nominelle Dehnung berechnet sich aus dem Anfangsabstand und dem Endabstand der Probenhalter. Der Nennwert des verwendeten Kraftaufnehmers beträgt 100 N (Genauigkeitsklasse 1), so dass auch kleine Kraftänderungen mit hoher Auflösung erfasst werden können. Eine ausführliche Beschreibung des Prüfgerätes ist in [90] gegeben.

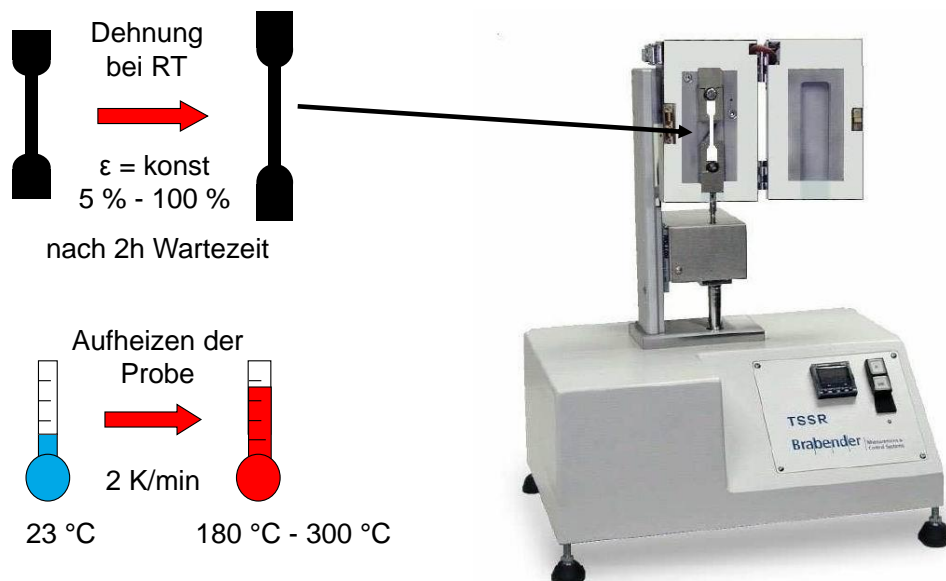


Abbildung 5-1: Aufbau des TSSR-Prüfgeräts und Prüfungsprozess. [90]

5.3.6 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

Härteprüfung (Shore A) - Die Bestimmung der Härte wurde mit Hilfe eines Härteprüfgeräts der Fa. Karl Frank GmbH (Weinheim) nach DIN ISO 7619-1 durchgeführt.

Zugversuch - Die Durchführung der Zugversuche erfolgte mit einer rechnergesteuerten Universalprüfmaschine Typ Zwick Z 1545 der Fa. Zwick GmbH & Co. KG, Deutschland. Die Prüfung wurde nach DIN 53504 durchgeführt.

5.3.7 Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA) - Die Durchführung der DMA Messungen erfolgte mit einem ARES Rheometer der Fa. TA Instruments, USA. Eine rechteckige Probe (ca. 40 mm x 10 mm x 2 mm) wurde unter einer geringen Vorspannung von ca. 0,01 MPa in die Prüfkammer zwischen die Klemmen gespannt.

Die Prüfung der reinen Kautschukprobe erfolgte mit einer konstanten Frequenz von 1 Hz. Dabei wurde die Probe zunächst von 23 °C bis 100 °C mit einer konstanten Heizrate von 2 K/min aufgeheizt und anschließend mit Hilfe von Druckluft mit einer konstanter Heizrate von 10 K/min auf 23 °C abgekühlt. Danach erfolgte eine weitere Prüfung unter gleichen Bedingungen.

Bei der Prüfung der rußgefüllten vernetzten Proben wurden diese zunächst mit einer konstanten Frequenz von 1 Hz mit Hilfe von flüssigem Stickstoff bei einer Kühlrate von 5 K/min auf -100 °C abgekühlt und danach von -100 °C bis +100 °C bei einer konstanten Heizrate von 2 K/min aufgeheizt. Während der gesamten Prüfung wurde die Prüfkammer mit Stickstoff gespült.

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Identifizierung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberfläche

6.1.1 Thermogravimetrische Bestimmung des Masseverlusts im Anlieferungszustand

Die unbehandelten Rußproben wurden zunächst mit Hilfe von TGA-Messungen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 1000 °C untersucht. In Abbildung 6-1 ist der Temperaturverlauf der relativen Masse (in %) der untersuchten Proben dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf ist der relative Masseverlust der Rußproben während des Aufheizens zu erkennen. Es fällt auf, dass die Kurvenverläufe der Proben nicht exakt bei 100 %, sondern bei einem etwas geringeren Wert beginnen. Dieser Effekt ist unvermeidbar und darauf zurückzuführen, dass die Rußproben während der Startphase, d.h. unmittelbar vor der eigentlichen Messung, isotherm bei 25 °C unter einem Gasstrom von 50 ml/min Stickstoff lagern. Während dieser Zeit kann die eventuell noch an der Rußoberfläche befindliche Feuchtigkeit entweichen und somit eine kleine Masseänderung bewirken. Während der graphitierte Ruß (PX60g) eine geringfügige Massezunahme von ca. 0,4 % aufweist, ist bei dem Basisruß (PX60) ein geringer Masseverlust von 1,09 % bis 1000 °C vorhanden. Im Gegensatz dazu weisen die modifizierten Ruße (PX60-NO₂ und PX60-O₃) im untersuchten Temperaturbereich einen deutlich stärkeren Masseverlust auf. Der Masseverlust der Probe PX60-O₃ ist mit 5,49 % um ca. 2 % größer als bei der Probe PX60-NO₂. Der hier bestimmte Masseverlust setzt sich aus der Masse der von der Rußoberfläche abgespaltenen funktionellen Gruppen und der Masse der von der Oberfläche desorbierten Wassermoleküle zusammen. Der höhere Masseverlust der modifizierten Ruße kann als ein Indiz für einen erhöhten Gehalt an funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche interpretiert werden.

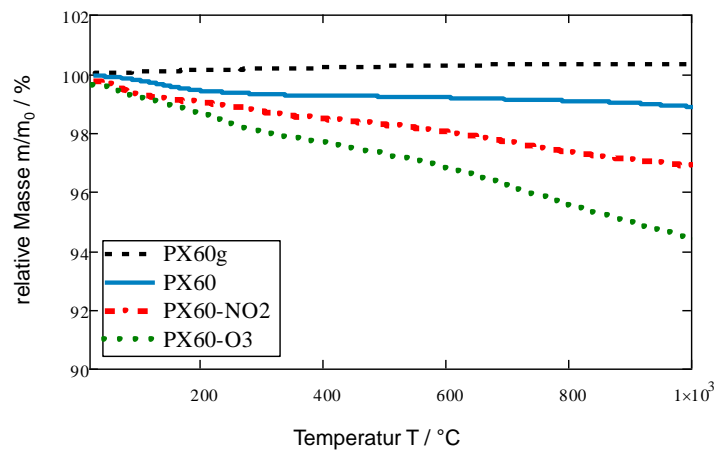


Abbildung 6-1: Relative Probenmasse als Funktion der Temperatur von den im Anlieferungszustand mit Hilfe der TGA untersuchten Rußproben.

6.1.2 Adsorption von Wasser zur Charakterisierung der Polarität der Rußoberfläche

Aufgrund der hohen Elektronegativität von Sauerstoff führt die Existenz von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche zu einer erhöhten Polarität der Rußoberfläche. Um mehr Informationen über die chemische Struktur der Rußoberfläche zu erhalten, wurden hier Wassermoleküle als Adsorptionsmittel verwendet. Die Wassermoleküle sind ebenfalls polar und können je nach Beschaffenheit der Rußoberfläche mehr oder weniger starke Wechselwirkungen mit den vorhandenen funktionellen Gruppen eingehen. Nach der Adsorption von Wassermolekülen kann durch Aufheizen der Probe eine thermisch aktivierte Desorption bewirkt werden. Durch Analyse des Desorptionsprozesses können auf diese Weise indirekt Informationen über die Bindungsstärke zu den Wassermolekülen abgeleitet und somit die Polarität der Rußoberfläche charakterisiert werden.

Zunächst wurde eine definierte Menge der Rußproben in einem Exsikkator jeweils 30 Tage bei 23 °C über destilliertem Wasser, d.h. unter gesättigter Wasserdampfatmosfera (100 % relative Feuchte), gelagert. Dabei adsorbieren die Wassermoleküle in Mehrschichten (Multischichten) an der Rußoberfläche, was mit Nachteilen verbunden ist, weil nur ein Teil der Wassermoleküle in direktem Kontakt mit der Rußoberfläche steht. Das anschließende Desorptionsexperiment wird deshalb durch Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen überlagert und nur zu einem geringen Anteil durch Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und der Rußoberfläche bestimmt. Die Bildung von Multischichten lässt sich vermeiden, wenn die Lagerung in einer Atmosphäre geringerer Feuchte erfolgt. Nach Cremer et al. [84] wird bei Lagerung von Ruß über einer gesättigten Natriumbichromat-Wasser-Lösung (mit Bodenkörper) nur eine Einzelschicht (Monoschicht) aus Wassermolekülen an der Oberfläche adsorbiert. Die anschließende thermisch aktivierte Desorption mit Hilfe einer TGA-Messung spiegelt somit die Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und der Rußoberfläche wider.

In Abbildung 6-2 sind die TGA-Kurven der in Wasserdampfatmosfera gelagerten Rußproben dargestellt. Bei dem graphitierten Ruß (PX60g) ist keine Masseänderung zu beobachten, was zeigt, dass in diesem Fall kein Wasser adsorbiert wurde. Die anderen Proben zeigen unterschiedliche Kurvenverläufe, wobei die Masseänderung der Probe PX60-O₃ am stärksten ist. Die Lagerung in gesättigter Wasserdampfatmosfera führt zu einer deutlich stärkeren Wasseradsorption als die Lagerung in einer Atmosphäre mit reduzierter Feuchte (gesättigte Natriumbich-

romat-Wasser-Lösung). Dementsprechend ergeben sich große Unterschiede in Bezug auf die Masseänderungen bei den TGA-Messungen.

Es muss berücksichtigt werden, dass während der Startphase der TGA-Messung die Ruße bei 25 °C für eine Zeit von 10 min mit einem konstanten N₂-Volumenstrom von 50 ml/min stabilisiert wurden. Während dieser Phase können schwächer gebundene Wassermoleküle von der Oberfläche entweichen. Dieser Effekt führt dazu, dass sich die Anfangswerte der TGA-Kurven unterscheiden. Bei den Messungen an den in gesättigter Wasserdampfatmosfera gelagerten Proben sind die Unterschiede deutlich größer als bei den Proben, die in reduzierter Feuchte gelagert wurden.

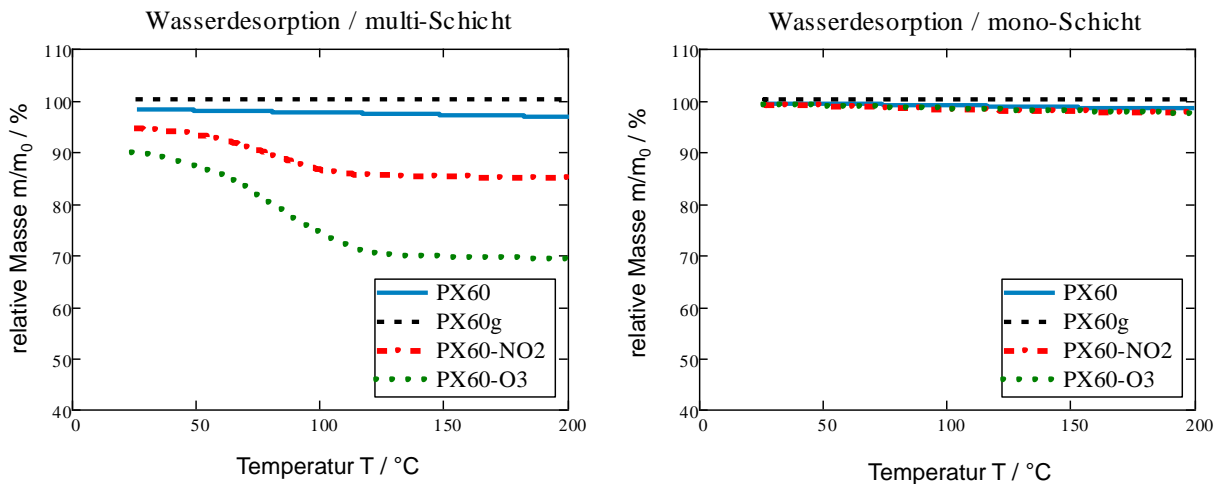


Abbildung 6-2: TGA-Kurven der über destilliertem Wasser (links) und über gesättigter Natriumbichromat-Wasser-Lösung (rechts) gelagerten Ruße.

Die Masseänderung der 1. Abbaustufe (bis ca. 120 °C) entspricht der Menge der desorbierten Wassermoleküle, aus der nach Gl. 6-1 direkt die Molzahl des absorbierten Wassers berechnet werden kann. Dabei ist m_p^0 die Masse der Probe beim Start der Messung, m_{rel} die relative Masse bei einer bestimmten Temperatur und M_{H_2O} die Molmasse von Wasser.

$$n_{ads} = \frac{m_p^0(1 - m_{rel}(120^\circ C))}{M_{H_2O}} \quad \text{Gl. 6-1}$$

Die Gesamtzahl der Wassermoleküle verteilt sich auf die gesamte Oberfläche A der getrockneten Rußprobe und ergibt damit die pro Flächeneinheit adsorbierte Anzahl an Wassermolekülen.

$$\frac{N_{ads}}{A} = \frac{n_{ads} \cdot N_A}{m_p^0 \cdot m_{rel}(120^\circ C) \cdot STSA} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Das Produkt $m_p^0 \cdot m_{rel}$ entspricht der Trockenmasse der jeweiligen Rußprobe.

Auf diese Weise wurde die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle der Proben, die in feuchter Atmosphäre gelagert wurden, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-1 zusammenfasst und in Abbildung 6-3 dargestellt.

Es ist erkennbar, dass bei der Adsorption von Multischichten deutlich mehr Wassermoleküle auf der Probenoberfläche angelagert werden, als bei der Adsorption einer Monoschicht. In beiden Fällen ergibt sich aus der Menge der adsorbierten Wassermoleküle ein Hinweis auf die Polarität der Rußoberfläche, wenn angenommen wird, dass sich die Wassermoleküle bevorzugt an den polaren Gruppen anlagern. Diese Annahme wird durch die Tatsache bestätigt, dass an der Oberfläche des graphitierten Rußes praktisch kein Wasser adsorbiert. Aufgrund der Wasseradsorption ergibt sich folgende (aufsteigende) Rangfolge für die Polarität der untersuchten Ruße: PX60g < PX60 < PX60-NO₂ < PX60-O₃.

Tabelle 6-1: Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle an der Rußoberfläche.

Probe	STSA [m ² /g]	Anzahl der H ₂ O Moleküle [nm ²] Monoschicht	Anzahl der H ₂ O Moleküle [nm ²] Multischicht
PX60g	99,2	0	0
PX60	91,1	2,7	7,1
PX60-NO ₂	92,5	8,0	62,6
PX60-O ₃	96,1	8,7	154

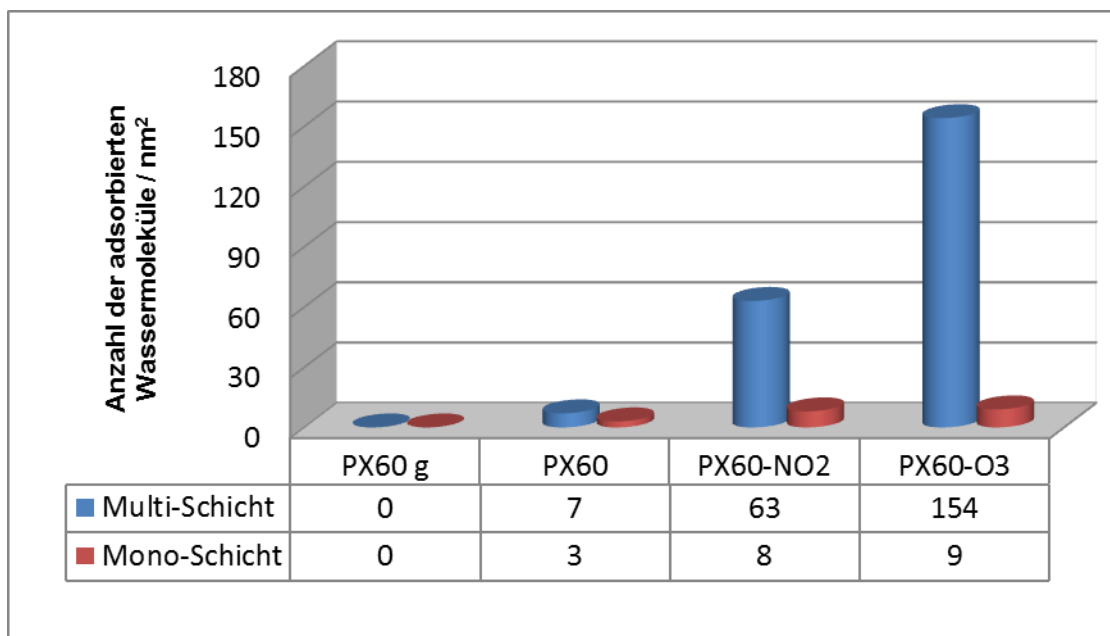


Abbildung 6-3: Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle.

6.1.3 Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Desorption von Wasser

Zur Charakterisierung der Bindungsstärke zwischen den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche und den adsorbierten Wassermolekülen ist die Adsorption/Desorption einer Monoschicht besser geeignet, weil dabei im Gegensatz zur Multischichtadsorption der Einfluss der Wechselwirkung zwischen den Wasserschichten eliminiert wird. Die Aktivierungsenergie für die Desorption wurde durch TGA-Messungen mit unterschiedlicher Heizrate bestimmt. In Abbildung 6-4 sind die differenzierten TGA-Kurven von PX60-NO₂ und PX60-O₃ dargestellt. In beiden Fällen verschiebt sich der Desorptionspeak mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen. Aus dieser Temperaturverschiebung kann durch Auswertung nach Arrhenius die Aktivierungsenergie für die Desorption der Wassermoleküle bestimmt werden. In Abbildung 6-5 sind die Arrhenius-Diagramme und die daraus berechneten Aktivierungsenergien dargestellt. Danach beträgt die Aktivierungsenergie für die Desorption der Wassermoleküle von der PX60-NO₂-Oberfläche 53,5 kJ/mol und von der PX60-O₃-Oberfläche 42,7 kJ/mol. Diese Ergebnisse zeigen, dass Wassermoleküle stärker an die PX60-NO₂-Oberfläche, als an die PX60-O₃-Oberfläche gebunden sind. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie konnte nicht am Basisruß durchgeführt werden, weil hier fast das gesamte Wasser bereits während der isothermen Startphase desorbiert ist. Aus dem gleichen Grund ist die Intensität des dTGA-Peaks bei der PX60-O₃-Probe geringer als bei PX60-NO₂-Probe. Vermutlich ist aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie auch hier be-

reits ein Teil der Wassermoleküle während der Startphase desorbiert. Die hier ermittelten Aktivierungsenergien entsprechen den Werten für mittelstarke Wasserstoffbrückenbindungen. [91]

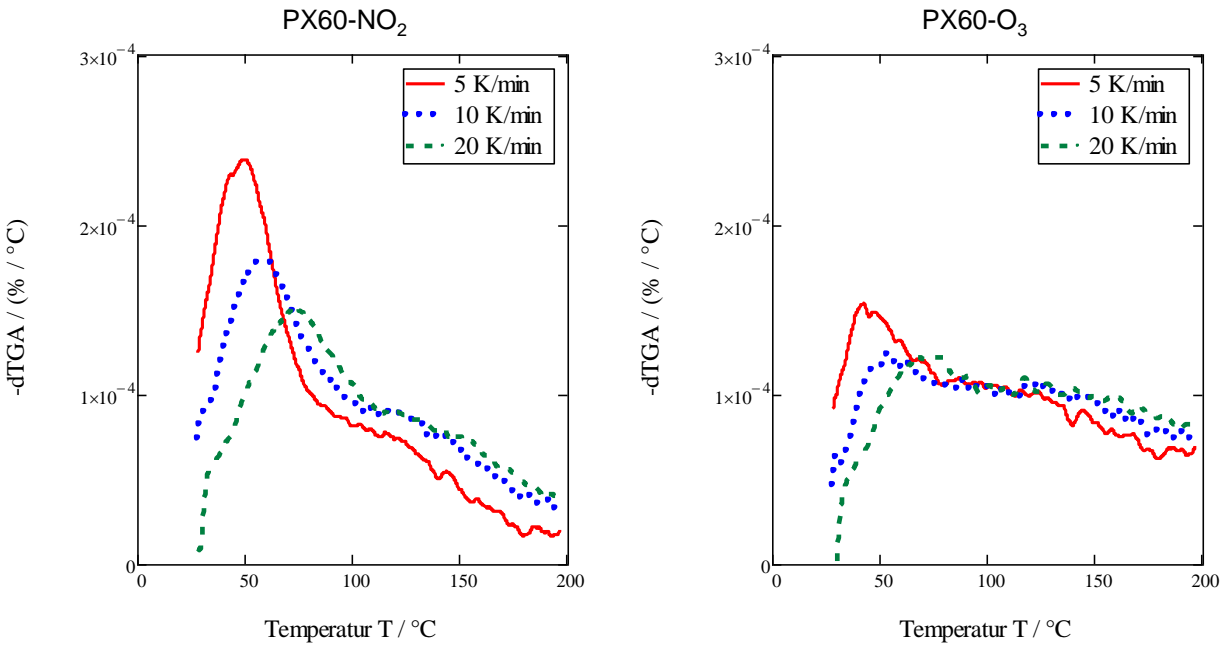


Abbildung 6-4: Differenzierte TGA-Kurven von PX60-NO₂ und PX60-O₃ bei unterschiedlichen Heizraten.

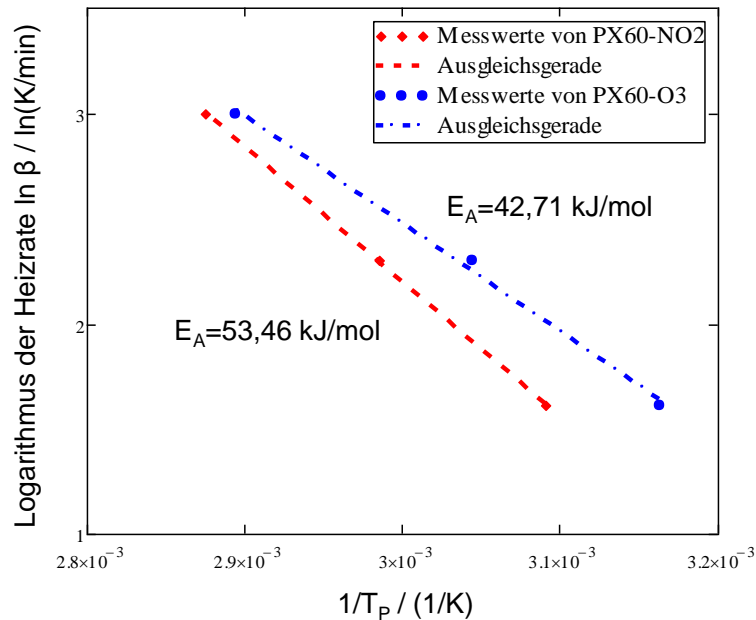


Abbildung 6-5: Logarithmus der Heizrate als Funktion der reziproken Peaktemperatur der dTGA Kurven (aus Abbildung 6-4).

6.1.4 Qualitative Bestimmung der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche

Um den Einfluss des aus der Umgebungsluft an der Rußoberfläche adsorbierten Wassers und gleichzeitig den thermischen Einfluss bei der Vorbereitung zu eliminieren, wurden die Rußproben vor der Untersuchung für 30 Tage bei Raumtemperatur in einem Exsikkator über Kieselgel gelagert. Auf eine Lagerung der Rußproben bei erhöhter Trocknungstemperatur wurde verzichtet, weil dadurch eine unerwünschte Veränderung der modifizierten Rußoberflächen zu befürchten wäre. In der Abbildung 6-6 sind die Aufheizkurven der TGA-Messungen dargestellt. Es fällt auf, dass alle Kurven in diesem Fall annähernd bei 100 % beginnen, weil, anders als bei den unbehandelten Proben, nur noch wenig Restfeuchtigkeit auf den Proben vorhanden ist. Die TGA-Kurven der getrockneten Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die unbehandelten Rußproben. Die relativen Masseverlustwerte betragen -0,25 % (PX60g), 0,96 % (PX60), 2,95 % (PX60-NO₂) und 3,89 % (PX60-O₃). Vergleicht man die hier ermittelten Masseänderungen mit den Herstellerangaben zu den flüchtigen Bestandteilen (s. Tabelle 5-2), so ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Der Masseverlust während der TGA-Messung und der Zahlenwert der flüchtigen Bestandteile können als Maß für die Menge der an der Rußoberfläche existierenden funktionellen Gruppen betrachtet werden. Es gilt folgende Rangfolge in Bezug auf die Menge der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche: PX60g < PX60 < PX60-NO₂ < PX60-O₃.

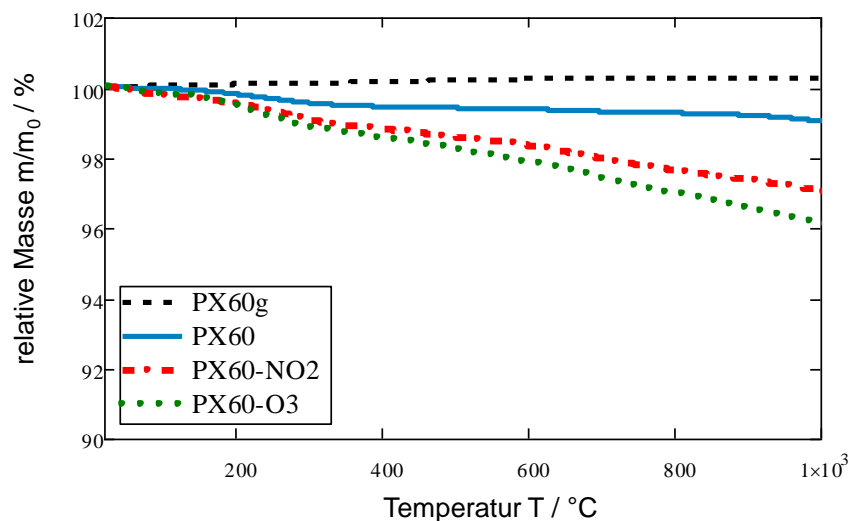


Abbildung 6-6: Aufheizkurve der TGA-Messungen an den getrockneten Rußproben.

Um kleine Änderungen im Masseverlauf deutlicher erkennen zu können, ist in Abbildung 6-7 die negative Ableitung des Masseverlaufs ($-dm/dT$) als Funktion der Temperatur dargestellt. Diese

sogenannten -dTGA Kurven weisen bei den Temperaturen, bei denen eine Massenänderung stattfindet, einen Peak auf. Das negative Vorzeichen bewirkt eine Umkehrung des Vorzeichens, so dass eine Massenabnahme bei der -dTGA-Kurve als Peak in Richtung der positiven y-Achse erscheint.

Die -dTGA-Kurve der Probe PX60g verläuft über den gesamten Temperaturbereich annähernd konstant bei einem kleinen negativen Wert. Im Kurvenverlauf der anderen Proben sind dagegen deutliche Peaks erkennbar. Beim Basisruß (PX60) ist ein breiter Peak im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C zu beobachten und im Kurvenverlauf der modifizierten Ruße (PX60-NO₂ und PX60-O₃) sind drei signifikante Peaks in den Temperaturbereichen von 25 °C bis 100 °C, von 100 °C bis 400 °C und von 600 °C bis 800 °C vorhanden.

Der Peak bei 25 °C bis 100 °C ist auf die Desorption von Restfeuchtigkeit zurückzuführen. Die Peaks, die zwischen 100 °C bis 400 °C liegen, können auf die Abspaltung von Carboxyl- und/oder Anhydridgruppen zurückgeführt werden. Die Abspaltung und Zersetzung der Carboxylgruppe zu CO₂ erfolgt im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C [63]. Die Abspaltung und Zersetzung der Anhydridgruppe zu CO und CO₂ findet dagegen bei etwas höherer Temperatur, im Bereich von 250 °C bis 440 °C [65], statt. Außerdem wurde von Wiederhold [67] gezeigt, dass bei Rußoberflächen, die mit Ozon behandelt wurden, benachbarte Carboxylgruppen miteinander reagieren können, wobei eine Anhydridgruppe entsteht und gleichzeitig Wasser abgespalten wird. Diese Reaktion findet im Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C statt, so dass die Möglichkeit besteht, dass das neugebildete Anhydrid danach im Temperaturbereich von 250 °C bis 440 °C von der Oberfläche desorbiert und als Zersetzungsprodukte CO und CO₂ entstehen.

Der Peak im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C kann auf die Abspaltung von Hydroxylgruppen (600 °C-700 °C), Ethergruppen (ca. 700 °C), Carbonylgruppen (700 °C-980 °C) und/oder Chinongruppen (700 °C-980 °C) zurückgeführt werden. [63–65] Dabei entsteht in allen Fällen CO als Zersetzungsprodukt.

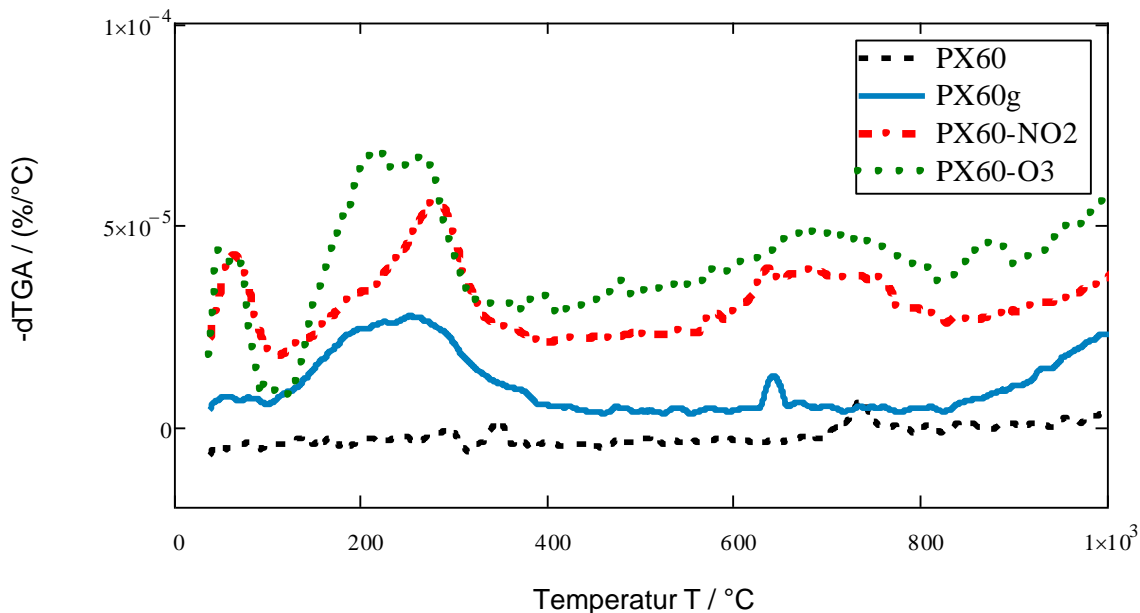


Abbildung 6-7: Differentielle TGA-Kurven (-dTGA) der getrockneten Rußproben.

Die von der Rußoberfläche abgespaltenen gasförmigen Produkte wurden während der TGA-Messungen gleichzeitig mit Hilfe eines damit gekoppelten FTIR-Spektrometers analysiert. Wegen der geringen Menge der abgespaltenen Gase ist die Intensität der Spektren im untersuchten Temperaturbereich sehr schwach, so dass nur eine qualitative Analyse möglich ist. In Abbildung 6-8 ist ein FTIR-Spektrum als Beispiel dargestellt, das bei 200 °C an einer Rußprobe aufgenommen wurde. Die Absorptionsbanden zwischen 1250 bis 2150 cm^{-1} und 3350 bis 4000 cm^{-1} können H_2O zugeordnet werden. Die Absorptionsbande zwischen 2240 bis 2400 cm^{-1} ist für CO_2 charakteristisch und die Absorptionsbande zwischen 2000 bis 2240 cm^{-1} lässt sich CO zuordnen.

Um die Zersetzungsreaktionen während der TGA-Messungen zu analysieren wurden bei bestimmten Temperaturen (50 °C, 200 °C, 300 °C und 700 °C), bei denen Peaks in den -dTGA-Kurven zu beobachten sind, FTIR-Spektren ausgewertet. Die FTIR-Spektren von PX60g weisen im untersuchten Temperaturbereich keine signifikanten Absorptionsbanden auf, da keine Zersetzungsprodukte freigesetzt werden. Bei den anderen Rußproben sind dagegen deutliche Signale im FTIR-Spektrum zu detektieren. Im Temperaturbereich bis 100 °C kann es zur Desorption von physikalisch adsorbierten H_2O -Molekülen kommen. Beim Basisruß (PX60) ist jedoch unterhalb von 100 °C in der dTGA-Kurve kein signifikanter Peak erkennbar und somit bei 50 °C im FTIR-Spektrum auch kein Wasser nachweisbar. Die bei 200 °C und 300 °C freigesetzten gas-

förmigen Produkte können mit Hilfe des FTIR-Spektrums als CO_2 identifiziert werden, was darauf hindeutet, dass es nur zur Zersetzung von Carboxyl-Gruppen kommt und keine Anhydrid-Gruppen vorhanden sind. Bei der Anhydrid-Zersetzung wird CO und CO_2 gebildet. CO konnte jedoch im FTIR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass an der Oberfläche des Basisrußes nur Carboxyl-Gruppen, aber keine Anhydrid-Gruppen existieren.

Bei der Probe PX60-NO_2 werden im Vergleich zum Basisruß (PX60) mehr gasförmige Produkte freigesetzt. Aus diesem Grund ist die Intensität der FTIR-Spektren hier deutlich stärker. Bei dem Spektrum, das bei 50 °C aufgenommen wurde, konnte eindeutig Wasser nachgewiesen werden. Die FTIR-Spektren bei 200 °C und 300 °C sind vergleichbar mit den Spektren, die vom Basisruß erhalten wurden. Es wurde ebenfalls nur CO_2 und kein CO gefunden, was ebenfalls auf die Existenz von Carboxyl-Gruppen an der Rußoberfläche hindeutet. Bei 700 °C konnte im FTIR-Spektrum der PX60-NO_2 -Probe eine hohe Intensität von CO nachgewiesen werden. Die Abspaltung von CO in diesem Temperaturbereich kann durch verschiedene funktionelle Gruppen, wie Hydroxyl-, Ether- und Carbonyl-, verursacht werden und ist somit nicht eindeutig einer bestimmten funktionellen Gruppe zuzuordnen.

Die Intensität der FTIR-Spektren der Probe PX60-O_3 ist ebenfalls stark ausgeprägt. Bei 50 °C und 200 °C ist in den FTIR-Spektren eindeutig H_2O erkennbar. Im Temperaturbereich von 100 °C bis 400 °C wurde darüber hinaus CO_2 und CO gefunden. Dies deutet darauf hin, dass an der PX60-O_3 -Oberfläche Carboxyl- und Anhydrid-Gruppen existieren. Die Reaktion benachbarter Carboxyl-Gruppen kann zur Bildung von Anhydrid unter gleichzeitiger Abspaltung von H_2O führen und somit das bei 200 °C im FTIR nachgewiesene H_2O erklären. Außerdem ist im FTIR-Spektrum bei 700 °C eine sehr stark ausgeprägte Absorptionsbande von CO zu erkennen, die, wie beim PX60-NO_2 möglicherweise auf die Existenz von Hydroxyl-, Ether- und Carbonyl-Gruppen hindeutet.

Die bei unterschiedlichen Temperaturen während der TGA-Messungen durch FTIR nachgewiesene Zersetzungsprodukte sind in der Tabelle 6-2 zusammengefasst.

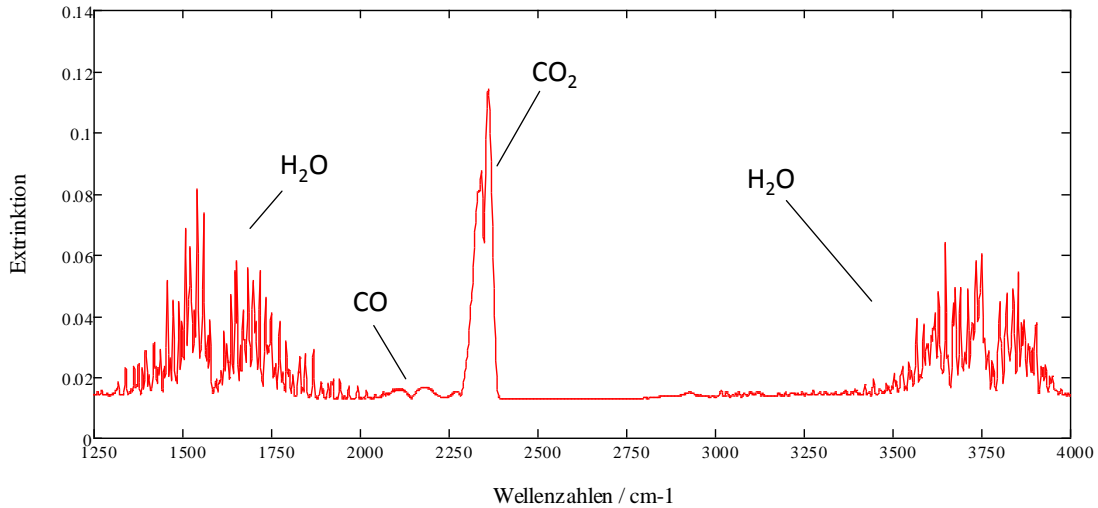


Abbildung 6-8: Beispiel eines FTIR-Spektrums der Zersetzungsprodukte während einer TGA-Messung.

Tabelle 6-2: Bei unterschiedlichen Temperaturen während der TGA-Messungen durch FTIR nachgewiesene Zersetzungsprodukte.

Rußprobe	Temperatur			
	50 °C	200 °C	300 °C	700 °C
PX60g	-	-	-	-
PX60	-	CO ₂	CO ₂	-
PX60-NO ₂	H ₂ O	CO ₂	CO ₂	CO
PX60-O ₃	H ₂ O	H ₂ O+CO ₂ + CO	CO ₂ + CO	CO

6.1.5 Quantitative Bestimmung der funktionellen Gruppen an den Rußoberflächen

Die Titration nach Böhm ist eine Standardmethode zur quantitativen, nasschemischen Analyse von Kohlenstoffmaterialien. Dabei wird das Probenmaterial, hier pulverförmiger Ruß, zunächst in unterschiedlichen basischen, wässrigen Elektrolytlösungen suspendiert. Dabei kommt es zur Reaktion zwischen dem Elektrolyt und den sauren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche. Nach Abtrennung des Feststoffs durch Filtration wird das Filtrat mit HCl neutralisiert. Der Verbrauch an Säure ist ein Maß für den Restelektrolytgehalt, aus dem der Gehalt an funktionellen Gruppen berechnet werden kann.

Die Titration nach Böhm wurde hiermit jeweils 2 g der unvorbehandelten Rußproben durchgeführt. Die Anzahl der sauren funktionellen Gruppen wurde unter der Annahme berechnet, dass NaOH die Carboxyl-, Hydroxy- und Lacton- Gruppen neutralisiert; dass Na₂CO₃ Carboxyl- und Lacton- Gruppen neutralisiert und dass NaHCO₃ nur Carboxylgruppen neutralisiert. Die Auswertungsergebnisse sind in Tabelle 6-3 zusammengefasst. Nach diesen Ergebnissen gibt es auf der Oberfläche des mit O₃ behandelten Rußes deutlich mehr funktionelle Gruppen als auf der Oberfläche des mit NO₂ behandelten Rußes. Außerdem ist die chemische Struktur des mit O₃ behandelten Rußes sehr viel einheitlicher als beim NO₂ behandelten Ruß. An der Oberfläche der Probe PX60-O₃ befinden sich ca. 9,5 Hydroxylgruppen pro nm², während auf der Oberfläche der Probe PX60-NO₂ nur ca. 2,5 Hydroxylgruppen pro nm² existieren. Der Anteil an Carboxylgruppen und Lactongruppen beträgt bei der Probe PX60-NO₂ jeweils ca. 10 %, während der Anteil der Carboxylgruppen auf der Probe PX60-O₃ nur ca. 5 % ausmacht und außerdem keine Lactongruppen nachgewiesen werden konnten. Die Konzentration an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des mit O₃ modifizierten Rußes (PX60-O₃) ist vergleichbar mit der Konzentration an Silanolgruppen auf Silica und bietet somit die Möglichkeit mit Hilfe geeigneter Kopplungsagenzien kovalente Bindungen zwischen der Rußoberfläche und der Polymermatrix zu erzeugen. In der Abbildung 6-9 ist ein Modell der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche der modifizierten Ruße schematisch dargestellt.

Tabelle 6-3: Ergebnisse der Titration nach Böhm.

Ergebnisse	PX60g	PX60	PX60-NO ₂	PX60-O ₃
Gesamtmenge an sauren funktionellen Gruppen [nm ⁻²]	0	0	2,9	10,1
Hydroxylgruppen [nm ⁻²]	0	0	2,5	9,5
Carboxylgruppen [nm ⁻²]	0	0	0,2	0,6
Lactongruppen [nm ⁻²]	0	0	0,2	0

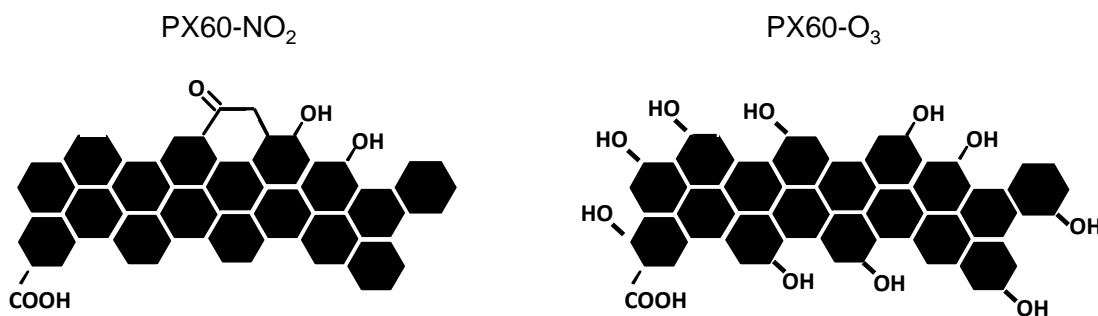


Abbildung 6-9: Schematische Darstellung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberflächen.

6.2 Bestimmung der Makrostruktur der untersuchten Kautschuke

Im Anlieferungszustand - Zur Charakterisierung der Molmassen und Molmassenverteilungen der verwendeten Kautschuke wurden GPC-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-4 zusammengefasst und zeigen, dass sich die Mittelwerte der Molmasse des IR und NR nur geringfügig unterscheiden.

Tabelle 6-4: Molmassen und Molmassenverteilung der verwendeten Kautschuke

Kautschuk	Ausgangszustand		Nach TSSR-Prüfung	
	IR	NR	IR	NR
$\bar{M}_n \cdot 10^{-5}$ [g/mol]	3,77	3,44	1,82	2,61
$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}$ [g/mol]	9,78	10,03	4,97	8,39
$\bar{M}_z \cdot 10^{-5}$ [g/mol]	18,78	17,67	10,45	18,63
U	2,59	2,92	2,74	3,21

Nach thermischer Beanspruchung - Es wurde außerdem untersucht, wie sich die thermische Beanspruchung der Proben während einer TSSR-Prüfung auf die Molmasse und die Molmassenverteilung auswirkt. Die in Tabelle 6-4 zusammengefassten Ergebnisse wurden an Kautschukproben ermittelt, an denen zuvor eine TSSR-Prüfung durchgeführt wurde. Während der TSSR-Prüfung werden die Probekörper bei einer Heizrate von 2 K/min in Luft von 23 °C bis 220 °C aufgeheizt. Während dieses Vorgangs kann es zu einem thermisch-oxidativen Kettenabbau und somit zu einer Abnahme der Molmasse kommen. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass bei IR die Mittelwerte der Molmasse nahezu halbiert werden, während der Zahlenmittelwert und Massenmittelwert der Molmasse von NR nur um ca. 20 % abnehmen. Die Uneinheitlichkeit nimmt bei allen Proben durch die thermische Vorbeanspruchung geringfügig zu. Die deutlich geringere Abnahme der Molmasse bei NR kann vermutlich auf die im NR enthaltenen Kautschukbegleitstoffe zurückgeführt werden. Es ist bekannt, dass sich diese in NR stabilisierend auswirken [92]. Im synthetisch hergestellten IR sind diese Stoffe nicht enthalten. Es ist damit nachgewiesen, dass während der TSSR-Prüfungen durch die thermische Beanspruchung in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ein Kettenabbau stattfindet, der außerdem, wie später gezeigt wird, auch in einem charakteristischen Peak im Relaxationsspektrum zum Ausdruck kommt.

6.3 Einfluss der Makro- und Mesostruktur auf das anisotherme Spannungsrelaxationsverhalten des Rohkautschuks

6.3.1 Anisothermes Relaxationsverhalten von Naturkautschuk im Vergleich zu synthetisch hergestelltem Polyisopren Kautschuk

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, verfügt NR über eine sehr komplexe innere Struktur. Es wurde gezeigt, dass mit Hilfe von anisothermen Relaxationsmessungen (TSSR) Strukturveränderungen in Elastomerwerkstoffen auf empfindliche Weise detektiert werden können [11,12,76,93]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig auch unvernetzte Kautschuke mit Hilfe der TSSR-Methode systematisch untersucht. Die Ergebnisse können dazu beitragen, ein besseres Verständnis der komplexen Struktur des Naturkautschuks zu erhalten. Um die Ergebnisse besser interpretieren zu können, wurde zum Vergleich auch synthetisch hergestelltes cis-1,4-Polyisopren (IR) untersucht.

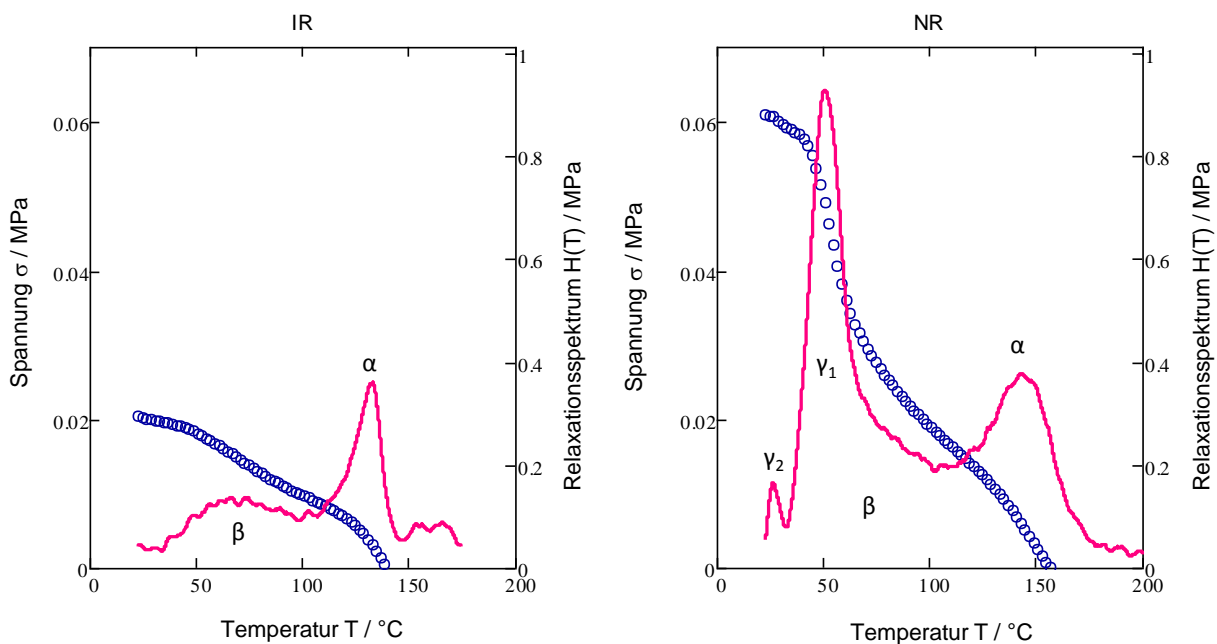


Abbildung 6-10: Spannungs-Temperatur-Verlauf und Relaxationsspektrum von IR (links) und NR (rechts), ermittelt an Proben, die vor der Prüfung 2000 h bei Raumtemperatur und 50 % rel. Feuchte gelagert wurden.

Die Durchführung der TSSR-Messungen erfolgte wie in Abschn. 5.3.5 beschrieben. In Abbildung 6-10 sind die Spannungs-Temperaturkurven sowie die daraus abgeleiteten Relaxationsspektren von unvernetztem IR (links) und NR (rechts) dargestellt, wobei die Probekörper vor der Prüfung 2000 Stunden bei Raumtemperatur und 50 % rel. Feuchtigkeit gelagert wurden. Die gemess-

nen Spannungswerte sind als Funktion der Temperatur als blaue Kurven dargestellt. Die aus den Spannungskurven mit Hilfe von Gl. 3-13 berechneten Relaxationsspektren sind durch rote Linien dargestellt. Das Relaxationsspektrum ist proportional zur negativen Ableitung der Spannungskurve. Damit können Änderungen im Verlauf der Spannungskurve deutlicher als (positive) Peaks im Relaxationsspektrum erkannt werden.

Es fällt auf, dass die Absolutwerte der Spannung bei der IR-Probe im Anfangsbereich um den Faktor 3 kleiner sind, als bei der NR-Probe. Während die Spannungskurve der IR-Probe mehr oder weniger gleichmäßig mit steigender Temperatur abnimmt und bei ca. 130 °C auf null abfällt, ist im Spannungsverlauf der NR-Probe bei ca. 50 °C eine starke Änderung erkennbar. Vergleicht man die Relaxationsspektren beider Proben, so sind bei IR bei ca. 130 °C und bei NR bei ca. 150 °C deutliche Peaks erkennbar, die hier als α -Peaks gekennzeichnet sind. Es wird angenommen, dass diese Peaks auf einen thermo-oxidativen Abbau der Polymerketten zurückzuführen sind [94,95]. Mit Hilfe der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) wurde bereits gezeigt (s. Abschn.6.2), dass der Zahlenmittelwert der Molmasse M_n der IR-Probe nach einer TSSR Prüfung um 50 % und im Fall der NR-Probe um 25 % reduziert ist. Es ist daher anzunehmen, dass der α -Relaxationspeak chemisch induziert ist und die thermisch-oxidative Spaltung der Polymerketten widerspiegelt. Die etwas höhere Temperaturlage des α -Relaxationspeaks der NR-Probe ist ein Zeichen dafür, dass NR im Vergleich zu IR eine höhere thermische Stabilität aufweist. Es ist bekannt, dass die Kautschukbegleitstoffe in NR als Stabilisator wirken und somit für diesen Effekt verantwortlich sein können [92].

Im Relaxationsspektrum der IR-Probe ist neben dem α -Peak nur noch ein weiterer, vergleichsweise breiter Peak (β) zu erkennen, der auf das Abgleiten der Polymerketten (Fließen) zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu sind im Relaxationsspektrum der NR-Probe zwei zusätzliche, relativ scharfe Peaks bei ca. 60 °C (γ_1) und bei ca. 30 °C (γ_2) zu beobachten. Zwischen dem γ_1 und dem α -Peak kann ebenfalls ein β -Peak vermutet werden, der jedoch durch den stärker ausgeprägten γ_1 -Peak überdeckt wird und deshalb nicht eindeutig zu identifizieren ist. Die Existenz der beiden scharfen Peaks bei 30 °C und 60 °C stellt einen markanten Unterschied im Relaxationsverhalten von NR im Vergleich zu IR dar. Offensichtlich spiegeln sich darin die Relaxationsprozesse wider, die durch die besondere innere Struktur des NR hervorgerufen werden. Die genaue Ursache für diese Peaks (γ_1 und γ_2) ist noch nicht aufgeklärt. Es ist jedoch anzunehmen, dass der γ_1 -Peak auf die thermische Spaltung von Netzknoten des natürlichen Netzwerkes be-

ruht, welches in NR über die α - und ω -Endgruppen gebildet wird [15]. Der γ_2 -Peak kann durch das Aufschmelzen von Kristalliten erklärt werden, die sich durch Spontankristallisation während der Lagerung bei 23 °C gebildet haben. In der Literatur wird berichtet, dass die Schmelztemperatur bei der Spontankristallisation von NR ca. 7 °C oberhalb der Lagerungstemperatur liegt [31], was in sehr guter Übereinstimmung mit der Temperaturlage des γ_2 -Peaks (ca. 30 °C) ist. Die Gleichgewichtsschmelztemperatur der cis-1,4-Polyisoprenhauptkette beträgt nach Literaturangaben ca. 35 °C [96].

6.3.2 Kinetik der Relaxationsprozesse im Bereich oberhalb von Raumtemperatur

Um Informationen über die Kinetik der Relaxationsprozesse zu erhalten, wurden TSSR Messungen mit unterschiedlichen Heizraten von 0,5 K/min, 1 K/min, 2 K/min und 4 K/min durchgeführt. In Abbildung 6-11 sind die TSSR Ergebnisse einer NR Probe, die vor der Prüfung 1000 Stunden bei 23 °C und 50 % rel. Feuchte gelagert wurde, dargestellt.

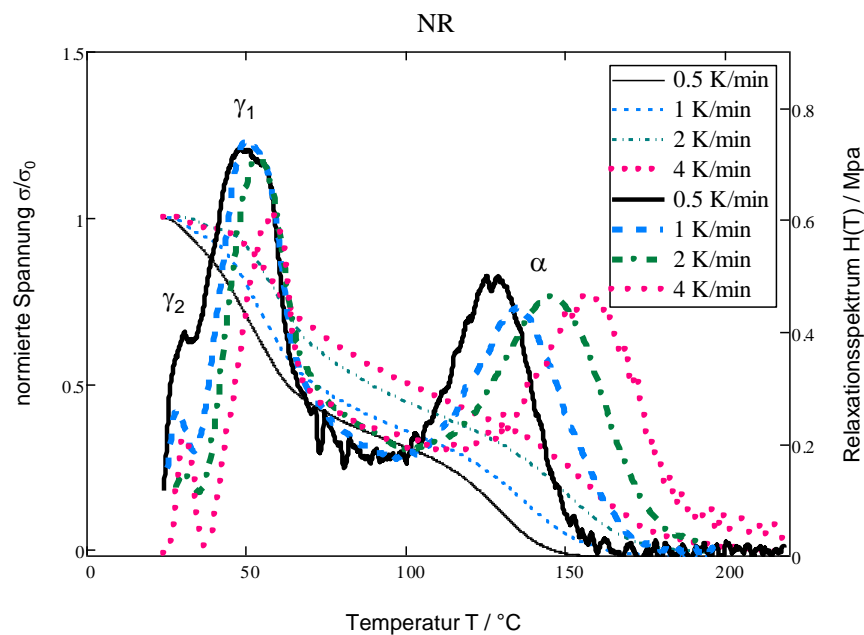


Abbildung 6-11: Temperaturverlauf der normierten Spannung und Relaxationsspektren von unvernetztem NR bei unterschiedlichen Heizraten.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Spannungskurven mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen verschieben. Die Veränderungen im Verlauf der Spannungskurven wirken sich auch auf den Verlauf der Relaxationsspektren aus. Während der α -Peak unter Beibehaltung von Form und Höhe eine systematische Verschiebung mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen zeigt, ist beim γ_1 -Peak eine Veränderung der Form und Höhe erkennbar. Die

Höhe des γ_1 -Peaks nimmt leicht ab und gleichzeitig wird die Breite geringer. Die rechte Flanke des γ_1 -Peaks bleibt jedoch nahezu unabhängig von der Heizrate bei einer konstanten Temperatur von ca. 65 °C, während die linke Flanke des Peaks eine systematische Verschiebung zu höheren Temperaturen zeigt. Es erscheint möglich, dass der γ_1 -Peak von zwei Mechanismen mit unterschiedlicher Kinetik bestimmt wird, was jedoch aufgrund der begrenzten Auflösung der Messmethode nicht aufgelöst werden kann. Es ist außerdem zu beobachten, dass die Temperaturlage des relativ schwachen γ_2 -Peaks kaum durch die Heizrate beeinflusst wird und nahezu konstant 30 °C beträgt.

Aus der Peakverschiebung des α -Peaks wurde nach der Methode von Kissinger [97] die Aktivierungsenergie bestimmt. Die in Abbildung 6-12 dargestellten Messwerte wurden dazu durch Ausgleichsgeraden angenähert. Aus den ermittelten Steigungen der Ausgleichsgeraden ergeben sich für die Aktivierungsenergien Werte von (97,0±7,7) kJ/mol für NR und (89,9±8,0) kJ/mol für IR. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten von (90,0±4,0) kJ/mol [98] bzw. (95,0±10,0) kJ/mol [95], die an Naturkautschuk für thermo-oxidativen Kettenabbau bestimmt wurden. Wie bereits im Abschn. 6.3.1 erwähnt, wird der α -Peak vermutlich durch thermo-oxidativen Kettenabbau verursacht und ist somit chemisch induziert. Die hier ermittelten Werte für die Aktivierungsenergie bestätigen diese Annahme.

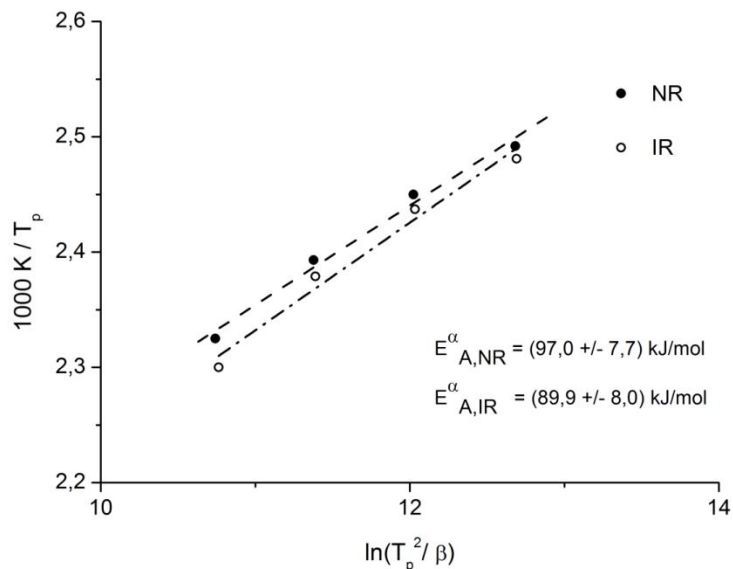


Abbildung 6-12: Bestimmung der Aktivierungsenergie des α -Relaxationsprozesses für NR und IR nach der Methode von Kissinger.

In einer Arbeit von Wood et al. [31] wird das Kristallisationsverhalten von unvulkanisiertem NR beschrieben und gezeigt, dass NR bei Lagerung unterhalb einer Temperatur von 28 °C spontan kristallisieren kann. Die Schmelztemperatur der dabei spontan gebildeten Kristallite liegt danach bei einer Temperatur, die um ca. 7-10 °C höher ist als die Lagerungstemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Proben vor Durchführung der TSSR-Prüfungen bei 23 °C gelagert, so dass die Schmelztemperatur der spontan gebildeten Kristallite im Temperaturbereich von 30-33 °C zu erwarten ist. Interessanterweise ist in diesem Temperaturbereich im Relaxationsspektrum der γ_2 -Peak zu erkennen, der somit durch das Aufschmelzen von Kristalliten zu erklären ist, die vor der Prüfung durch Lagerung bei 23 °C spontan gebildet wurden. Um die Hypothese der Spontankristallisation zu verifizieren wurden außerdem DSC-Messungen an NR-Proben durchgeführt, die vorher 5000 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Feuchte gelagert wurden. Die Thermogramme zeigen in dem entsprechenden Temperaturbereich nur eine sehr schwache Änderung, die nicht eindeutig als Schmelzpeak identifiziert werden kann. Der Kristallisationsgrad ist danach wahrscheinlich so gering, dass die Auflösung des Geräts nicht ausreicht, um diesen Effekt nachzuweisen.

Nach Untersuchungen von Kawahara et al. [22] bestehen die an die α -Endgruppe gebundenen Fettsäuren aus gesättigten Fettsäuren, wie z.B. Stearinsäure, und ungesättigten Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure oder Linolensäure. Die ungesättigten Fettsäuren haben geringe Schmelztemperaturen (< 20 °C) und liegen im gesamten Prüftemperaturbereich der TSSR – Prüfung im flüssigen Zustand vor. Im Gegensatz dazu liegt die Schmelztemperatur von Stearinsäure bei ca. 69 °C und damit innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs. Es ist deshalb zu vermuten, dass der γ_1 -Peak teilweise durch das Aufschmelzen von Stearinsäure-Kristalliten verursacht wird. Vermutlich ist dies aber nicht der einzige Mechanismus, sondern es gibt noch einen oder mehrere weitere Mechanismen, die zu diesem Peak beitragen, der sich über einen Temperaturbereich von ca. 35 °C bis 75 °C erstreckt. Auffallend ist, dass sich die Peakbreite mit zunehmender Heizrate verringert, wobei die rechte Flanke annähernd bei gleicher Temperatur bleibt. Als weitere mögliche Mechanismen für den γ_1 -Peak sind die Auflösung von ionischen Bindungen zu betrachten, die zwischen den α -Endgruppen bei der Bildung des natürlichen Netzwerks von NR entstehen sowie die Spaltung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ω -Endgruppen und Proteinen, die ebenfalls an dem natürlichen Netzwerk von NR beteiligt sind.

6.3.3 Charakterisierung der Lagerungseffekte des Naturkautschuks

Es ist bekannt, dass es bei der Lagerung von unvernetztem NR zu einem Anstieg der Viskosität und der Härte kommt. Dieser Effekt wird auch als „storage hardening“ bezeichnet und ist auf eine Veränderung der Mesostruktur des NR zurückzuführen. Obwohl die genauen Mechanismen noch nicht vollständig aufgeklärt sind und in der Literatur unterschiedliche Modelle diskutiert werden, ist davon auszugehen, dass durch Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen der Polymerketten ein sogenanntes „natürliches Netzwerk“ aufgebaut wird, das die mechanischen Eigenschaften des Rohkautschuks stark beeinflusst. Neben einer Zunahme der Härte ist insbesondere ein starker Anstieg der Festigkeit des Rohkautschuks zu beobachten. Neben der Lagerzeit sind dabei auch die Lagerbedingungen, insbesondere Temperatur und Luftfeuchtigkeit, von Bedeutung. Die TSSR-Prüfung hat sich als empfindliche Methode zur Charakterisierung von Naturkautschuk erwiesen und soll deshalb in diesem Teil der Arbeit, neben Zugversuchen und DMA-Messungen, dazu benutzt werden, den Einfluss von Lagerungseffekten bei unvernetztem NR zu untersuchen.

6.3.4 Einfluss der Lagerungszeit bei Normklima

Zur Untersuchung des Einflusses der Lagerzeit wurden unvernetzte Prüfplatten im Normklima (23 °C/50 % rel. Feuchtigkeit) gelagert und nach unterschiedlichen Lagerzeiten geprüft. Die Ergebnisse von Zugversuchen an diesen Proben sind in Abbildung 6-13 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Spannungswerte bei einer bestimmten Dehnung (z.B. σ_{200}) und die Reißfestigkeit mit zunehmender Lagerzeit ansteigen. Mit zunehmender Lagerzeit kommt es außerdem zu einer Zunahme der Reißdehnung. Ähnliche Beobachtungen sind in der Literatur beschrieben und im Zusammenhang mit dem Aufbau eines natürlichen Netzwerkes und Gelbildung diskutiert worden [99].

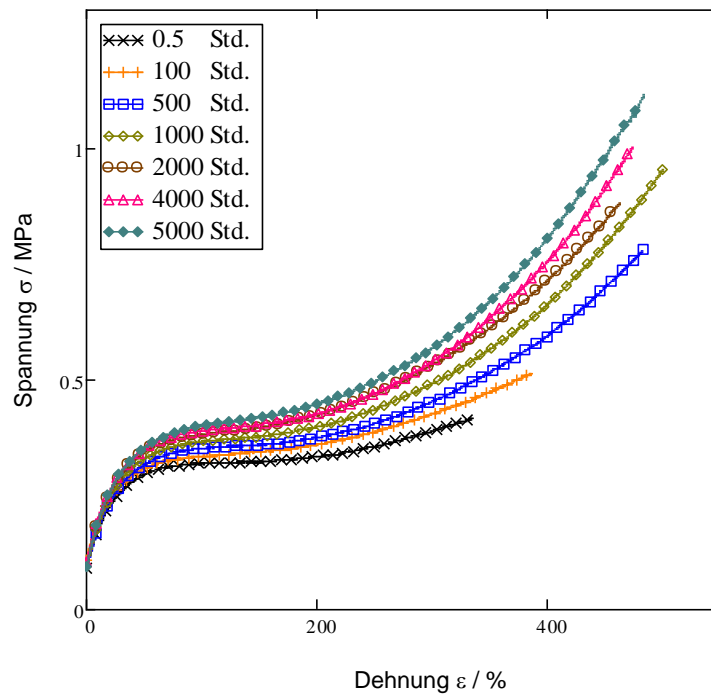


Abbildung 6-13: : Einfluss der Lagerzeit auf das Spannungs-Dehungs-Verhalten der im Normklima gelagerten NR-Proben.

In Abbildung 6-14 sind die Spannungs-Temperaturkurven sowie die daraus abgeleiteten Relaxationsspektren der Proben dargestellt, die für unterschiedliche Zeiten im Normklima gelagert wurden. Es wird deutlich, dass die Anfangsspannung mit zunehmender Lagerzeit stark zunimmt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Spannungs-Dehnungskurven. Bei den Relaxationsspektren fällt auf, dass der γ_1 -Peak bei ca. 60 °C mit zunehmender Lagerzeit stark ansteigt, während sich die Höhe des γ_2 -Peaks und die Höhe des α -Peaks kaum verändern. Wie in Kapitel 6.3.2 bereits diskutiert wurde, ist zu vermuten, dass der γ_1 -Peak u.a. durch die thermische Spaltung der Netzknoten verursacht wird, die für den Aufbau des natürlichen Netzwerks (s. Abbildung 2-3) verantwortlich sind, d.h., der allmähliche Aufbau des natürlichen Netzwerks während der Lagerzeit und der damit verbundene Anstieg des Gelgehaltes, spiegelt sich in der Zunahme des γ_1 -Peaks wider. Die geringfügige Zunahme des γ_2 -Peaks deutet darauf hin, dass während der Lagerung auch eine Spontankristallisation stattfindet, die ebenfalls einen Beitrag zur Verhärtung leistet, der jedoch im Vergleich zum Beitrag des natürlichen Netzwerks deutlich geringer ist. Im Bereich des α -Peaks kommt es zu einer geringen Verschiebung des Peakmaximums in Richtung geringerer Temperaturen. Darin spiegelt sich eine Reduzierung der thermischen Stabilität der Polymerhauptkette wider.

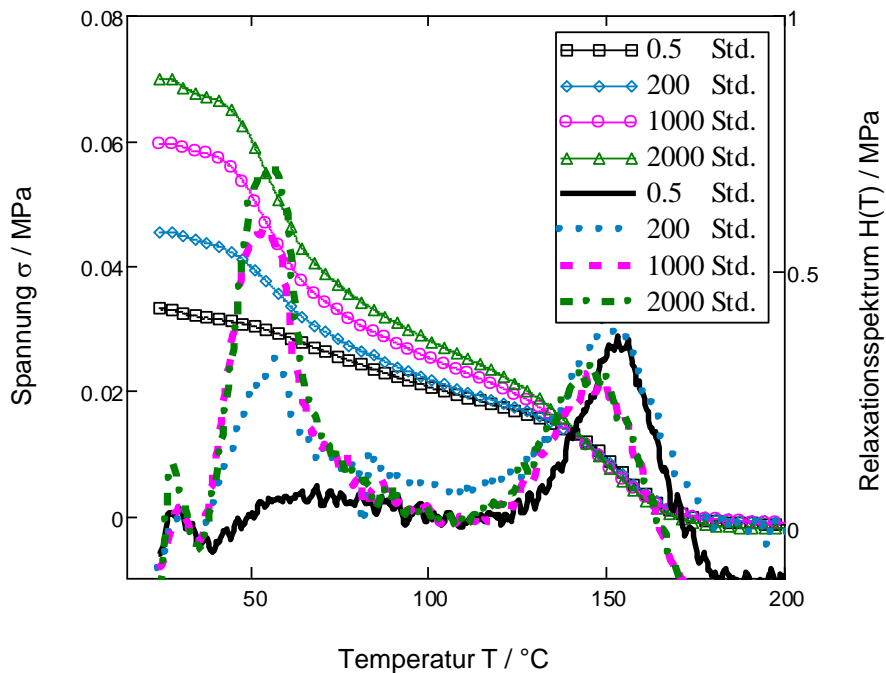


Abbildung 6-14: Einfluss der Lagerzeit auf die Spannungs-Temperaturkurven und Relaxationsspektren von im Normklima gelagerten NR-Proben.

6.3.5 Methode zur Eliminierung der Lagerungseffekte

In den vorhergehenden Abschnitten wurde gezeigt, dass der Verlauf des Relaxationsspektrums von NR stark durch das natürliche Netzwerk und Kristallisationseffekte beeinflusst wird. Insbesondere im Temperaturbereich von 30 bis 80 °C existieren zwei signifikante Peaks (γ_1 und γ_2), die durch die Vorgeschichte und Lagerung der Proben beeinflusst werden. In vorherigen Arbeiten [11] wurde gezeigt, dass sich die Polymer-Füllstoff-WW ebenfalls in diesem Temperaturbereich im Relaxationsspektrum widerspiegeln und somit eine Überlagerung verschiedener Effekte die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse erschwert. Aus diesem Grund wurde versucht, eine Methode zu entwickeln, die Peaks zu eliminieren, die durch die innere Struktur des NR verursacht werden.

In einer Arbeit von Tanaka et al. [99] wird berichtet, dass eine milde thermische Vorbehandlung bei 100 °C in einer Presse zu einer Reduzierung der Rohfestigkeit führt, ohne dass dabei die Molmasse der Proben verändert wird. Die Autoren vermuten, dass während der thermischen Vorbehandlung das natürliche Netzwerk des NR durch Spaltung der ionischen Bindungen im Bereich der α -Endgruppen zerstört wird. Um ein besseres Verständnis des Einflusses der thermischen Vorbehandlung zu erhalten wurden im Rahmen dieser Arbeit neben Zugversuchen und

DMA-Messungen auch TSSR-Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden Prüfplatten, die zuvor bei 160 °C in einer Plattenpresse hergestellt wurden, im Normklima für 2000 Stunden gelagert und anschließend mit und ohne weitere Vorbehandlung untersucht. Die vorbehandelten Proben wurden unmittelbar vor der Prüfung in einem Wärmeschrank bei 100 °C für eine Zeit von 30 min vorgewärmt und danach im Normklima für 30 min abgekühlt. In Abbildung 6-15 sind die Ergebnisse von Zugversuchen und TSSR-Messungen dargestellt, die an Proben mit und ohne Vorbehandlung ermittelt wurden. Es fällt auf, dass die Rohfestigkeit des NRs durch die thermische Vorbehandlung stark reduziert wird. Während die nicht vorbehandelte Probe einen starken Spannungsanstieg oberhalb von 300 % Dehnung zeigt, ist bei der thermisch vorbehandelten Probe kaum ein Spannungsanstieg erkennbar. Bei den Spannungs-Temperaturkurven der TSSR-Prüfungen zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede im Spannungsniveau und in Bezug auf die Anfangsspannung. Die thermische Vorbehandlung führt auch hier zu deutlich geringeren Spannungswerten. Noch deutlicher sind die Unterschiede beim Vergleich der Relaxationsspektren zu erkennen. Während die unvorbehandelten Proben deutliche γ_1 - und γ_2 -Peaks aufweisen, ist im Verlauf der thermisch vorbehandelten Probe in diesem Bereich kein Peak mehr erkennbar. Dadurch ist gezeigt, dass durch die thermische Vorbehandlung Veränderungen in der inneren Struktur des NR hervorgerufen werden, die einen großen Einfluss auf das Relaxationsverhalten haben. Bedingt durch die Temperaturerhöhung kommt es zum Aufschmelzen der Spontankristallite und zur Zerstörung des natürlichen Netzwerkes. Beide Vorgänge sind reversibel, d.h. bei der Lagerung von NR kann es im Laufe der Zeit zur erneuten Kristallisation und ebenso zum Aufbau eines natürlichen Netzwerkes kommen. Anders als im Zugversuch können die beiden Effekte mit Hilfe von TSSR-Messungen separiert und getrennt untersucht werden.

Zum Vergleich wurden außerdem DMA-Messungen mit gleicher Heizrate 2 K/min durchgeführt (s. 5.3.7). In Abbildung 6-16 sind die Kurvenverläufe des Speichermoduls und des Verlustmoduls als Funktion der Temperatur dargestellt. Es fällt auf, dass in der ersten Aufheizkurve des Speichermoduls zwei Stufen bei ca. 30 °C und ca. 60 °C deutlich erkennbar sind, während die zweite Aufheizkurve sehr flach verläuft und keine Stufen enthält. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den TSSR-Messungen.

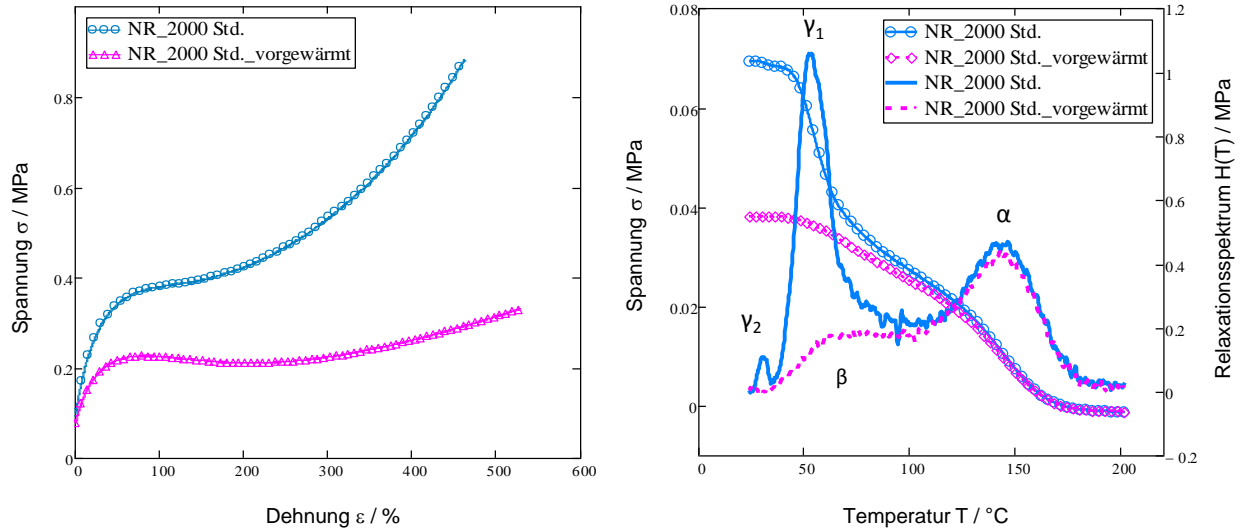


Abbildung 6-15: Spannungs-Dehnungskurven (links) und TSSR-Messkurven (rechts) einer 2000 h gelagerten NR Probe vor und nach thermischer Vorbehandlung.

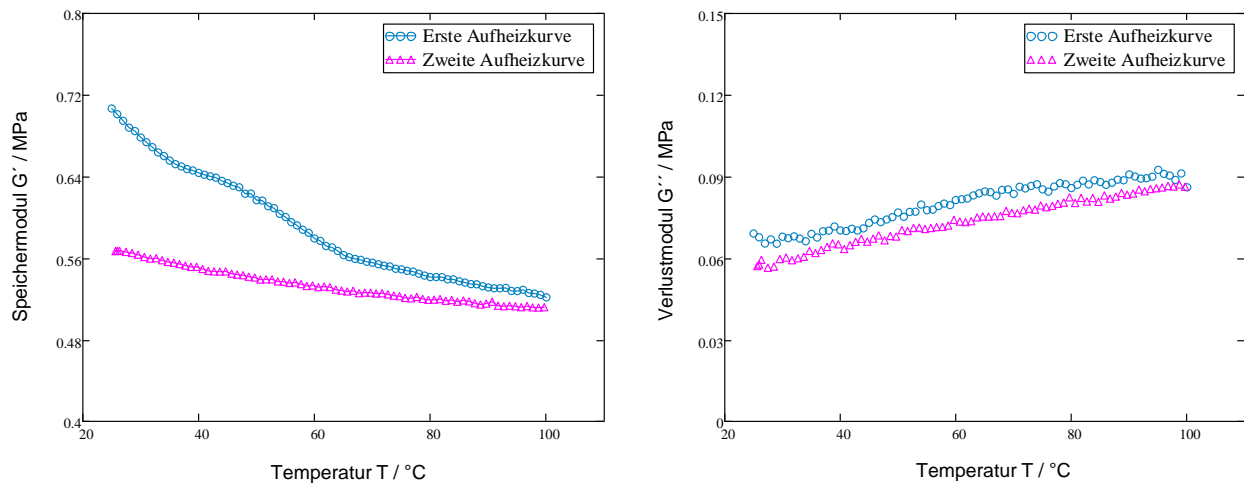


Abbildung 6-16: Speichermodul und Verlustmodul als Funktion der Temperatur einer 2000 h gelagerten NR Probe.

6.4 Charakterisierung der unvernetzten Naturkautschuk/Ruß-Komposite

6.4.1 Vorbemerkungen

Zur Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wurden zunächst die NR/Ruß-Komposite im unvernetzten Zustand und ohne Zusatz weiterer Additive, wie z.B. Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel und Beschleuniger untersucht. Diese Vorgehensweise wurde aus zwei Gründen gewählt. Zum einen kann es durch die weiteren Chemikalien zu Nebeneffekten kommen,

weil durch jeden zusätzlichen Stoff auch zusätzliche Wechselwirkungen in Erscheinung treten können, die eine Interpretation der Ergebnisse erschweren. Außerdem wird bei einer kovalenten Vernetzung der Polymermatrix das Relaxationsverhalten dominierend beeinflusst, so dass die schwächeren Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und der Füllstoffoberfläche im Vergleich zu den Effekten, die durch das Polymernetzwerk hervorgerufen werden, sehr viel geringer und somit schlechter detektierbar sind.

Wie bereits in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben, wird das Verhalten des unvernetzten Naturkautschuks durch dessen innere Struktur stark beeinflusst. Es ist davon auszugehen, dass aufgrund der komplexen inneren Struktur des NR auch besondere Wechselwirkungen mit der Füllstoffoberfläche hervorgerufen werden, die insbesondere das Relaxationsverhalten der unvernetzten Komposite beeinflussen und somit in den Relaxationsspektren in Erscheinung treten können. Aus den hier durchgeführten TSSR-Messungen können sich deshalb wichtige Informationen über materialspezifische Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen ergeben, die zu einem besseren Verständnis des untersuchten Systems führen.

In Vorversuchen wurde festgestellt, dass der thermische Abbau des natürlichen Netzwerkes im gleichen Temperaturbereich erfolgt, wie die Ablösung oder Desorption der Polymersegmente von der Rußoberfläche. Um den Effekt des Abbaus des natürlichen Netzwerkes zu eliminieren, wurden die NR/Ruß-Komposite deshalb zusätzlich genauso wie der Rohkautschuk vorbehandelt, d.h. vor der Prüfung für 30 Minuten bei 100 °C gelagert. Diese thermische Vorbehandlung führt bei dem Rohkautschuk zu einer thermischen Spaltung der Netzknoten des natürlichen Netzwerkes, so dass bei den so vorbehandelten unvernetzten Kompositen der Beitrag des natürlichen Netzwerkes vernachlässigbar sein sollte. Durch den Vergleich mit den Ergebnissen, die an den nicht vorbehandelten Proben ermittelt wurden, können somit Rückschlüsse auf den Einfluss der Vorbehandlung auf das Relaxationsverhalten gemacht werden.

Zum Vergleich waren auch Messungen an IR/Ruß-Kompositen beabsichtigt. Durch den Austausch von NR gegen IR sollte der Einfluss der Kautschukbegleitstoffe (Proteine, Fettsäuren, etc.) sowie der Einfluss der unterschiedlichen Endgruppen untersucht werden. Leider erwiesen sich die modifizierten Ruße im Fall von IR als unmischbar, d.h. der Ruß konnte nicht in ausreichendem Maße in dem IR-Kautschuk dispergiert werden, so dass die Qualität der Mischungen und Vulkanisate nicht den Anforderungen entsprach und keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Es scheint so zu sein, dass die Kautschukbegleitstoffe sowie die un-

terschiedlichen Endgruppen in NR eine positive Wirkung auf die Verarbeitbarkeit und Mischbarkeit, insbesondere der modifizierten Ruße, haben.

6.4.2 Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf das Dispersionsverhalten

Die Verstärkungswirkung des Füllstoffs wird von vielen Parametern beeinflusst. Die Dispersion des Füllstoffes in der Kautschukmatrix ist dabei einer der wichtigsten Parameter für die Mischungsqualität, die eine besondere Bedeutung für die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate sowie der unvernetzten Komposite hat. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine bessere Dispersion zu einer Abnahme des dynamischen Moduls und der dynamischen Viskosität führt [100]. Außerdem wird die Zugfestigkeit, Ermüdungsfestigkeit und Elastizität bei höheren Dispersionsniveaus erhöht, während die Mooney-Viskosität und die Shore-Härte abnehmen [101].

6.4.2.1 Makrodispersion

In dieser Arbeit wurde die Untersuchung der Makrodispersion sowie des Dispersionskoeffizienten des Füllstoffs mit Hilfe eines Auflichtmikroskops durchgeführt. Die Durchführung der Untersuchungen ist in Kapitel 5.3.3 ausführlich beschrieben. In Abbildung 6-17 sind Beispiele von lichtmikroskopischen Aufnahmen dargestellt und die zugehörigen errechneten Dispersionskoeffizienten angegeben. Dabei sind die nicht dispergierten Rußagglomerate als dunkle Bereiche zu erkennen. Es wird deutlich, dass die mit dem unmodifizierten Ruß PX60 gefüllte Probe mit 97,31 % den höchsten Dispersionskoeffizienten aufweist und der Dispersionskoeffizient der mit dem graphitierten Ruß gefüllten Probe mit 85,17 % den niedrigsten Wert aufzeigt. Es wird auch deutlich, dass die Oberflächenmodifizierung mit Hilfe von NO_2 oder O_3 , im Vergleich zum Basisruß PX60, zu einer schlechteren Dispersion führt. Die Mischbarkeit von NR und Ruß wird offensichtlich durch die Oberflächenmodifizierung mit NO_2 oder O_3 verschlechtert. In Bezug auf die Mischbarkeit mit dem synthetisch hergestellten Polyisopren (IR) stellt sich die Situation noch schlechter dar. Die mit NO_2 oder O_3 modifizierten Ruße sind mit IR nicht homogen mischbar. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die schlechte Kompatibilität zwischen Polyisopren und den modifizierten Rußen hauptsächlich durch die unterschiedlichen Polaritäten von Rußoberfläche und Polymerhauptkette zurückzuführen ist. Bei NR ist die Mischbarkeit besser, weil aufgrund der polaren Endgruppen eine bessere Verträglichkeit mit der polaren Rußoberfläche gegeben ist.

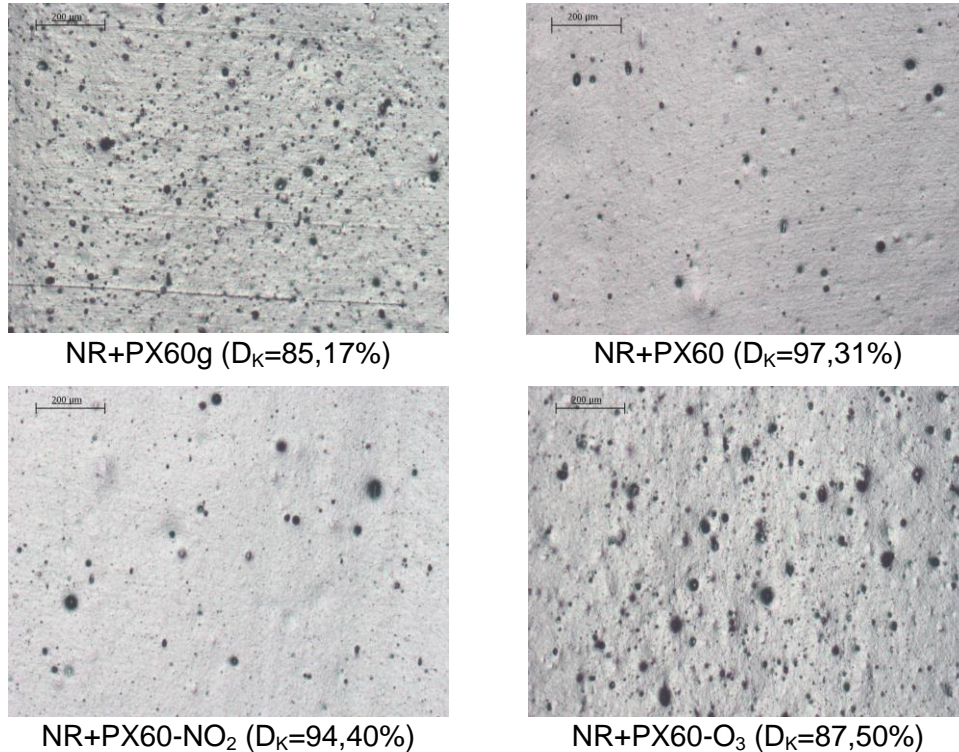


Abbildung 6-17: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glanzschnitten der unvernetzten NR/Ruß-Komposite und daraus ermittelte Dispersionskoeffizienten D_K .

6.4.2.2 Mikrodispersion

Zur Charakterisierung der Mikrodispersion des Füllstoffs in den unvernetzten Kompositen wurde die Methode der Rasterkraftmikroskopie eingesetzt. Die Durchführung der Untersuchungen ist in Kapitel 5.3.3 ausführlich beschrieben. In Abbildung 6-18 sind Phasenscans aus rasterkraftmikroskopischen Messungen im „tapping mode“ dargestellt. Die mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Komposite wurden dazu auf einer Fläche von $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ abgetastet und die dabei ermittelten Phasenwinkel auf einer Farbskala durch unterschiedliche Brauntöne dargestellt. Der Phasenwinkel variiert dabei mit der lokalen Härte bzw. Steifigkeit des Materials, so dass harte Füllstoffteilchen als dunkle Bereiche abgebildet werden, während die weiche Polymermatrix an einer hellen Farbtonung erkennbar ist. In dieser Vergrößerung sind die gut dispergierten Agglomerate und Aggregate in der Naturkautschukmatrix erkennbar. Man erkennt einzelne Aggregate mit einer Größe von ca. 50 nm aber auch Agglomerate mit Abmessungen von bis zu ca. 800 nm. In der Umgebung der Füllstoffpartikel ist ein Bereich erkennbar, der heller als die Füllstoffteilchen, aber dunkler als die Polymermatrix ist. Diese Schicht verfügt somit über eine geringere Steifigkeit als die Füllstoffpartikel, aber eine höhere Steifigkeit als die Polymermatrix und kann somit

als „bound rubber layer“ interpretiert werden. [102,103] Innerhalb dieser Schicht ist die Kettenbeweglichkeit durch Wechselwirkungen mit der Füllstoffoberfläche verringert und deshalb die Steifigkeit im Vergleich zur Polymermatrix erhöht. [104] In der Ausschnittvergrößerung ist die „bound rubber layer“ an der dunkleren Farbtonung gut zu erkennen. Die Dicke dieser Schicht kann aufgrund der begrenzten Auflösung nur grob geschätzt werden und liegt im Bereich von < 10 nm. [104,105]

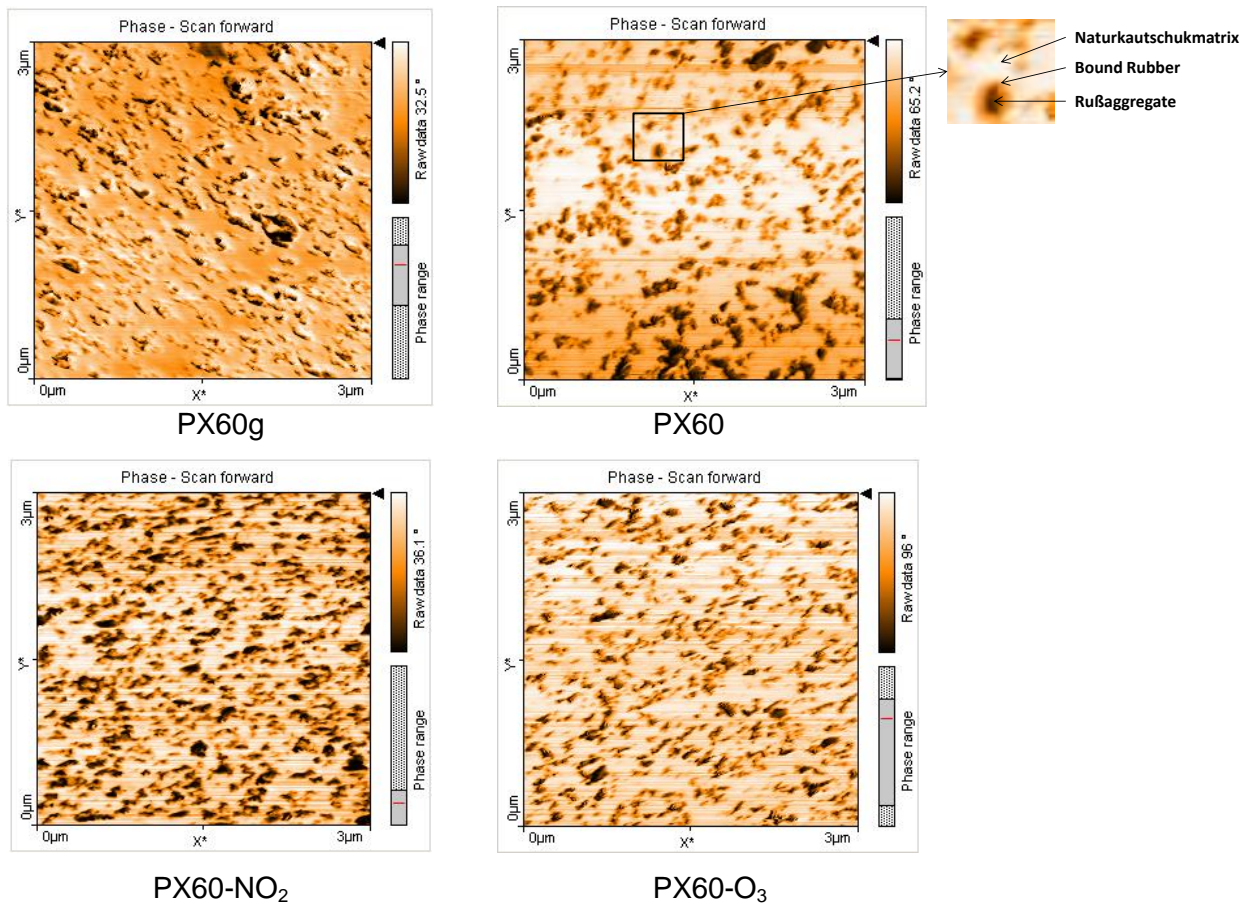


Abbildung 6-18: Phasenscans aus AFM-Messungen der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten unvernetzten Komposite.

6.4.3 Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf die Verstärkungswirkung

Neben der Partikelgröße und Geometrie des Füllstoffs hat die chemische Struktur der Füllstoffoberfläche einen starken Einfluss auf die Verstärkungswirkung gefüllter Elastomere. Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der unvernetzten Komposite wurde mit Hilfe von Zugversuchen nach DIN 53504 untersucht. Die Durchführung der Zugprüfungen erfolgte dabei nach einer Zeit von 24 Stunden nach Herstellung der Probekörper. In Abbildung 6-19 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der unvernetzten Komposite dargestellt.

Die mit PX60-O₃ gefüllte Probe weist die höchsten Spannungswerte und die höchste Zugfestigkeit auf, während die mit PX60-NO₂ gefüllte Probe die geringsten Werte aufweist. Die Spannungs-Dehnungs-Kurven der mit PX60 bzw. PX60g gefüllten Proben liegen dazwischen und unterscheiden sich kaum voneinander. Es ist außerdem erkennbar, dass alle Spannungs-Dehnungs-Kurven eine Streckgrenze bei einer Dehnung von etwa 50 % zeigen und im Bereich oberhalb von 200 % Dehnung ist bei allen Kompositen eine starke Zunahme der Spannung zu beobachten. Diese starke Zunahme der Spannungs-Dehnungskurve ist typisch für NR basierte Komposite und kann durch dehnungsinduzierte Kristallisation erklärt werden. Interessant ist, dass im Falle der mit PX60-NO₂ gefüllten Komposite die Zunahme der Spannungs-Dehnungskurve im Vergleich zu den anderen Proben weniger stark ausgeprägt ist. Es ist auch zu beobachten, dass diese Probe die niedrigste Streckspannung aller Proben aufweist.

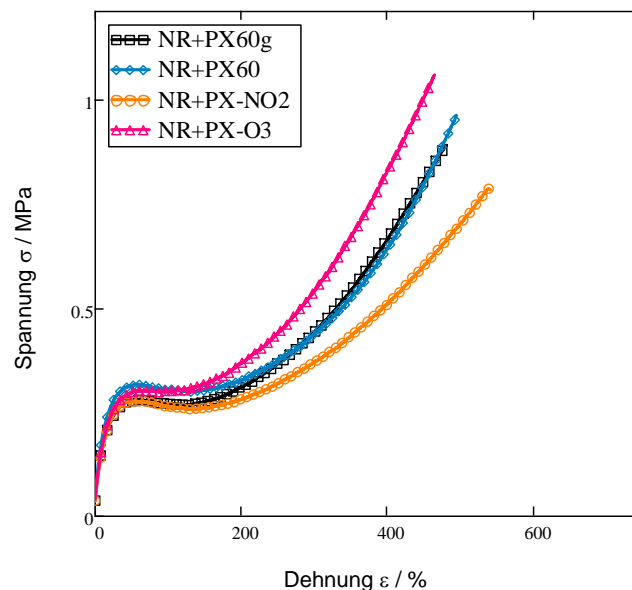


Abbildung 6-19: Spannungs-Dehnungs-Kurven der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten unvernetzten Komposite.

Wie vorher schon erwähnt, führt eine bessere Dispersion des Füllstoffes zu einer Zunahme der Zugfestigkeit. Mit Hilfe der Lichtmikroskopie konnte festgestellt werden, dass sich die Oberflächenmodifizierung negativ auf die Dispersion des Füllstoffes auswirkt, insbesondere im Fall von PX60-O₃. Unter der Voraussetzung gleicher Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen ist deshalb zu erwarten, dass die modifizierten Ruße aufgrund schlechterer Dispersion zu geringeren Spannungswerten und geringeren Zugfestigkeiten führen. Im Fall der mit PX60-NO₂ gefüllten Probe ist dies auch der Fall. Das Verhalten der mit PX60-O₃ gefüllten Probe ist jedoch anders als erwartet, d.h. die Zugfestigkeit ist höher als bei der mit PX60 gefüllten Referenzprobe. Jedoch ist

die Spannung der Streckgrenze auch hier niedriger als die der Referenzprobe. Erst bei Dehnungswerten > 100 % übersteigen die Spannungswerte der Probe PX60-O₃ die der Referenzprobe. Dies ist ein Zeichen dafür, dass zwischen der Naturkautschukmatrix und der PX60-O₃ Rußoberfläche eine stärkere Wechselwirkung existiert, die sich positiv auf die Verstärkung auswirkt.

6.4.4 Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen der unvernetzten Naturkautschuk/Ruß-Komposite

6.4.4.1 Bestimmung des Gehalts an gebundenem Kautschuk (Bound rubber content)

Der Gehalt an gebundenem Kautschuk in einem Kautschuk-Ruß-Gemisch wird allgemein als bound rubber bezeichnet. Der bound rubber content (BRC) ist als der Kautschukanteil definiert, der bei der Extraktion mit einem guten Lösungsmittel nicht mehr von der Füllstoffoberfläche entfernt werden kann. Der BRC wird durch die Wechselwirkung zwischen der Kautschukmatrix und der Füllstoffoberfläche stark beeinflusst und spiegelt somit die Oberflächenaktivität des Füllstoffs wider.

In dieser Arbeit wurde der BRC durch Extraktion mit Toluol über eine Zeit von 7 Tagen bestimmt. Die Durchführung und die Auswertung der BRC-Bestimmung ist in Kapitel 5.3.4 ausführlich beschrieben und die Ergebnisse sind in Abbildung 6-20 gegenüber gestellt. Danach ergibt sich für den BRC folgende Rangfolge: PX60g > PX60-O₃ > PX60-NO₂ > PX60. Während die mit PX60g gefüllte Probe mit 21,2 % den größten BRC aufweist, ergibt sich für die mit dem Basisruß PX60 gefüllte Probe mit einem Wert von 13,6 % der geringste BRC. Die BRC-Werte der Proben, die mit den modifizierten Rußen gefüllt sind, liegen mit 15,6 % (PX60-NO₂) und 18,5 % (PX60-O₃) dazwischen.

In Kapitel 6.1 wurde gezeigt, dass an der Oberfläche des graphitierten Rußes (PX60g) keine funktionellen Gruppen und an der Oberfläche des Basisrußes (PX60) nur eine kleine Menge funktioneller Gruppen vorhanden ist. Im Gegensatz dazu existieren an der Rußoberfläche nach der Modifizierung mit NO₂ und O₃ viele saure polare funktionelle Gruppen, insbesondere im Fall von PX60-O₃. Aufgrund der unpolaren Polymerhauptkette des Naturkautschuks ist die Kompatibilität mit den (polaren) modifizierten Rußen schlechter als mit dem relativ unpolaren Basisruß und dem graphitierten Ruß. Es ist deshalb anzunehmen, dass die polaren Endgruppen des NR und die (polaren) Kautschukbegleitstoffe eine wichtige Rolle in Bezug auf die Mischbarkeit mit

polaren Füllstoffen spielen. Durch die Wechselwirkungen zwischen den polaren funktionellen Gruppen und den Endgruppen des NR können zusätzliche Anziehungskräfte erzeugt werden, durch die die Polymerketten an die Rußoberfläche gebunden werden und somit eine Zunahme des BRC bewirken.

Die Tatsache, dass im Fall des graphitierten Rußes der höchste BRC gemessen wurde, erscheint auf den ersten Blick widersprüchlich, kann jedoch dadurch erklärt werden, dass durch den Prozess der Graphitierung eine Ausheilung der Rußoberfläche bewirkt wird [53,106]. Durch die relativ glatte Oberfläche wird es den Polymerketten leichter ermöglicht, multiple Kontakte mit der Rußoberfläche aufzubauen und somit an vielen Stellen dispersive Wechselwirkungen bzw. van der Waals-Kräfte zu erzeugen, so dass ein größerer Anteil an Polymerketten an der graphitierten Rußoberfläche gebunden wird. [107]

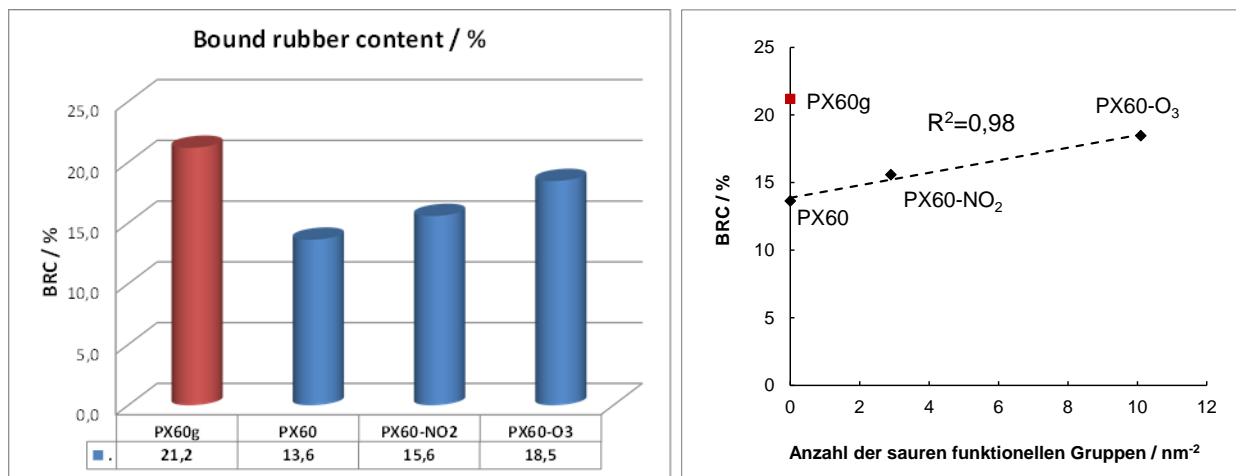


Abbildung 6-20: Gehalt an gebundenem Kautschuk (bound rubber) der untersuchten Composite.

6.4.4.2 Einfluss der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung auf das anisotherme Spannungsrelaxationsverhalten.

Das Relaxationsverhalten der unvernetzten NR/Ruß-Komposite wurde mit Hilfe der TSSR-Methode untersucht. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 5.3.5 ausführlich beschrieben. In Abbildung 6-21 sind die Spannungs-Temperaturkurven und die daraus ermittelten Relaxationsspektren der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Composite sowie zum Vergleich die Kurven des ungefüllten Polymers dargestellt. Der Füllstoffgehalt der Composite betrug in allen Fällen 25 phr. Die als Referenz dargestellten Ergebnisse des ungefüllten Polymers wurden auf

die gleiche Weise wie die der Komposite ermittelt. Es wurde die gleiche Vorbehandlung durchgeführt, d.h. vor dem Pressen der Probekörper wurde das Polymer mastiziert und nach dem Pressvorgang wurden die Prüfplatten 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

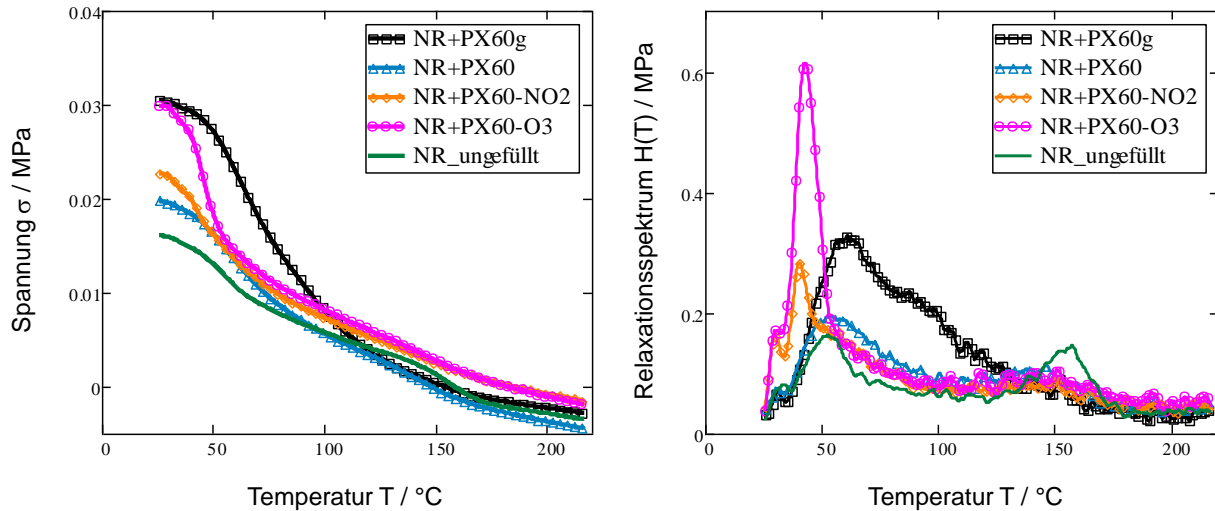


Abbildung 6-21: Spannungs-Temperaturkurven (links) und Relaxationsspektren (rechts) der mit 25 phr unterschiedlichen Rußen gefüllten unvernetzten Komposite.

Die Spannungs-Temperaturkurven unterscheiden sich in Bezug auf den Anfangswert und den Kurvenverlauf. In Bezug auf die Anfangsspannungen der Komposite ergibt sich folgende Reihenfolge für die Ruße: PX60g > PX60-O₃ > PX60-NO₂ > PX60. Wie in Abbildung 6-22 zu erkennen ist, korreliert dies sehr gut mit den Werten des bound rubber content.

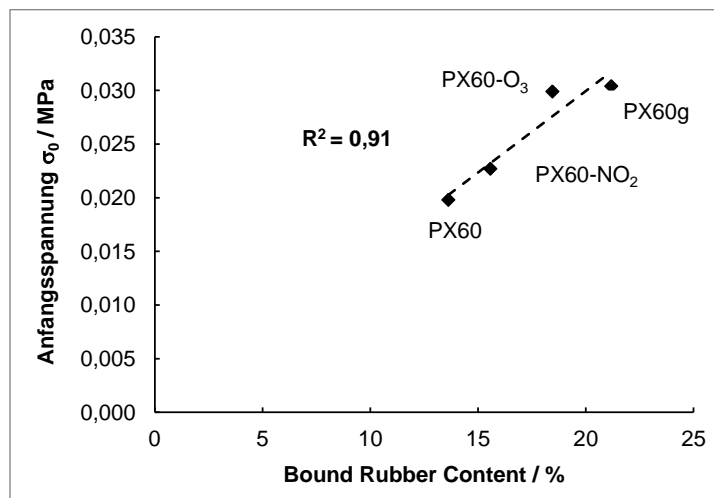


Abbildung 6-22: Zusammenhang zwischen der Anfangsspannung der TSSR Prüfung und dem BRC der NR/Ruß Komposite.

Im weiteren Verlauf der Spannungs-Temperaturkurven sind große Unterschiede zwischen den Proben erkennbar, die noch deutlicher im Verlauf der Relaxationsspektren zum Ausdruck kommen. Im Relaxationsspektrum des ungefüllten Naturkautschuks sind die bereits im Abschnitt 6.3.1 beschriebenen Relaxationsprozesse erkennbar, die mit den Symbolen α , β , γ_1 und γ_2 gekennzeichnet sind. Die γ -Peaks sind hier weniger stark als z.B. in Abbildung 6-10 ausgeprägt, weil die Messungen bereits 24 Stunden nach der Probenherstellung durchgeführt wurden und somit die Lagerzeiteffekte (Spontankristallisation und Ausbildung des natürlichen Netzwerkes) noch bei weitem nicht abgeschlossen sind. Die Relaxationsspektren der mit PX60g und PX60 gefüllten Komposite weisen einen ähnlichen Verlauf, wie das Spektrum des ungefüllten Naturkautschuks auf. Insbesondere sind in den beiden Spektren Peaks zu erkennen, die mit den Positionen des γ_1 und des γ_2 Peaks des ungefüllten Naturkautschuks übereinstimmen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Spontankristallisation (γ_2) und die Bildung des natürlichen Netzwerkes (γ_1) durch den Basisruß (PX60) und den graphitierten Ruß (PX60g) nur wenig beeinflusst wird. Im Fall der modifizierten Ruße (PX60-NO₂ und PX60-O₃) stellt sich die Situation anders dar. In den Relaxationsspektren der mit diesen Rußen gefüllten Komposite ist jeweils ein stark ausgeprägter Peak bei ca. 40 °C erkennbar. Dieser Peak weist in Bezug auf die Form (z.B. Halbwertsbreite und Höhe) eine starke Ähnlichkeit mit dem γ_1 -Peak des Rohkautschuks auf, unterscheidet sich jedoch in Bezug auf die Temperaturlage deutlich davon. Es ist deshalb anzunehmen, dass hier ein anderer Relaxationsmechanismus vorliegt und aus diesem Grund wird dieser Peak durch das Symbol δ gekennzeichnet.

Um die einzelnen Relaxationsprozesse besser separieren zu können, wurde mit Hilfe einer selbsterstellten Auswertungsroutine auf der Software-Plattform MathCAD 14 eine Peakentfaltung der Relaxationsspektren durchgeführt. Dabei wurden die experimentell ermittelten Spektren durch Überlagerung von jeweils 5 Gaußkurven angepasst. In Abbildung 6-23 sind die Ergebnisse der Peakentfaltung zusammen mit den gemessenen Relaxationsspektren dargestellt. Es wird deutlich, dass sich in allen Fällen eine hinreichend genaue Anpassung der experimentellen Kurven ergibt.

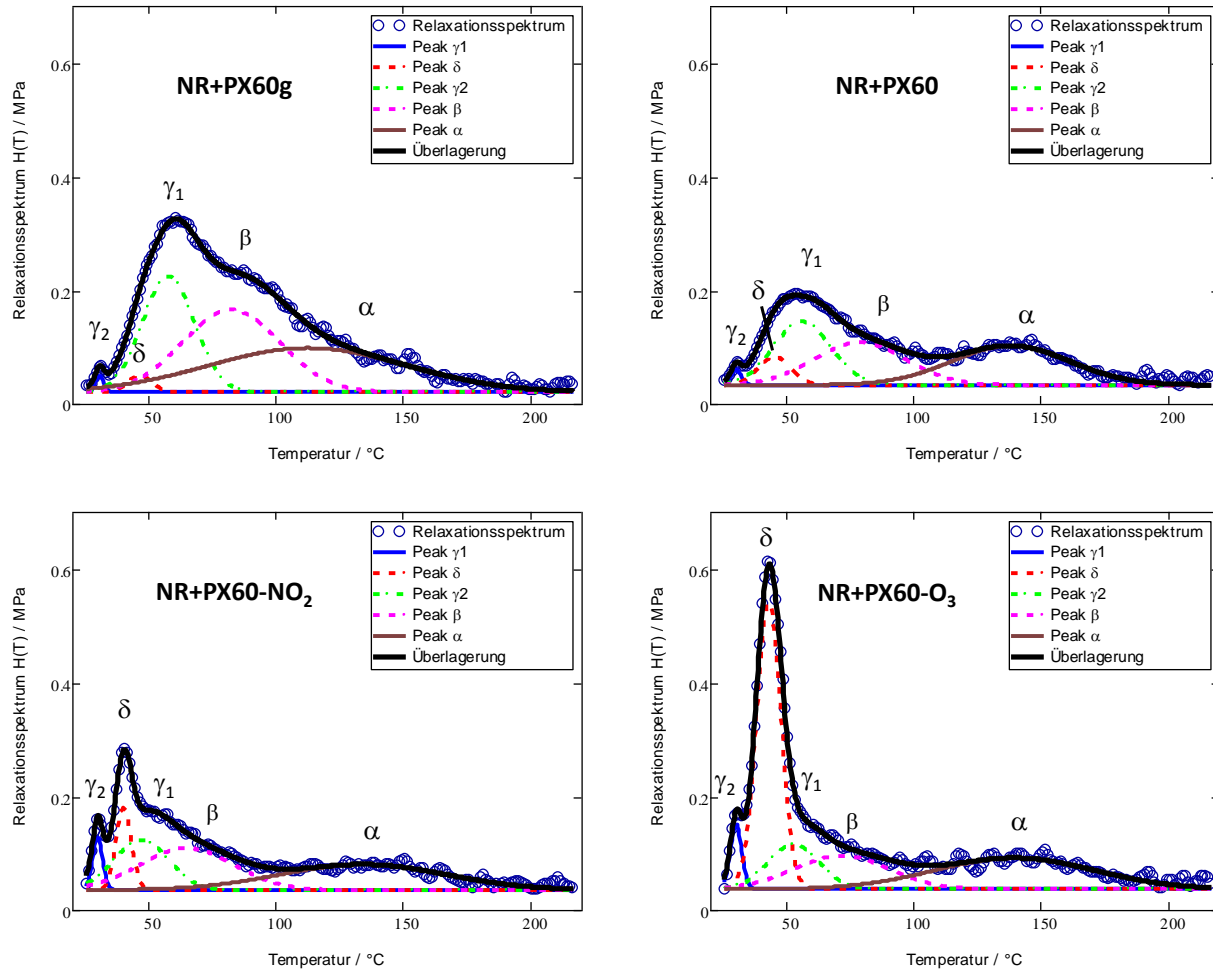


Abbildung 6-23: Entfaltung der Relaxationsspektren der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Komposite.

In Tabelle 6-5 sind die durch eine nicht-lineare Regressionsrechnung ermittelten Parameter der einzelnen Gaußkurven zusammengefasst und in Abbildung 6-24 wurden die Peakflächen der unterschiedlichen NR/Ruß Komposite als Säulendiagramm vergleichend dargestellt. Es fällt auf, dass auch in den Kompositen der γ_2 -Peak zu erkennen ist, so dass anzunehmen ist, dass auch in Gegenwart von Füllstoffen eine Spontankristallisation des Naturkautschuks stattfindet. Diese Aussage ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Chenal et al.[108]. Es ist auch festzustellen, dass die γ_2 Peakfläche bei den mit den modifizierten Rußen gefüllten Kompositen deutlich höher ist als bei den mit PX60g und PX60 gefüllten Kompositen. Dies deutet darauf hin, dass die Spontankristallisation von NR durch die modifizierten Ruße begünstigt wird.

Tabelle 6-5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Peakentfaltung für die untersuchten Komposite.

Rußtype	Parameter	Einheit	γ_2	δ	γ_1	β	α
PX60g	Peaktemperatur	[°C]	30,8	46,6	58,0	82,5	112,6
	Peakbreite	[K]	1,6	4,8	10,2	19,2	38,8
	Peakfläche	[MPa*K]	0,12	0,35	5,22	6,96	7,41
PX60	Peaktemperatur	[°C]	30,3	45,4	56,3	78,9	138,2
	Peakbreite	[K]	2,0	6,3	11,2	18,0	23,1
	Peakfläche	[MPa*K]	0,14	0,79	3,12	3,36	3,99
PX60-NO ₂	Peaktemperatur	[°C]	30,1	40,3	47,3	65,1	134,3
	Peakbreite	[K]	2,0	3,0	10,7	18,4	32,5
	Peakfläche	[MPa*K]	0,45	1,09	2,31	3,34	3,60
PX60-O ₃	Peaktemperatur	[°C]	30,2	43,1	53,0	71,7	139,6
	Peakbreite	[K]	2,2	4,8	9,9	18,6	31,3
	Peakfläche	[MPa*K]	0,62	6,05	1,95	2,74	4,20

Vergleicht man die δ -Peaks der mit den modifizierten Rußen gefüllten Komposite, so sind deutliche Unterschiede in Bezug auf die Peakfläche bzw. Peakhöhe festzustellen, die wahrscheinlich mit der Anzahl der polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche zusammenhängen. In Abbildung 6-25 sind dazu die Peakflächen des δ -Peaks als Funktion der durch Böhm-Titration ermittelten Anzahl an sauren polaren funktionellen Gruppen dargestellt. Für die ermittelte Ausgleichsgerade ergibt sich ein Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,97$ so dass angenommen werden kann, dass der δ -Peak als Indikator für Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und den polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche zu betrachten ist. Da die Polymerhauptkette des Naturkautschuks unpolar und somit nicht mit polaren Gruppen verträglich ist, ist anzunehmen, dass der δ -Peak durch Wechselwirkungen zwischen den polaren Endgruppen des NR und den polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche hervorgerufen wird. Wie in Kapitel 2.1.2 ausführlich beschrieben ist, kommt es durch Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen des Naturkautschuks zur Bildung eines natürlichen Netzwerkes. Nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.3.5 spiegelt sich der thermische Abbau dieses natürlichen Netzwerkes im γ_1 -Peak des Relaxationsspektrums wider. Da die Konzentration an polaren funktionellen Gruppen durch die eingebrachten Rußpartikel in den Kompositen sehr viel größer ist als die Konzentration der Polymerendgruppen, ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass diese bevorzugt mit der Füllstoffoberfläche

che und weniger miteinander wechselwirken. Aus diesem Grund sind bei den Kompositen, die mit den modifizierten Rußen gefüllt sind, nur relativ kleine γ_1 -Peaks bei ca. 60 °C vorhanden, während die δ -Peaks bei ca. 40 °C deutlich stärker ausgeprägt sind. In Abbildung 6-26 ist ein Strukturmodell zur Veranschaulichung der möglichen Wechselwirkungen zwischen NR und den Rußpartikeln dargestellt. Danach ist bei den Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen zwei unterschiedlichen Arten zu unterscheiden, den Wechselwirkungen mit der Polymerhauptkette und den Wechselwirkungen mit den Endgruppen. Während die Polymerhauptkette unpolare und deshalb besser mit dem Basisruß und dem graphitierten Ruß verträglich ist, sind die polaren Endgruppen besser mit den polaren funktionellen Gruppen der modifizierten Ruße verträglich und können damit stärkere Nebervalenzbindungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Wechselwirkungen oder möglicherweise sogar ionische Bindungen eingehen.

Bei den mit graphitiertem Ruß und Basisruß gefüllten Kompositen ist davon auszugehen, dass die Adsorption der unpolaren Segmente der Polymerhauptkette nur auf dispersiven Wechselwirkungen beruht. Bei Temperaturerhöhung werden die daraus resultierenden Anziehungskräfte überwunden und die adsorbierten Polymerketten können sich von der Rußoberfläche ablösen. Nach Literaturangaben [11,12,76] erfolgt die Ablösung der auf der Rußoberfläche adsorbierten Polymersegmente im Temperaturbereich von 40 bis 80 °C und liegt somit im Zentrum des γ_1 -Peaks. Es ist deshalb zu berücksichtigen, dass der bei den Kompositen beobachtete γ_1 -Peak sowohl von der Auflösung des natürlichen Netzwerkes, als auch von der Ablösung des physikalisch gebundenen „bound rubber“ hervorgerufen wird.

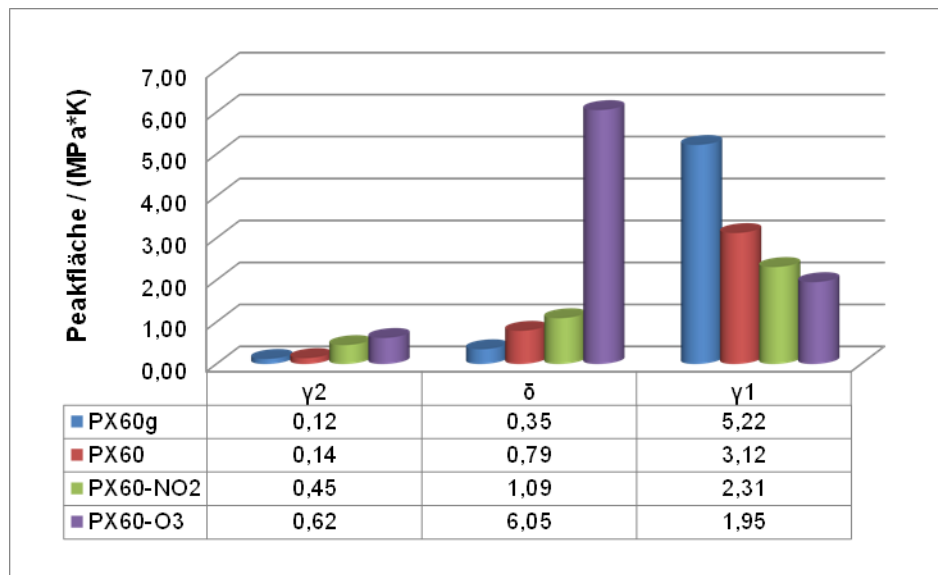


Abbildung 6-24: Peakflächen des Relaxationsspektrums der untersuchten Komposite

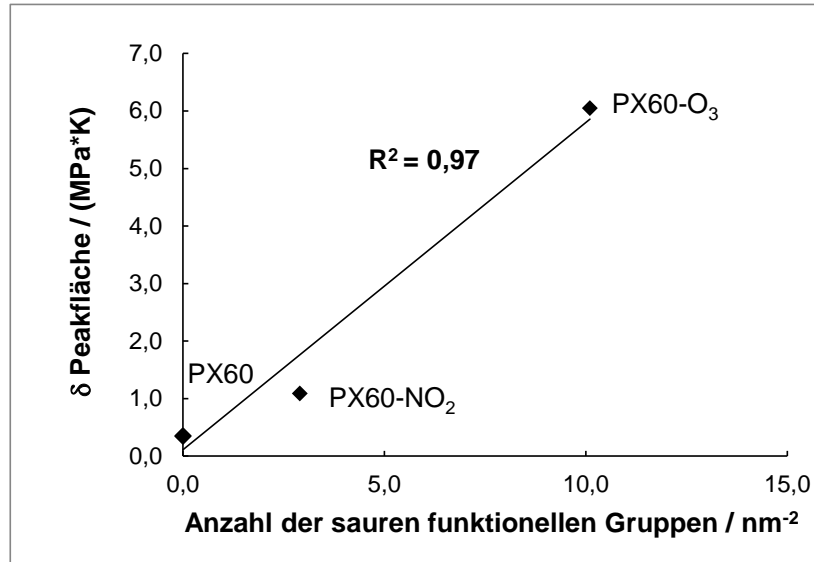


Abbildung 6-25: Fläche des δ -Peaks vs. Anzahl der sauren funktionellen Gruppen

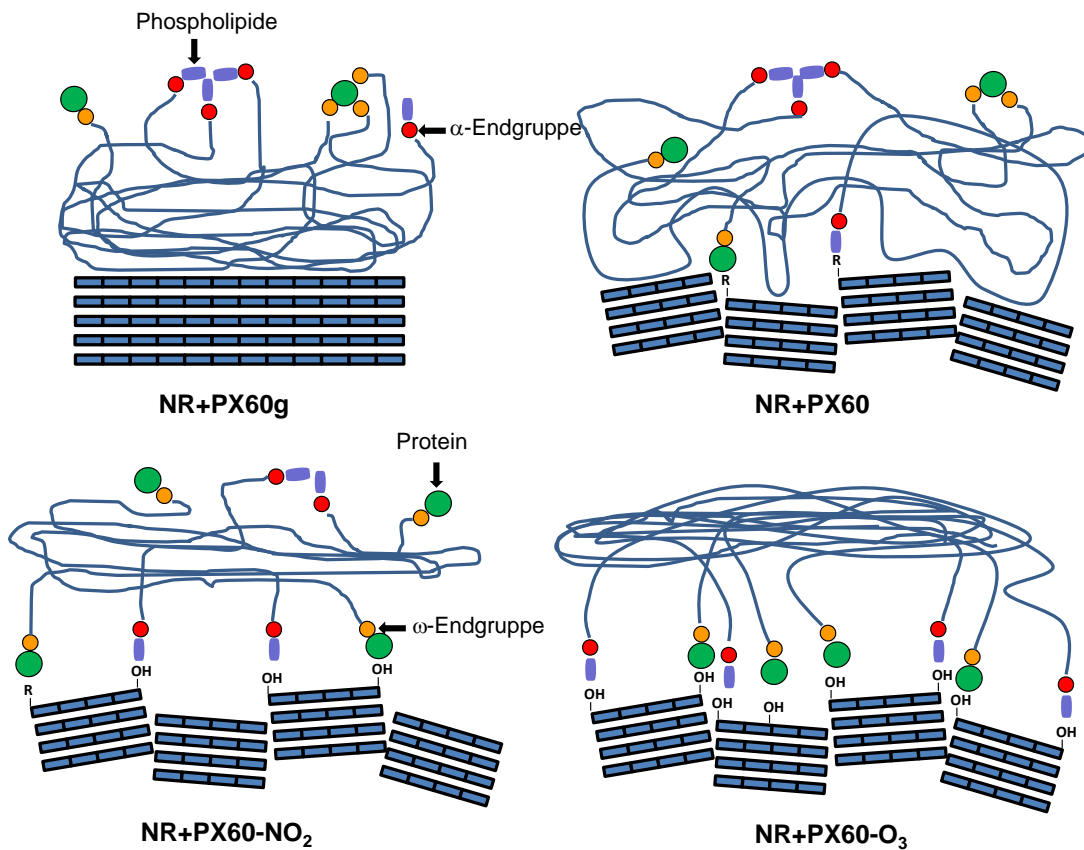


Abbildung 6-26: Strukturmodell für die Wechselwirkungen zwischen NR und den unterschiedlichen Rußoberflächen.

6.4.4.3 Einfluss der inneren Struktur des NR auf die Verstärkungswirkung

Wie in Kapitel 6.3.3 ausführlich beschrieben, kommt es während der Lagerung von NR zu einer Änderung der inneren Struktur, die insbesondere zu einem Härteanstieg führt und als „storage hardening“ bekannt ist. Es ist anzunehmen, dass durch diesen Effekt auch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen in den unvernetzten NR/Ruß-Kompositen beeinflusst werden. In Kapitel 6.3.5 wurde gezeigt, dass dieser Lagerungseffekt durch eine thermische Vorbehandlung rückgängig gemacht werden kann. Aus diesem Grund wurden die unvernetzten NR/Ruß-Komposite unmittelbar vor Durchführung der Prüfungen in einem Wärmeschrank bei 100 °C für 30 Minuten thermisch vorbehandelt. Auf diese Weise sollte die lagerungsbedingte Änderung der inneren Struktur (Aufbau eines natürlichen Netzwerks) und die damit verbundene Verhärtung rückgängig gemacht und ein reproduzierbarer und für alle Proben vergleichbarer Ausgangszustand hergestellt werden. Die Lagerungszeit der unbehandelten Proben betrug dabei jeweils 24 Stunden nach Herstellung der Prüfplatten im Pressverfahren.

In Abbildung 6-27 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven der unvernetzten NR/Ruß-Komposite vor und nach thermischer Vorbehandlung dargestellt. Im Vergleich zu den Proben, die ohne thermische Vorbehandlung geprüft wurden, ist nach thermischer Vorbehandlung ein deutlich anderes Verhalten erkennbar. Bei allen Proben liegt die Streckgrenze bei einer Dehnung von etwa 50 %. Für die Streckspannung ergibt sich folgende Rangfolge: PX60g > PX60-O₃ = PX60 > PX60-NO₂. Während im Dehnungsbereich > 200 % (Dehnverfestigungsbereich) nur geringe Veränderungen bei den mit PX60g und PX60 gefüllten Proben festzustellen sind, kommt es bei den Kompositen, die mit den modifizierten Rußen gefüllt sind, zu stärkeren Veränderungen durch die thermische Vorbehandlung. Sowohl im Fall der mit PX60-NO₂, als auch bei der mit PX60-O₃ gefüllten Probe ist eine deutliche Reduzierung der Dehnverfestigung festzustellen.

Die Tatsache, dass bei den Spannungs-Dehnungs-Kurven der mit PX60g und PX60 gefüllten Komposite nur geringe Veränderungen durch die thermische Vorbehandlung festgestellt wurden, ist ein Hinweis darauf, dass die Verhärtung der Proben durch Ausbildung eines natürlichen Netzwerks und Spontankristallisation während einer Lagerzeit von 24 Stunden nur sehr schwach ausgeprägt ist. Dies ist darin begründet, dass die Zeitkonstanten für die Bildung eines natürlichen Netzwerkes aufgrund der begrenzten Mobilität der Polymerendgruppen relativ groß sind und außerdem die Kristallisationsgeschwindigkeit der Spontankristallisation bei der Lagerungstemperatur von 23 °C relativ klein ist. Anders verhält es sich bei den Kompositen, die mit den modifizierten Rußen PX60-NO₂ und PX60-O₃ gefüllt sind. Die starke Abnahme der Spannungs-

werte und die Zunahme der Reißdehnung deuten darauf hin, dass durch die thermische Vorbehandlung Strukturänderungen hervorgerufen wurden. Entsprechend des in Abbildung 6-26 dargestellten Strukturmodells sind die polaren Endgruppen des NR über Dipol-Wechselwirkungen oder ionische Bindungen an die funktionellen Gruppen der Rußoberfläche gebunden, so dass die Rußpartikel als multifunktionale Netzknoten wirken und somit einen Beitrag zur Verstärkung liefern. Bedingt durch die thermische Vorbehandlung werden die Dipol-Bindungen und ionischen Bindungen zwischen den Polymerendgruppen und der Rußoberfläche gelöst und können nach der Erwärmung und Abkühlung der Probe auf 23 °C nicht so schnell oder nur unvollständig rekombinieren.

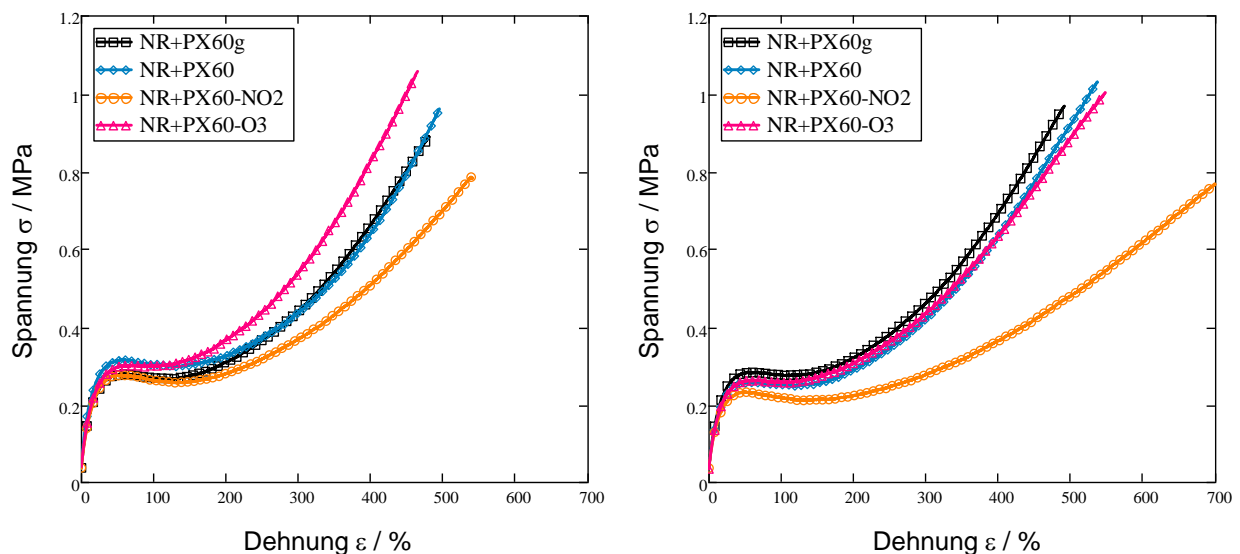


Abbildung 6-27: Spannungs-Dehnungs-Kurven der unvernetzten Komposite vor (links) und nach (rechts) thermischer Vorbehandlung.

Die bei der thermischen Vorbehandlung ebenfalls gelösten dispersiven Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Segmenten der Polymerhauptkette und den unpolaren Anteilen der Rußoberfläche verhalten sich diesbezüglich offensichtlich anders. Aufgrund des wenig selektiven Charakters der dispersiven Wechselwirkungen kann die Rekombination hier sehr viel schneller, d.h. innerhalb des Abkühlvorgangs nach vorheriger Erwärmung, erfolgen. Auf das Spannungs-Dehnungsverhalten nach thermischer Vorbehandlung hat dies offensichtlich keinen Einfluss. Dies zeigt, dass auch bei den NR/Ruß-Kompositen Lagerungseffekte in Erscheinung treten. Anders als bei dem NR-Rohkautschuk sind diese jedoch nicht allein auf die innere Struktur des NR zurückzuführen, sondern im Fall der mit den modifizierten Rußen gefüllten Komposite stark durch spezifische Wechselwirkungen zwischen den polaren Endgruppen und den funktionellen

Gruppen an der Rußoberfläche bestimmt. Vergleicht man die Änderung der Spannungswerte bei einer Dehnung größer als 200 % durch die thermische Vorbehandlung, so ist folgende Rangfolge festzustellen: $PX60-O_3 > PX60-NO_2 > PX60 > PX60g$.

Neben dem Spannungs-Dehnungsverhalten wurde auch das Relaxationsverhalten der unvernetzten NR/Ruß-Komposite nach der thermischen Vorbehandlung untersucht. In Abbildung 6-28 sind die aus TSSR-Prüfungen ermittelten Spannungs-Temperaturkurven und die zugehörigen Relaxationsspektren dargestellt. Im Vergleich zu den in Abbildung 6-21 dargestellten Kurven, die ohne thermische Vorbehandlung erhalten wurden, zeigen sich insbesondere bei den mit den modifizierten Rußen gefüllten Komposite deutliche Unterschiede in der Anfangsspannung σ_0 . Dazu ist in Abbildung 6-29 die Anfangsspannung σ_0 als Funktion des „bound rubber content“ vor und nach thermischer Vorbehandlung dargestellt. Es fällt auf, dass die thermische Vorbehandlung beim graphitierten Ruß (PX60g) und beim Basisruß (PX60) kaum einen Einfluss hat. Im Gegensatz dazu werden die Anfangsspannungen der mit den modifizierten Rußen gefüllten Komposite stark reduziert. Für die Anfangsspannung ergibt sich folgende Rangfolge: $PX60g > PX60-O_3 = PX60 > PX60-NO_2$. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Streckspannungswerten der Zugversuche (s. Abbildung 6-27).

Die thermische Vorbehandlung führt auch zu deutlichen Veränderungen im Verlauf der Relaxationsspektren. Ein Vergleich der Spektren nach thermischer Vorbehandlung (Abbildung 6-28) und ohne thermische Vorbehandlung (Abbildung 6-21) zeigt, dass der γ_2 -Peak nach der Vorbehandlung verschwunden ist. Dies kann durch das Aufschmelzen der Spontankristallite beim Erwärmen auf 100 °C erklärt werden. Der bei den modifizierten Rußen $PX60-NO_2$ und $PX60-O_3$ vor der Vorbehandlung vorhandene δ -Peak ist nach der Vorbehandlung vollständig verschwunden bzw. stark reduziert. Zu erklären ist dieser Effekt durch die selektiven Wechselwirkungen zwischen den polaren Endgruppen des NR und den funktionellen Gruppen der Rußoberfläche. Aufgrund der höheren Anzahl polarer Endgruppen an der Oberfläche des mit Ozon modifizierten Rußes ($PX60-O_3$) ist hier eine teilweise Rekombination während der Abkühlphase möglich, so dass hier der δ -Peak nicht vollständig verschwunden, sondern nur stark reduziert ist.

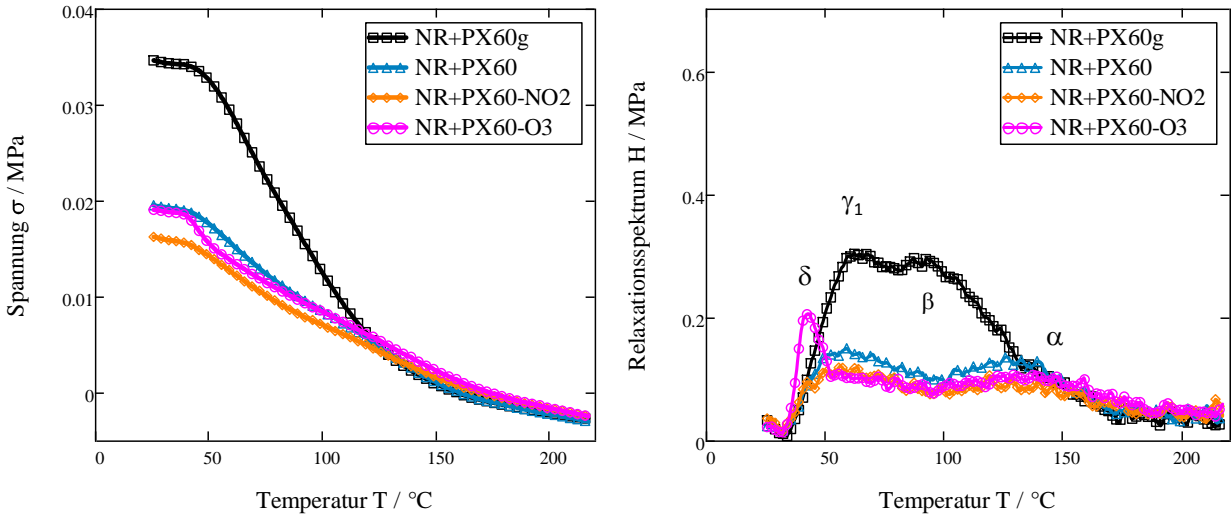


Abbildung 6-28: Relaxationsverhalten der unvernetzten Komposite nach thermischer Vorbehandlung.

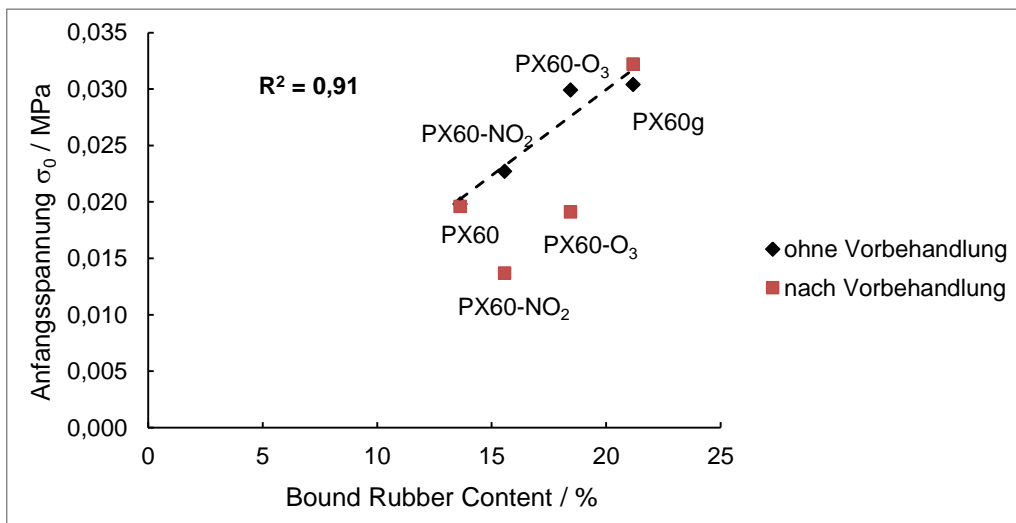


Abbildung 6-29: Zusammenhang zwischen Anfangsspannung der TSSR-Prüfungen und BRC.

6.5 Einfluss der Oberflächenmodifizierung auf das Vulkanisationsverhalten und die mechanischen Eigenschaften rußgefüllter Naturkautschuk-Vulkanisate

Für die Vernetzung der NR Matrix wurde ein konventionelles Schwefel/Beschleuniger-System verwendet, wobei Zinkoxid und Stearinsäure als Aktivatoren und MBTS als Beschleuniger dienten. Die Eigenschaften von gefüllten Vulkanisaten werden sowohl von den kovalenten Vernetzungsstellen, den Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und den Füllstoff-Füllstoff-Wechselwir-

kungen bestimmt. Um die Einflüsse der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen besser bestimmen zu können, wurde ein relativ geringer Füllstoffgehalt von 25 phr für die Untersuchungen gewählt, so dass noch kein Füllstoffnetzwerk vorhanden ist und somit die Einflüsse der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkung auf die Eigenschaften der Vulkanisate eliminiert wurden. Bei vielen technischen Anwendungen sind allerdings höhere Füllstoffgehalte erforderlich, um die geforderten Eigenschaften zu erzielen. Deshalb wurden zusätzlich auch die Eigenschaften von mit 50 phr und 75 phr Ruß gefüllten Vulkanisate untersucht. Die mit 50 phr Ruß gefüllten Proben wurden als anwendungsnähere Proben ausgewählt, und die Eigenschaften wurden am Ende dieses Kapitel zusammengefasst und diskutiert.

6.5.1 Einfluss der modifizierten Ruße auf das Vulkanisationsverhalten

Das Vulkanisationsverhalten wurde nach DIN 53529 mit Hilfe eines dynamischen Rheometers vom Type D-MDR 3000 der Fa. MonTech Werkstoffprüfung GmbH bei einer Prüftemperatur von 145 °C ermittelt. Als Beispiel sind in Abbildung 6-30 die Vulkanisationskurven und die daraus ermittelten Umsatzkurven von den mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate dargestellt. Der annähernd lineare Verlauf der Umsatzkurven deutet auf eine Reaktion 1. Ordnung hin, so dass die Geschwindigkeitskonstanten auf einfache Weise aus den Steigungen der Umsatzkurven im Umsatzbereich $x = 0,3$ bis $x = 0,9$ berechnet werden konnten. Die auf diese Weise bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 6-31 als Funktion des Füllstoffgehalts dargestellt. Während die Geschwindigkeitskonstante bei den mit graphitiertem Ruß gefüllten Kompositen nicht vom Füllstoffgehalt abhängig ist, nimmt die Geschwindigkeitskonstante der mit den anderen Rußen gefüllten Komposite mit steigendem Rußgehalt ab. In Bezug auf den Füllstoff ergibt sich folgende Rangfolge für die Vulkanisationsgeschwindigkeit: $PX60g > PX60 > PX60-O_3 > PX60-NO_2$. Es fällt deutlich auf, dass die Modifizierung der Rußoberfläche zu einer Abnahme der Vulkanisationsgeschwindigkeit führt. Dieses Phänomen kann durch die Acidität der Ruße erklärt werden. Es ist bekannt, dass saure Substanzen eine gewisse verzögernde Wirkung auf die Vulkanisation ausüben [109]. In Abbildung 6-32 sind die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der mit 25phr Ruß gefüllten Vulkanisate als Funktion des pH-Werts des Rußes dargestellt. Der pH-Wert des $PX60-O_3$ Ruß beträgt 3,4 und im Fall des $PX60-NO_2$ Ruß 4,2, d.h., die Acidität des $PX60-O_3$ ist größer als die des Rußes $PX60-NO_2$. Es ist deshalb zu erwarten, dass die Vulkanisationsgeschwindigkeit der mit $PX60-NO_2$ gefüllten Komposite höher ist als die der mit $PX60-O_3$ gefüllten Komposite. Die Ergebnisse weisen jedoch ein umgekehrtes Verhalten auf. Es wird vermutet, dass die sauren funktionellen Gruppen, die an der $PX60-O_3$ -Oberfläche existieren, vor der Vulkanisation in gewissem Maße verbraucht werden.

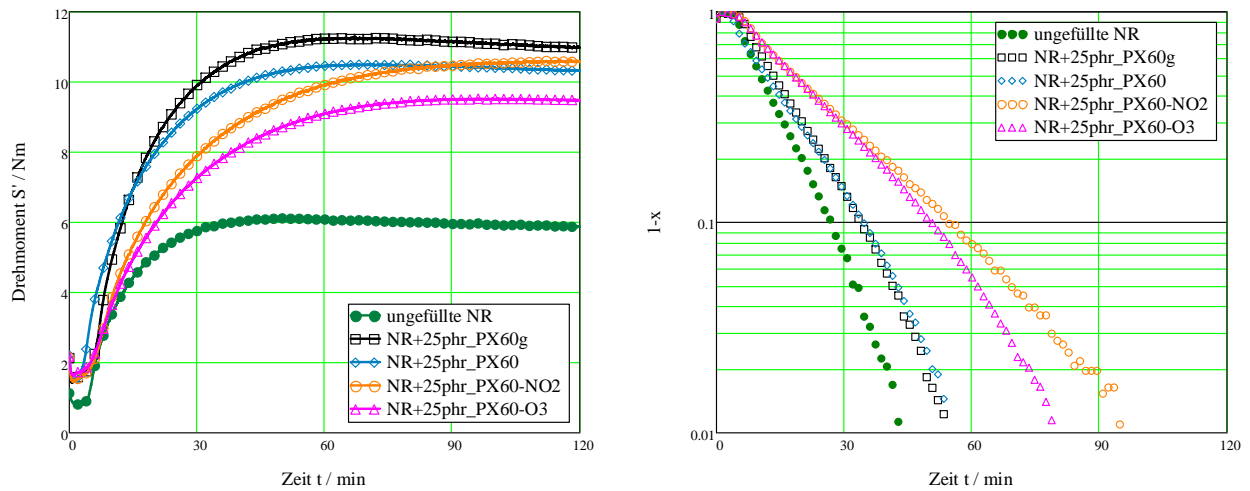


Abbildung 6-30: Vulkanisationskurven (links) und Umsatzkurven (rechts) der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate.

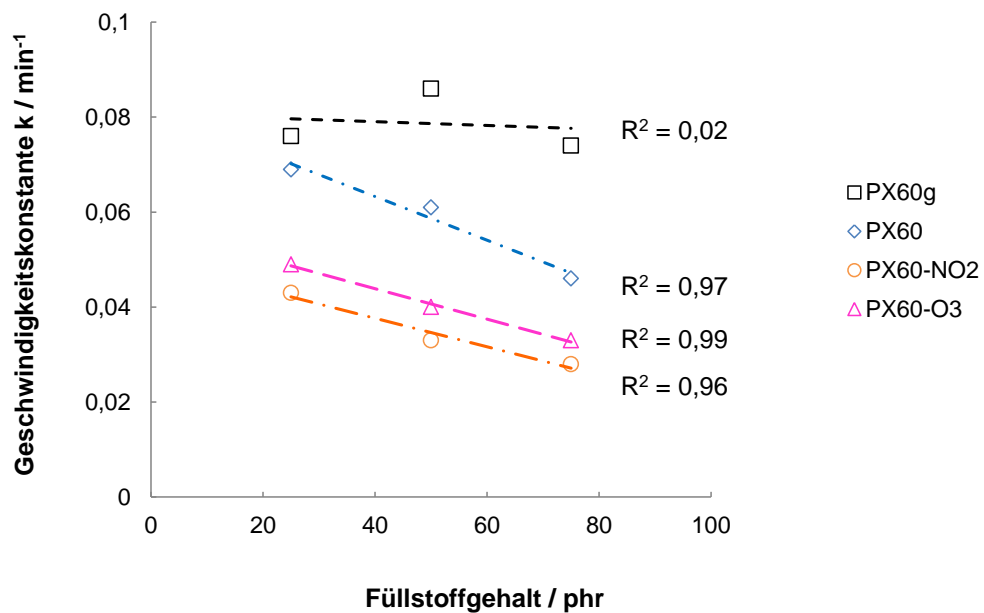


Abbildung 6-31: Geschwindigkeitskonstante der Vernetzungsreaktion als Funktion des Füllstoffgehalts.

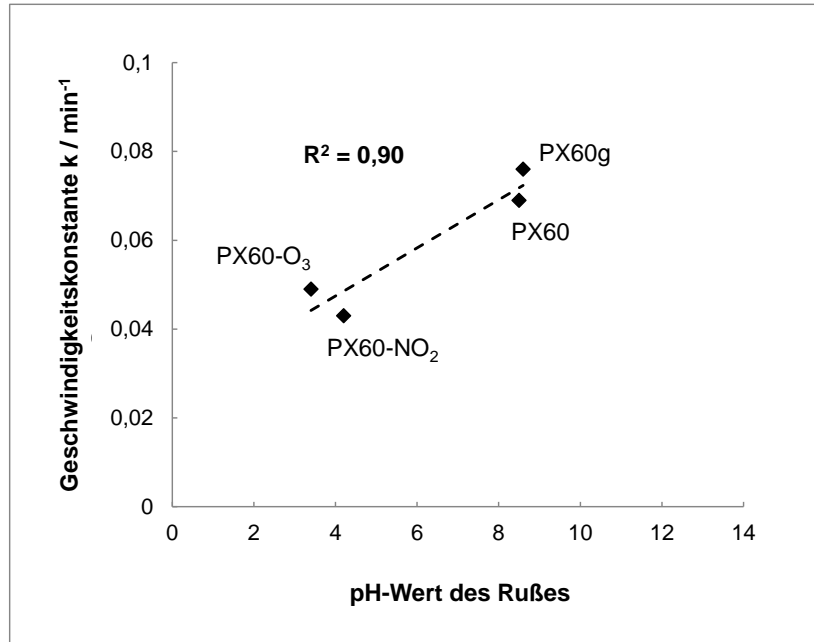


Abbildung 6-32: Geschwindigkeitskonstante der Vernetzungsreaktion als Funktion des pH-Werts des Rußes der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate.

In Abbildung 6-33 sind die Vulkanisationskurven und die daraus durch Differentiation nach $\ln t$ ermittelten Kurven der mit 75 phr Ruß gefüllten Vulkanisate dargestellt. Die differentielle Auswertung wurde wie in [110] beschrieben durchgeführt und ermöglicht eine genauere Analyse des Vulkanisationsverhaltens. Danach sollte sich bei einer einfachen Vernetzungsreaktion 1. Ordnung ein Peak an der Stelle $t - t_i = 1/k$ ergeben. Im Falle von parallel ablaufenden Reaktionen ergeben sich entsprechend mehrere Peaks, aus deren Lage auf der Zeitachse die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden können. Die differenzierte Vulkameterkurve des ungefüllten Vulkanisats weist bei 252 Sekunden einen deutlichen Einzelpeak auf, der in der Abbildung mit dem Buchstaben „a“ gekennzeichnet ist. Ungefähr an der gleichen Stelle auf der Zeitachse ist in der differenzierten Kurve des mit graphitiertem Ruß gefüllten Vulkanisats ein Einzelpeak erkennbar. Die unterschiedlichen Peakhöhen sind auf die Unterschiede der Absolutwerte des Drehmoments zurückzuführen, die im Fall der gefüllten Probe höher sind. Im Vergleich dazu ist bei dem mit Basisruß PX60 gefüllten Vulkanisat der a-Peak nach links verschoben und außerdem ist der Peak verbreitert. Die Verschiebung nach links ist gleichbedeutend mit einer höheren Geschwindigkeitskonstante und die Peakverbreiterung deutet auf einen veränderten Reaktionsmechanismus hin. Auf der rechten Seite ist außerdem ein weiterer, schwach ausgeprägter Peak erkennbar, der in der Abbildung mit „b“ gekennzeichnet ist, der auf die Existenz einer weiteren, langsameren Reaktion hindeutet. Im Fall der mit den modifizierten Rußen gefüllten Vulkanisate sind a-Peak und b-Peak im Vergleich zum Basisruß nach rechts verschoben

und die Form des a-Peaks hat sich geringfügig verändert. Es ist außerdem festzustellen, dass der b-Peak bei den mit den modifizierten Rußen gefüllten Vulkanisate stärker ausgeprägt ist.

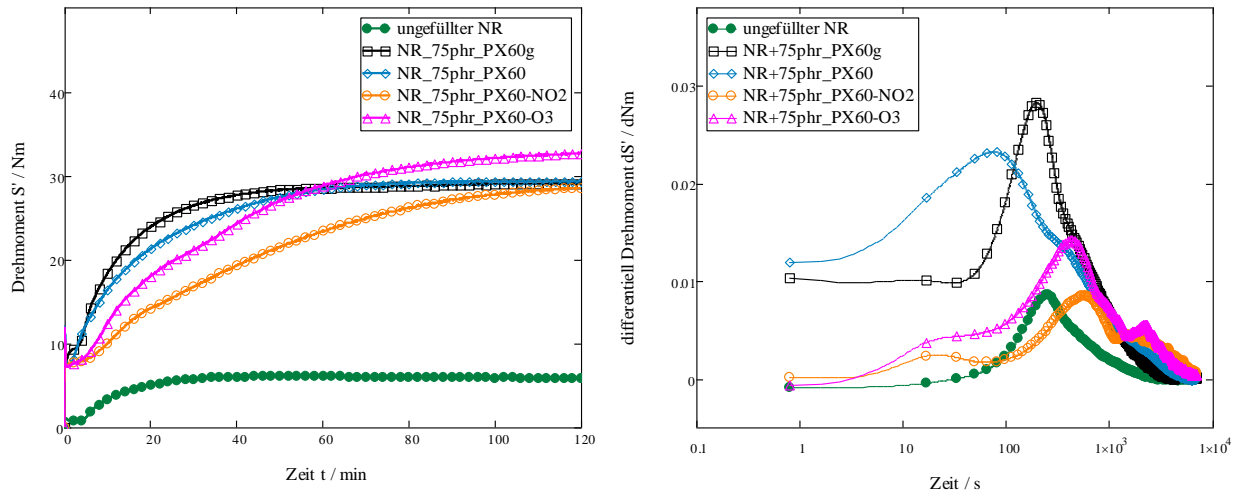


Abbildung 6-33: Vulkanisationskurven (links) und differentielle Auswertung der mit 75 phr Ruß gefüllten Vulkanisate.

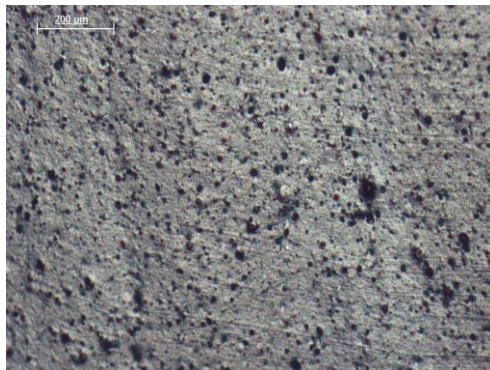
Wie in Kapitel 2.1.3.4 beschrieben, setzt sich die beschleunigte Schwefelvulkanisation aus drei Schritten zusammen, der Beschleunigerchemie, der Vernetzungschemie und der Nachvernetzungschemie. Die Beschleunigerchemie findet innerhalb der Inkubationszeit statt. In dieser Zeit kommt es z.B. zur Bildung von Radikalen, aber noch nicht zur Bildung von Vernetzungsstellen und ist somit nicht im Verlauf des Drehmoments zu erkennen. Der a-Peak ist ein deutliches Zeichen für die Bildung von Vernetzungsstellen und kann somit der Vernetzungschemie zugeordnet werden. Es ist zu vermuten, dass dieser Peak die Bildung der initialen polysulfidischen Netzbrücken widerspiegelt. Der b-Peak ist deutlich schwächer ausgeprägt und ist ein Zeichen für eine langsamere Reaktion, die möglicherweise auf eine Nachvernetzung zurückzuführen ist. Diese kann eine Verdichtung der Vernetzung bewirken, die auf die Reaktion unverbrauchten Schwefels und/oder auf die Umvernetzung längerer Schwefelbrücken, d.h. Abbau polysulfidischer und Aufbau mono- und disulfidischer Netzbrücken, zurückzuführen ist. Während die ungefüllte und die mit graphitiertem Ruß gefüllte Probe nur einen a-Peak und b-Peak aufweisen, ist bei den mit den modifizierten Rußen gefüllten Proben ein zusätzlicher Peak (c-Peak) erkennbar. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass eine weitere chemische Reaktion in der mit modifiziertem Ruß gefüllten Vulkanisaten stattfindet. Dies könnte ein Hinweis auf eine Reaktion zwischen den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche sowie der Polymermatrix sein. Außerdem ist auch erkennbar, dass der c-Peak der mit PX60-O₃ gefüllten Mischung stärker als der mit PX60-NO₂ gefüllten Probe ausgeprägt ist. In Bezug auf die Vulkanisationsgeschwindigkeitskonstante wird

vermutet, dass der c-Peak von einer chemischen Reaktion stammt, die zwischen den funktionellen Gruppen, die an der modifizierten Rußoberfläche existieren, und dem Naturkautschuk stattfindet.

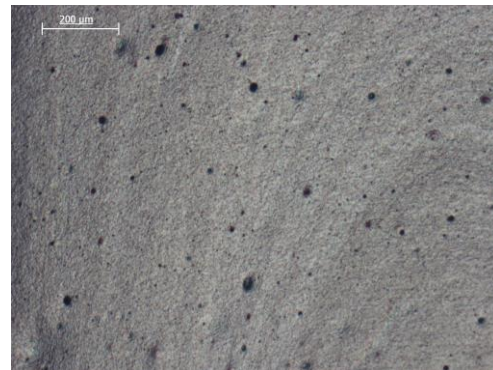
6.5.2 Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen in Naturkautschuk/Ruß-Vulkanisaten

6.5.2.1 Dispersion des Füllstoffs in den mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisaten

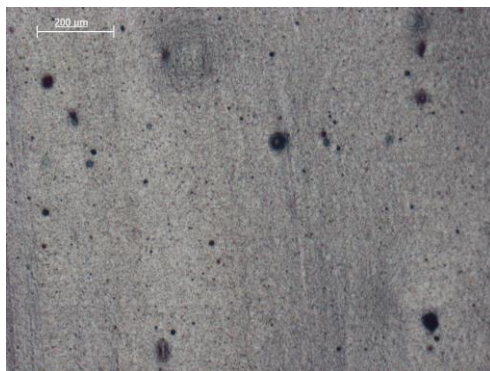
Die Dispersion des Füllstoffs in den Vulkanisaten wurde nach ASTM D 2663 untersucht und ausgewertet. Die Aufnahmen der Lichtmikroskopie und daraus ermittelte Dispersionskoeffizienten sind in Abbildung 6-34 zusammengestellt. Es ist festzustellen, dass die mit unmodifiziertem Ruß PX60 und die mit PX60-NO₂ gefüllten Vulkanisate mit jeweils 98% die besten Dispersionskoeffizienten aufweisen, während die mit PX60-O₃ gefüllte Probe einen etwas geringeren Wert von 94% aufweist. Der Dispersionskoeffizient der mit PX60g gefüllten Vulkanisate ist dagegen deutlich schlechter und beträgt nur ca. 85%. Die Ergebnisse machen deutlich, dass die Oberflächenmodifizierung des Rußes keinen oder allenfalls einen geringfügig negativen Einfluss auf die Füllstoffdispersion hat. Dies stimmt mit der Aussage zu den unvernetzten Kompositen überein.



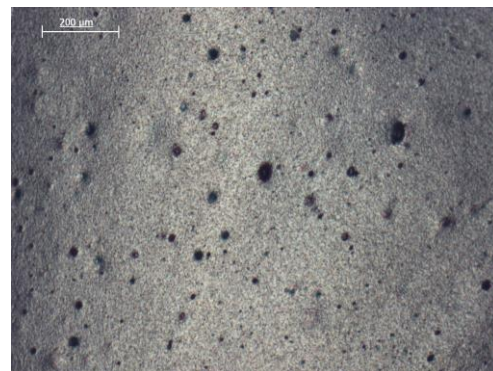
NR+PX60g ($D_K = 85,45 \%$)



NR+PX60 ($D_K = 98,23 \%$)



NR+PX60-NO₂ ($D_K = 98,02 \%$)



NR+PX60-O₃ ($D_K = 93,89 \%$)

Abbildung 6-34: Auflichtmikroskopische Aufnahmen der NR/Ruß-Vulkanisate

6.5.2.2 Einfluss der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen auf das Deformationsverhalten unter uniaxialer Zugbeanspruchung

In Abbildung 6-35 sind die Spannungs-Dehnungskurven der ungefüllten NR-Vulkanisate und den mit 25 phr Ruß gefüllten NR-Vulkanisaten dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Spannungs-Dehnungskurven der unterschiedlichen Proben voneinander unterscheiden. Die mit PX60, PX60-NO₂ und PX60-O₃ gefüllten Proben weisen die höchsten Spannungswerte auf und zeigen nur bei hohen Dehnungen (> 200 %) geringfügige Unterschiede. Dagegen sind die Spannungswerte der mit PX60g gefüllten Probe deutlich geringer, allerdings signifikant größer als die Spannungswerte der ungefüllten Probe. Es ist zu vermuten, dass die Unterschiede zwischen dem graphitiertem Ruß und den anderen Rußen nicht nur auf die unterschiedliche chemische Struktur der Rußoberfläche zurückzuführen ist, sondern dass außerdem die Ausheilung des graphitierten Rußes eine Rolle spielt. Die Ausheilung während des Graphitierungsprozesses führt zu einer Verringerung der Oberflächenrauigkeit [106], so dass die physikalisch adsorbierten Polymersegmente im belasteten Zustand leichter von der glatten Rußoberfläche abgleiten oder abgelöst werden können. In Bezug auf den Füllstoff ergibt sich für die Zugfestigkeit der rußgefüllten Proben folgende Rangfolge: PX60-O₃ > PX60-NO₂ > PX60 > PX60g. Die Spannungs-Dehnungskurven der mit PX60, PX60-NO₂ und PX60-O₃ gefüllten Proben unterscheiden sich nur bei hohen Dehnungen (> 200 %). Dies ist gleiche Rangfolge wie die der Anzahl der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche. Es wird vermutet, dass die an der Rußoberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen einen zunehmenden Beitrag auf die Verstärkungswirkung haben, d.h. zu stärkeren Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen führen.

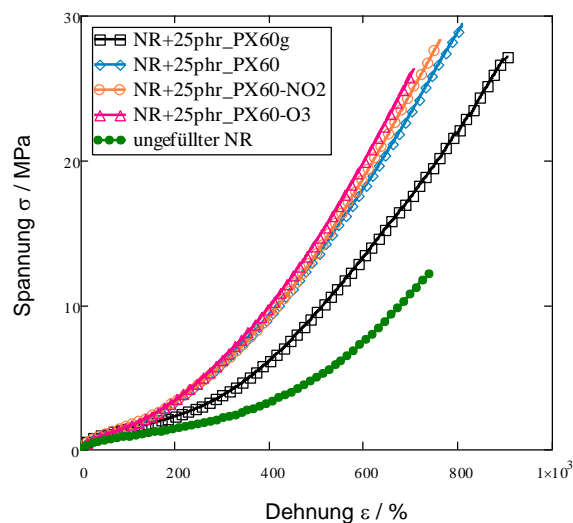


Abbildung 6-35: Spannungs-Dehnungskurven der NR/Ruß-Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 25 phr.

6.5.2.3 Einfluss der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen auf das anisotherme Relaxationsverhalten

Das anisotherme Relaxationsverhalten der NR/Ruß-Vulkanisate wurde mit Hilfe der TSSR-Methode untersucht. Die Durchführung der Messungen ist in Kapitel 5.3.5 ausführlich beschrieben. Die Messungen wurden nach einer Lagerzeit von 24 Stunden nach Herstellung der Probekörper durchgeführt. In Abbildung 6-36 sind die Spannungs-Temperaturkurven und die daraus ermittelten Relaxationsspektren sowie zum Vergleich die Kurven des ungefüllten Naturkautschuk-Netzwerks dargestellt. Die Spannungs-Temperaturkurven unterscheiden sich in Bezug auf den Anfangswert und den Kurvenverlauf. Die ausgewerteten Ergebnisse der TSSR-Messung wurden in Tabelle 6-6 zusammengefasst. In Bezug auf die Anfangsspannung der gefüllten Vulkanisate ergibt sich folgende Reihenfolge für die Ruße: $PX60g > PX60 = PX60-NO_2 > PX60-O_3$. Dabei weist das ungefüllte Vulkanisat im Vergleich zu den gefüllten Vulkanisaten eine deutlich geringere Anfangsspannung auf, was durch die Verstärkungswirkung des Rußes zu erklären ist.

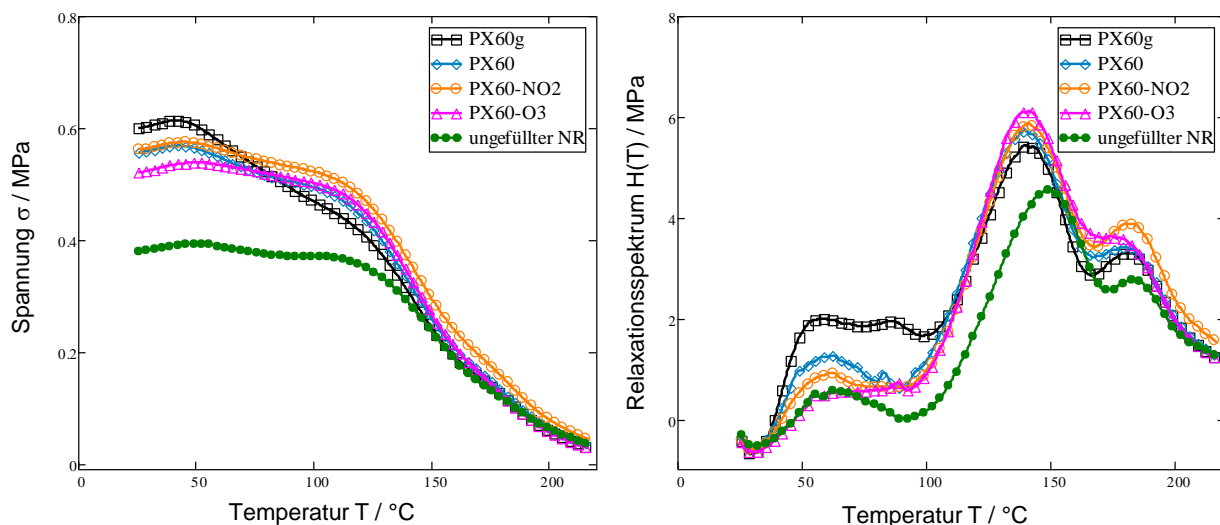


Abbildung 6-36: Spannungs-Temperaturkurven (links) und Relaxationsspektren (rechts) der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Vulkanisate. Rußgehalt: 25 phr.

Bei allen Proben ist im Temperaturbereich von 23 °C bis 40 °C ein leichter Spannungsanstieg zu beobachten. Dieses Phänomen ist allgemein als Entropieeffekt bekannt und für Elastomere typisch. Mit Hilfe von Gl. 3-6 kann aus diesem Spannungsanstieg die Anzahl der Vernetzungsstellen pro Volumeneinheit oder die sogenannte Vernetzungsdichte berechnet werden. Es fällt deutlich auf, dass die Vernetzungsdichte der mit modifizierten Rußen gefüllten Probe höher als die der mit unmodifiziertem Ruß gefüllte Probe. In Abbildung 6-37 sind die Vernetzungsdichten der ruß-

gefüllten Vulkanisate als Funktion der Anzahl der sauren funktionellen Gruppen der jeweiligen Ruße dargestellt, wobei sich eine leicht ansteigende Gerade (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,97$) ergibt. Deshalb ist anzunehmen, dass die Rußpartikel über die an der Oberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen chemisch an die Polymermatrix gebunden sind. Durch diesen Effekt ist der experimentell ermittelte Anstieg der Vernetzungsdichte zu erklären.

Tabelle 6-6: Ergebnisse der TSSR-Messungen der mit 25 phr unterschiedlichen Rußen gefüllten Vulkanisate.

Probe	Anfangsspannung [MPa]	Vernetzungsdichte [mol/m ³]	γ_1 Peakfläche [MPa*K]
ungefüllter NR	0,38	87,2	23,74
NR+PX60g	0,60	63,8	39,05
NR+PX60	0,56	69,9	32,84
NR+PX60-NO ₂	0,56	71,8	26,93
NR+PX60-O ₃	0,52	74,3	13,73

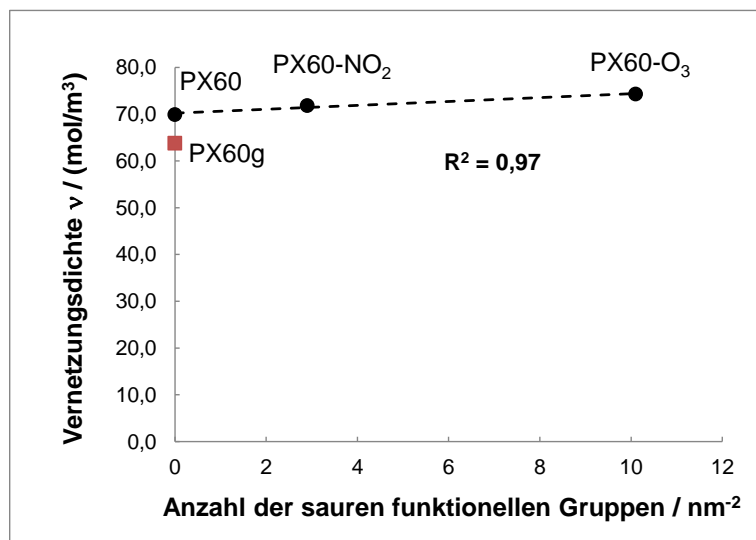


Abbildung 6-37: Vernetzungsdichte der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate vs. Anzahl der sauren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche

Im weiteren Verlauf der Spannungs-Temperaturkurven ist zwischen 40 °C und 100 °C sowohl bei dem ungefüllten Vulkanisat, als auch bei den rußgefüllten Vulkanisaten, eine Spannungsabnahme festzustellen. Die beobachteten Spannungsänderungen führen in den zugehörigen Relaxationsspektren zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Peaks. Um die einzelnen Relaxa-

tionsprozesse besser separieren zu können, wurde mit Hilfe einer Software (MathCAD 14) eine Peakentfaltung der Relaxationsspektren durchgeführt, wobei die experimentell ermittelten Spektren durch Überlagerung von jeweils 4 Gaußkurven angepasst wurden. In Abbildung 6-38 sind die Ergebnisse der Peakentfaltung zusammen mit den gemessenen Relaxationsspektren dargestellt. Es wird deutlich, dass sich in allen Fällen eine hinreichend genaue Anpassung der experimentellen Kurven ergibt. Es ist festzustellen, dass der γ_1 -Peak und β -Peak, die auch in den Relaxationsspektren der unvernetzten Kompositen vorhanden sind, auch hier, bei den vernetzten Kompositen erkennbar sind. In Bezug auf die γ_1 Peakfläche ergibt sich für die rußgefüllten Proben folgende Rangfolge: PX60g > PX60 > PX60-NO₂ > PX60-O₃. Während der γ_1 -Peak bei der ungefüllten Probe allein auf den Abbau des natürlichen Netzwerkes zurückzuführen ist, sind bei den rußgefüllten Proben zusätzlich die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

Wie in 6.4.4.2 beschrieben, findet in diesem Temperaturbereich (40 °C bis 100 °C) bei den unvernetzten Kompositen die Ablösung der über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder ionische Bindungen an die Rußoberfläche gebundenen Endgruppen der Polymerketten statt (δ -Peak). Außerdem wird in diesem Temperaturbereich das natürliche Netzwerk des Naturkautschuks abgebaut (γ_1 -Peak). Während in den Relaxationsspektren der Abbau des natürlichen Netzwerkes sowohl bei dem ungefüllten Vulkanisat, als auch bei den rußgefüllten Vulkanisaten deutlich zu erkennen ist, kann der δ -Peak bei den rußgefüllten Vulkanisaten nicht beobachtet werden. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die bei den unvernetzten Kompositen stark ausgeprägten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder ionischen Bindungen zwischen den Endgruppen und den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche nach der Vernetzung nicht mehr wirksam sind oder durch stärkere (kovalente) Bindungen abgeschirmt werden. Eine Ursache dafür können chemische Bindungen zwischen der Polymermatrix und den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche sein, die bei der Vulkanisation der Komposite gebildet werden. Ein mögliches Strukturmodell für die mit den modifizierten Rußen gefüllten NR-Vulkanisate ist in Abbildung 6-39 schematisch dargestellt.

Bei höheren Temperaturen, im Bereich von ca. 130 °C bis 220 °C, ist eine weitere, noch stärker ausgeprägte Spannungsabnahme und damit korrespondierend, stark ausgeprägte Peaks (α_1 und α_2) in den Relaxationsspektren zu erkennen. Dies ist auf den thermischen und thermo-oxidativen Abbau des Polymernetzwerkes zurückzuführen. [111] Der deutlich erkennbare Doppelpack in den Relaxationsspektren ist ein Hinweis auf unterschiedliche Abbau- bzw. Ketten-

spaltungsreaktionen. Bedingt durch das SEV-System (**semi efficient vulcanisation system**) werden bei der Vulkanisation sowohl poly- als auch di- und monosulfidische Netzbrücken gebildet, die unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen und somit zu unterschiedlichen Peaks in den Relaxationsspektren führen können. [112] Es fällt außerdem auf, dass die Peaks der ungefüllten Probe im Vergleich zu den rußgefüllten Proben leicht zu höheren Temperaturen verschoben sind. Dies kann durch den hohen Gehalt an Lipiden im Fall der ungefüllten Vulkanisite erklärt werden. Wie bereits in Abschnitt 2.1.2.2 erwähnt, wirken freie Fettsäuren (Lipide) in Naturkautschuk als Antioxidantien und erhöhen somit die Temperaturbeständigkeit.

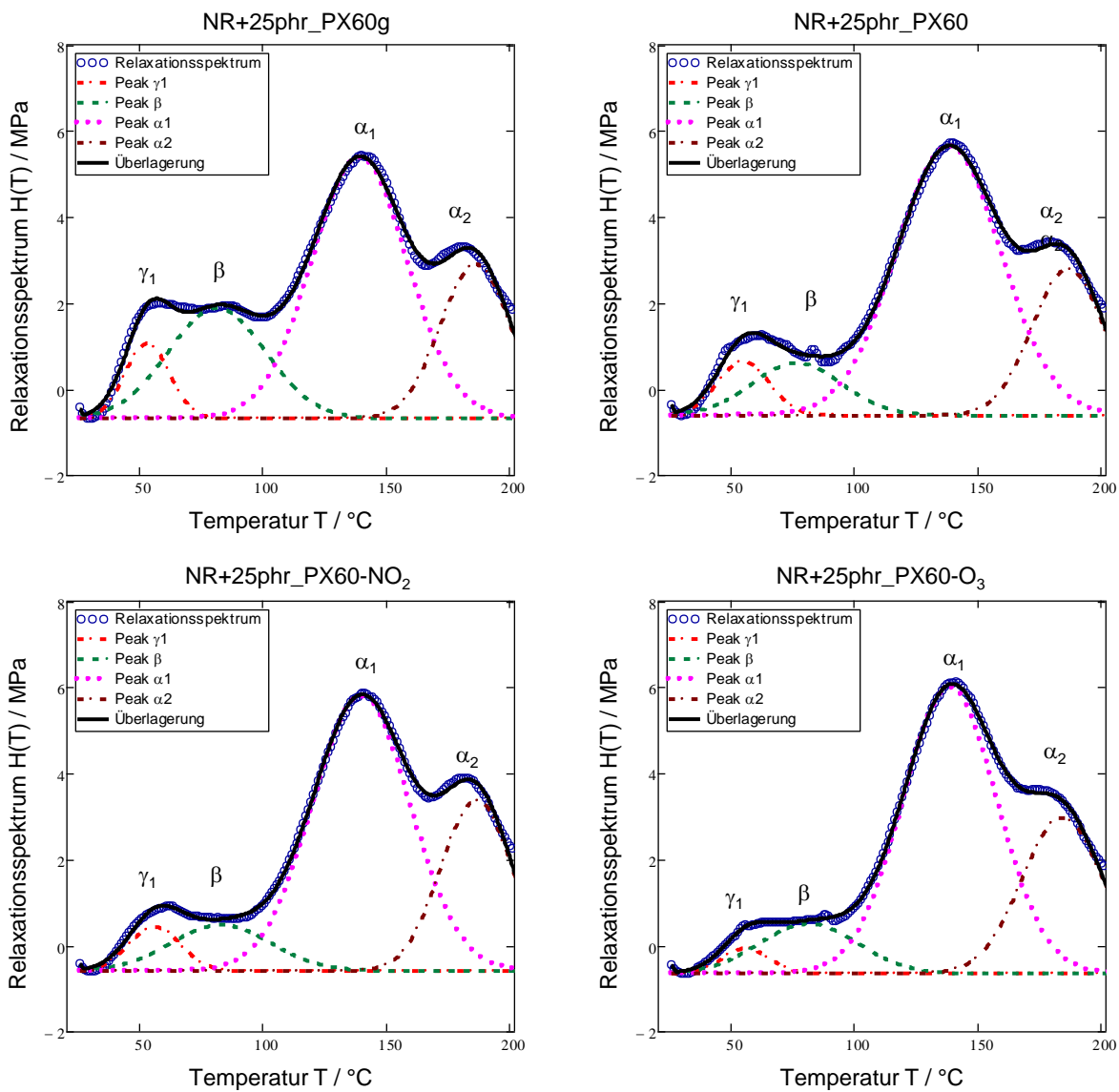


Abbildung 6-38: Entfaltung der Relaxationsspektren der mit unterschiedlichen Rußen gefüllten Vulkanisate.

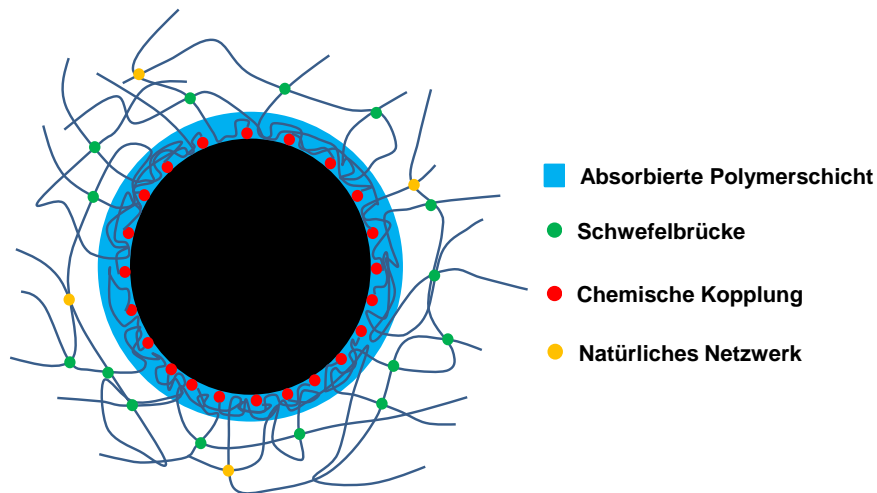


Abbildung 6-39: Mögliches Strukturmodell für die mit modifizierten Rußen gefüllten NR-Vulkanisate.

In Abschnitt 6.3.5 wurde gezeigt, dass das natürliche Netzwerk des Naturkautschuks durch eine milde thermische Vorbehandlung bei 100 °C für eine Zeit von 30 min abgebaut werden kann. Dies bietet die Möglichkeit, den durch zwei verschiedene Mechanismen erzeugten Peak bei den Vulkanisaten voneinander zu trennen. In Abbildung 6-40 sind die Spannungs-Temperaturkurven und Relaxationsspektren des ungefüllten NR-Vulkanisats und der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate nach der Vorbehandlung dargestellt. Das ungefüllte NR-Vulkanisat verhält sich nach der thermischen Vorbehandlung annähernd ideal, d.h. der Verlauf der Spannungs-Temperaturkurve ist in einem weiten Temperaturbereich linear, wie z.B. bei einem Vulkanisat auf Basis eines Synthesekautschuks. Das zeigt, dass durch die Vorbehandlung das natürliche Netzwerk zerstört wurde.

Bei den rußgefüllten Vulkanisaten ist außerdem erkennbar, dass durch die thermische Vorbehandlung eine deutliche Reduzierung der Spannungsänderung im Bereich 40 °C bis 100 °C eingetreten ist und somit auch die Peaks in den Relaxationsspektren weniger stark ausgeprägt sind. Die ausgewerteten Ergebnisse der TSSR-Messungen sind in Tabelle 6-7 zusammengefasst. In Bezug auf die γ_1 -Peakfläche ergibt sich die gleiche Reihenfolge wie zuvor: PX60g > PX60 > PX60-NO₂ > PX60-O₃. Es wird deshalb angenommen, dass diese noch vorhandenen Peaks allein auf die Ablösung der physikalisch adsorbierten Polymerketten zugeführt werden kann.

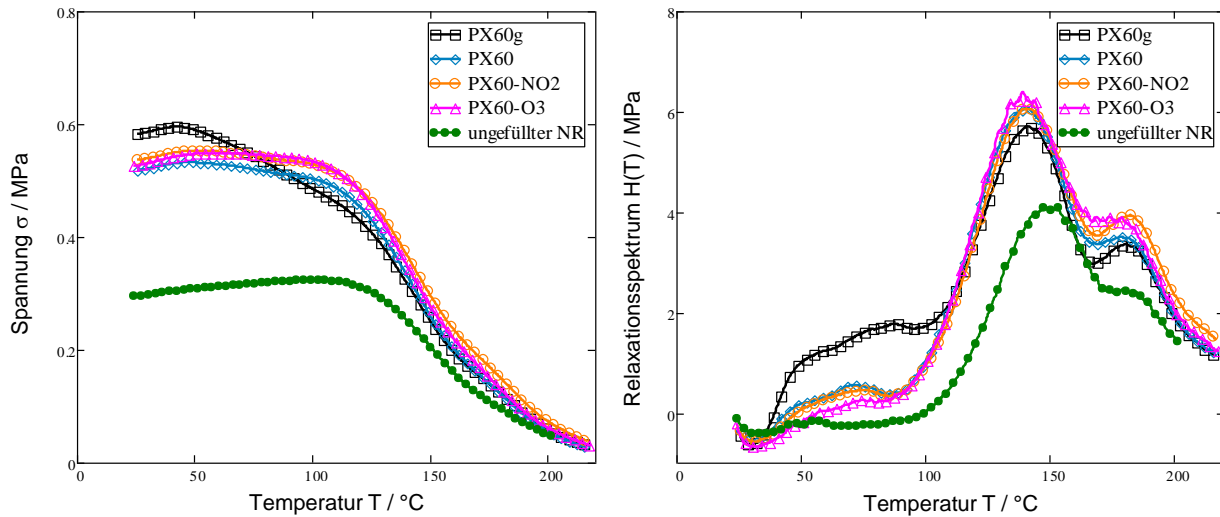


Abbildung 6-40: Spannungs-Temperaturkurven (links) und Relaxationsspektren (rechts) der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate nach thermischer Vorbehandlung.

Tabelle 6-7: Ergebnisse der TSSR-Messungen der mit 25 phr Ruß gefüllten Vulkanisate nach der Vorbehandlung.

Probe	Anfangs- spannung [MPa]	Vernetzungs- dichte [mol/m ³]	γ_1 Peakfläche [MPa*K]	Dicke der physikalisch adsorbierten Polymer- schicht [nm]
ungefüllter NR	0,36	83,4	0,5	0
NR+PX60g	0,58	65,3	21,3	9,2
NR+PX60	0,52	71,2	5,60	4,6
NR+PX60-NO ₂	0,54	73,5	4,40	4,2
NR+PX60-O ₃	0,53	81,4	2,18	2,9

Wie im Abschnitt 3.1.2 ausführlich beschrieben ist, kann das thermoelastische Verhalten der gefüllten Vulkanisate durch ein Modell beschrieben werden, in dem die Einflüsse der Füllstoffoberfläche, Füllstoffstruktur und adsorbierten Polymerschicht berücksichtigt werden. [12] Auf der Grundlage dieses Modells wurde hier die Dicke der abgelösten, physikalisch adsorbierten Polymerschicht mit Hilfe der Gl. 2-5, Gl. 2-6 und Gl. 3-6 berechnet. In Abbildung 6-41 sind die erhaltenen Ergebnisse als Funktion der Anzahl der sauren funktionellen Gruppen des Rußes dargestellt. Die Dicke der abgelösten physikalisch adsorbierten Polymerschicht liegt danach im Bereich von 3 nm bis 9 nm. In Bezug auf den Füllstoff ergibt sich die folgende Rangfolge: PX60g >

PX60 > PX60-NO₂ > PX60-O₃. Es ist deutlich erkennbar, dass die Dicke der abgelösten, physikalisch adsorbierten Polymerschicht mit zunehmender Anzahl an funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche abnimmt. Im Zusammenhang mit den übrigen Ergebnissen ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass es zwischen den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche und der Polymermatrix zu Kopplungsreaktionen kommt, die eine bessere Anbindung des Füllstoffs an die Matrix bewirken, wobei der Effekt hier bei dem mit Ozon behandelten Ruß PX60-O₃ am stärksten ausgeprägt ist. Ein ähnlicher Effekt wurde bisher nur beim System SSBR/Silica/Silan beobachtet, wo eine Kopplungsreaktion zwischen der Silicaoberfläche und der SSBR-Matrix durch ein bifunktionelles Silan erzeugt wird. [12]

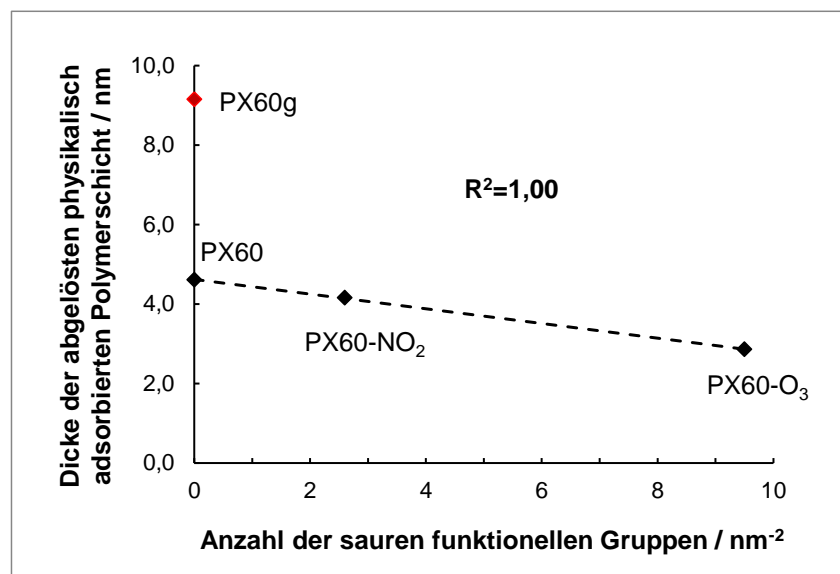
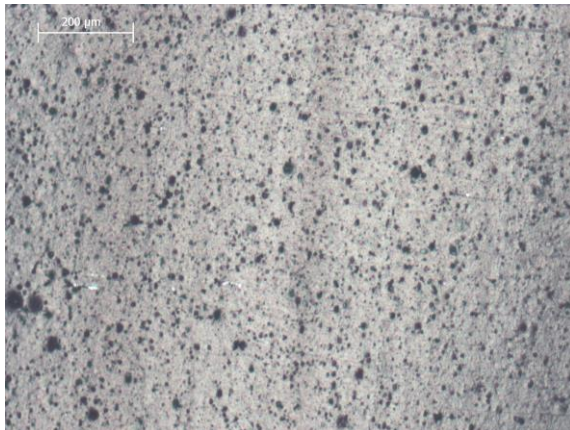


Abbildung 6-41: Theoretische Dicke der abgelösten physikalisch adsorbierten Polymerschicht vs. Anzahl der sauren funktionellen Gruppen.

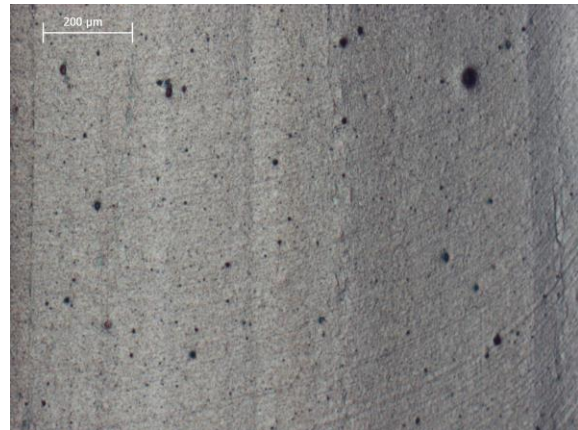
6.5.3 Vulkanisate mit anwendungsnaher Füllstoffdosierung

Anwendungstechnisch relevante Vulkanisate, wie z.B. für Reifenlaufflächen, enthalten häufig einen deutlich höheren Füllstoffanteil als die bisher untersuchten Mischungen. Aus diesem Grund sollen in diesem Abschnitt die Eigenschaften der NR/Ruß-Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr beschrieben werden. Im Gegensatz zu den Vulkanisaten mit einem Füllstoffgehalt von 25 phr ist bei diesen Vulkanisaten davon auszugehen, dass sich hier ein Füllstoffnetzwerk ausbildet und somit die Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen einen signifikanten Beitrag zur Verstärkungswirkung leisten.

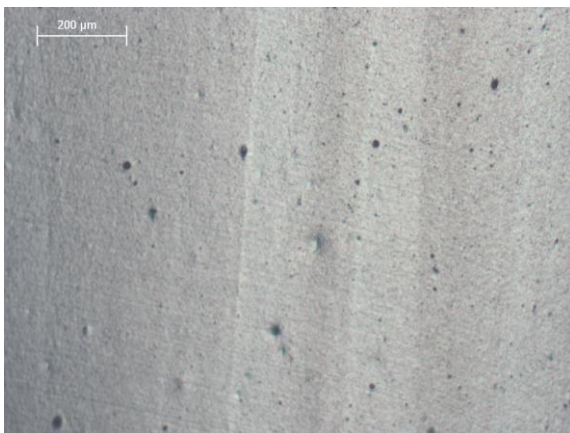
Um die Qualität der Proben zu kontrollieren wurde die Dispersion des Füllstoffs in den Vulkanisaten untersucht. Exemplarische Beispiele sind in Abbildung 6-42 dargestellt. Während der Dispersionskoeffizient des graphitierten Rußes ca. 82 % beträgt, weist der Basisruß einen Dispersionskoeffizienten von ca. 99 % auf und die modifizierten Ruße ca. 98 %, d.h. die Modifizierung der Rußoberfläche hat keinen Einfluss auf die Füllstoffdispersion.



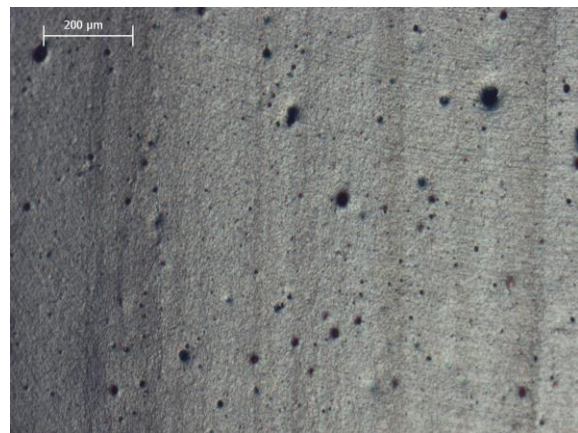
PX60g ($D_K = 81,92\%$)



PX60 ($D_K = 99,26\%$)



PX60-NO₂ ($D_K = 98,41\%$)



PX60-O₃ ($D_K = 97,89\%$)

Abbildung 6-42: Lichtmikroskopische Aufnahmen der NR/Ruß-Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr und berechneter Dispersionskoeffizient.

Die Ergebnisse der Härteprüfungen und der Zugprüfungen sind in Tabelle 6-8 zusammengefasst. Es fällt auf, dass die Modifizierung der Rußoberfläche nur einen geringen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der NR/Ruß-Vulkanisate hat.

Tabelle 6-8: Mechanische Eigenschaften der NR/Ruß-Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr

Füllstoff	Shore A	Bruchspannung [MPa]	Bruchdehnung [%]
PX60g	62	23,5	726
PX60	63	25,1	518
PX60-NO ₂	64	24,2	515
PX60-O ₃	62	21,0	473

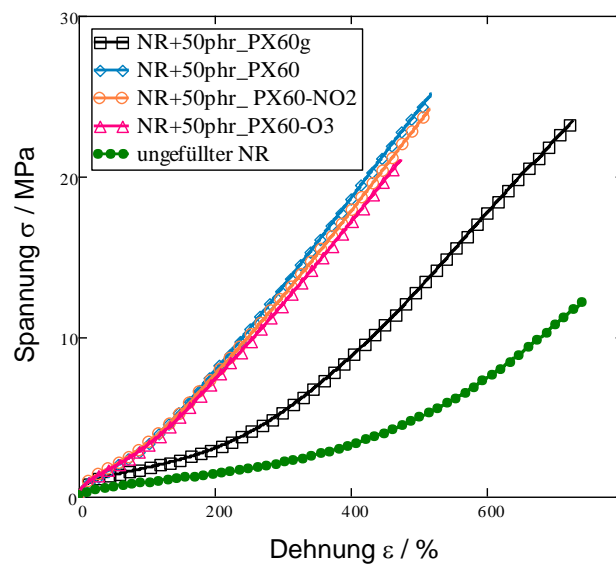


Abbildung 6-43: Spannungs-Dehnungskurven der NR/Ruß-Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr.

Außerdem wurden die dynamischen Eigenschaften der NR/Ruß-Vulkanisate mit Hilfe der DMA untersucht. Die Proben wurden zunächst mit Hilfe von Stickstoff auf -100 °C abgekühlt und danach bei 1 Hz von -100 °C bis $+100\text{ °C}$ mit einer konstanten Heizrate von 2 K/min aufgeheizt. Die Prüfung erfolgte mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Scheramplitude von $0,5\text{ %}$. Während der Prüfung wurde die Prüfkammer mit Stickstoff gespült. In Abbildung 6-44 sind die Verläufe des Speichermoduls und des Verlustfaktors der rußgefüllten Vulkanisate als Funktion der Temperatur dargestellt. Bei ca. -50 °C ist im Verlauf des Speichermoduls eine Stufe und im Verlauf des Verlustfaktors ein stark ausgeprägter Peak erkennbar, die dem Glasübergang der NR/Ruß-Vulkanisate zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modifizierung der Rußoberflächen keinen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der NR/Ruß-Vulkanisate hat.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur gibt es dagegen Unterschiede im Verlauf des Verlustfaktors, die auf ein unterschiedliches viskoelastisches Verhalten der Proben im Gebrauchstemperaturbereich hinweisen. Im Temperaturbereich von 0 °C bis 100 °C ergibt sich in Bezug auf den Verlustfaktor folgende Rangfolge für die untersuchten Ruße: PX60g > PX60 > PX60-NO₂ > PX60-O₃. Es ist bekannt, dass der Verlustfaktor bei Temperaturen von 0 °C bis 20 °C ein Maß für den Nassrutschwiderstand und bei einer Temperatur von 60 °C ein Maß für den Rollwiderstand ist. Die Modifizierung der Rußoberfläche führt danach zu einer geringfügigen Verschlechterung des Nassrutschverhaltens aber zu einer Verringerung des Rollwiderstands. Durch eine Verringerung des Rollwiderstands kann der Treibstoffverbrauch reduziert werden, was im Hinblick auf die Anwendung der modifizierten Ruße im Bereich von LKW-Laufflächenmischungen als positiver Beitrag zur Verringerung von Schadstoffemissionen bewertet werden kann. Die Verschlechterung des Nassrutschwiderstandes kann möglicherweise durch eine geeignete Rezepturanpassung kompensiert werden. Als Ursache für den verringerten Verlustfaktor im Temperaturbereich um 60 °C können die funktionellen Gruppen, insbesondere die OH-Gruppen, an der Oberfläche der modifizierten Ruße betrachtet werden. In Tabelle 6-9 sind dazu die tan δ -Werte bei 60 °C zusammengefasst. Es ist deutlich erkennbar, dass die mit modifizierten Rußen gefüllten Proben kleinere tan δ -Werte aufweisen, d.h. die Oberflächenmodifizierung mit NO₂ und O₃ zu einer Reduzierung des Rollwiderstands führt. Im Vergleich zum Basisruß beträgt die Reduzierungsamplitude des PX60-O₃ Rußes ca. 10 %. Für die tan δ -Werte bei 60 °C ergibt sich folgende Rangfolge: PX60g > PX60 > PX60-NO₂ > PX60-O₃. Dies ist die gleiche Rangfolge wie bei der Anzahl der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche. Wie in Abbildung 6-45 dargestellt ist, existiert eine Korrelation zwischen dem tan δ -Wert bei 60 °C und der Anzahl der sauren funktionellen Gruppen des Rußes wie in Kapitel 6.1.5 festgestellt wurde. Es fällt deutlich auf, dass der tan δ -Wert des graphitierten Rußes ca. 20 % höher als des Basisrußes. Es wurde vermutet, dass hier neben dem Effekt der funktionellen Gruppe die Verheilung der Rußoberfläche während des Graphitierungsprozess auch eine wichtige Rolle spielt.

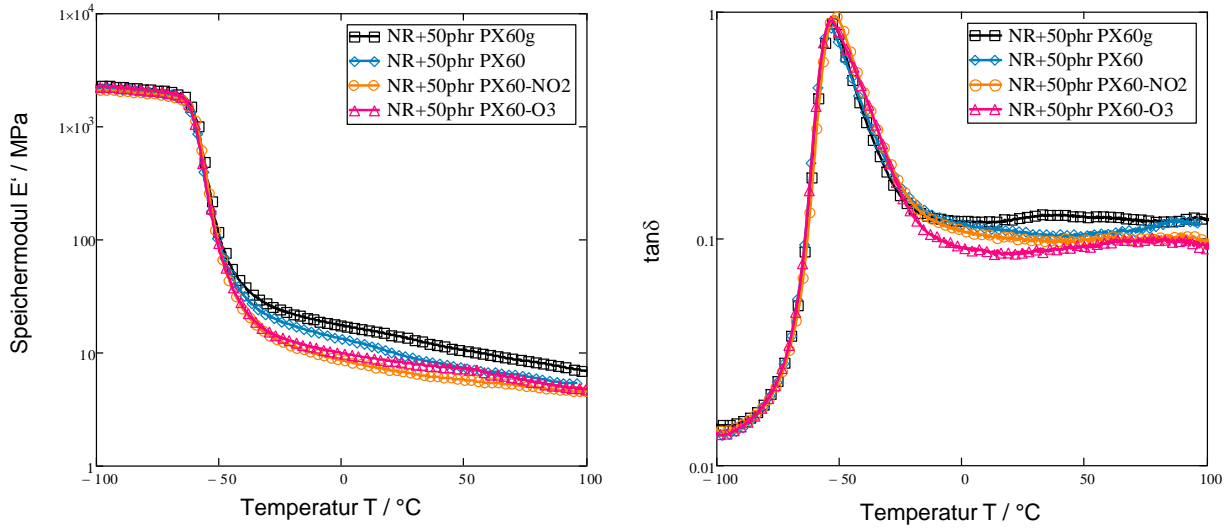


Abbildung 6-44: Verlauf des Speichermoduls und des Verlustfaktors $\tan\delta$ als Funktion der Temperatur der Vulkanisate mit einem Füllstoffgehalt von 50 phr.

Tabelle 6-9: Verlustfaktor bei 60 °C der mit 50 phr unterschiedlichen Rußen gefüllten Vulkanisate.

	PX60g	PX60	PX60-NO ₂	PX60-O ₃
$\tan\delta$ -Wert bei 60 °C	0,123	0,105	0,100	0,096

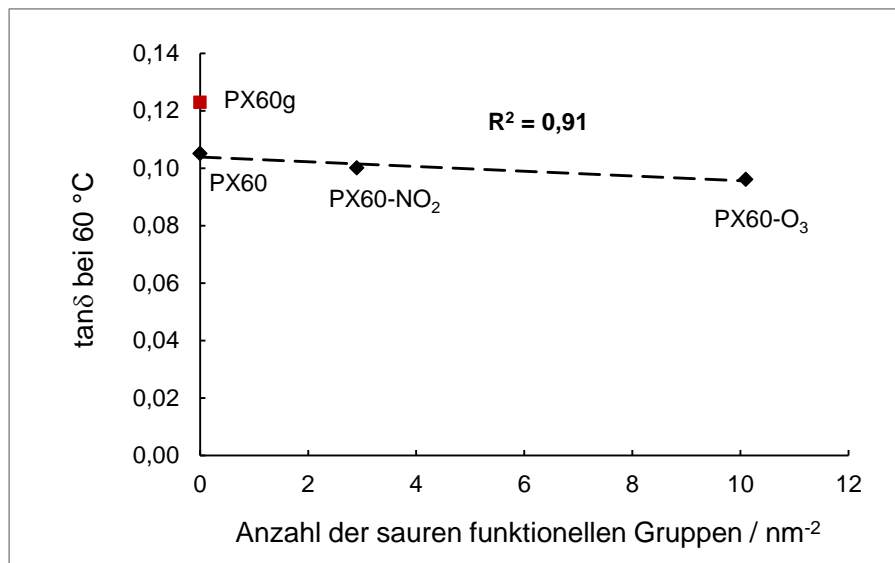


Abbildung 6-45: Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 60 °C vs. Anzahl der sauren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche.

7 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, den Einfluss funktionalisierter Ruße auf das Vulkanisationsverhalten und die Eigenschaften von NR-Kompositen zu charakterisieren. Im Fokus der Betrachtungen standen dabei die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen, da diese für die Verstärkungswirkung von besonderer Bedeutung sind. Neben den etablierten Prüfmethode wurde dazu auch eine neue Prüfmethode, die sogenannte anisotherme Spannungsrelaxationsprüfung (Temperature Scanning Stress Relaxation, TSSR) verwendet. Im ersten Teil der Arbeit erfolgte die Analyse der reinen Komponenten, d.h. der Ruße und des verwendeten Naturkautschuks. Dabei standen die Identifizierung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberfläche und die Charakterisierung des anisothermen Spannungsrelaxationsverhaltens des reinen Polymers (NR) im Vordergrund. Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen in den unvernetzten NR/Ruß-Kompositen. Die Untersuchung der unvernetzten Komposite hat zwar nur geringe technologische Bedeutung, ist jedoch zur Aufklärung der wissenschaftlichen Fragestellungen notwendig. Dabei war zu berücksichtigen, dass das Verhalten der unvernetzten Komposite von den physikalischen Wechselwirkungen an der Füllstoffoberfläche dominiert wird, während bei den vulkanisierten Kompositen das Relaxationsverhalten maßgeblich durch das Polymernetzwerk bestimmt wird. Die Übertragung der dabei gewonnenen Erkenntnisse auf die vernetzten NR/Ruß-Komposite erfolgt im dritten Teil der Arbeit. Den Abschluss der Arbeit bilden Schlussfolgerungen in Bezug auf anwendungsbezogene Eigenschaften zum Einsatz von oberflächenmodifizierten Rußen in der Reifenindustrie.

Zur Identifizierung der chemischen Struktur der modifizierten Rußoberfläche wurden zunächst TGA-Messungen in einem weiten Temperaturbereich an den Rußen im Anlieferungszustand durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Modifizierung des verwendeten Basisrußes (Printex®60) mit NO_2 und O_3 zu einer erhöhten Anzahl funktioneller Gruppen führt. Durch weitergehende TGA-Untersuchungen an Rußproben, die zuvor in einer definierten Wasserdampf-atmosphäre gelagert wurden, konnten Informationen über die Polarität der modifizierten Rußoberflächen erhalten werden. Während der Lagerung können Wassermoleküle an der Rußoberfläche adsorbieren und während des Aufheizens bei der anschließenden TGA-Messung von der Oberfläche desorbieren. Die Menge des desorbierten Wassers liefert damit indirekt eine Information über die Menge der polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche. Aus den dabei erhaltenen Ergebnissen ergibt sich, dass die modifizierten Ruße eine deutlich höhere Polarität als der Basisruß aufweisen. Außerdem ist die Polarität des mit O_3 modifizierten Rußes größer als die des mit NO_2 modifizierten Rußes. Durch Variation der Heizrate konnte die Aktivierungs-

energie der Desorption von Wasser bestimmt werden. Es konnte dadurch gezeigt werden, dass sich die beiden modifizierten Ruße in Bezug auf die Aktivierungsenergie der Wasserdesorption unterscheiden, so dass angenommen werden kann, dass die chemische Struktur der Rußoberfläche unterschiedlich ist, d.h. die Art und Anzahl der funktionellen Gruppen an der Oberfläche der modifizierten Ruße unterscheidet sich.

Zur qualitativen Bestimmung der chemischen Struktur der funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche wurden außerdem TGA-Messungen mit FTIR-Kopplung durchgeführt. Aus dem Kurvenverlauf der TGA-Messungen und den daraus ermittelten differentiellen (dTGA) -Kurven konnte in Verbindung mit den online erfassten FTIR-Spektren die chemische Struktur der Zersetzungsprodukte bestimmt werden. Dadurch ergaben sich indirekte Informationen über die chemische Zusammensetzung der funktionellen Gruppen, die während der TGA-Messungen von den Rußoberflächen abgespalten wurden. Erwartungsgemäß konnten an der Oberfläche des graphitierten Rußes (PX60g) keine funktionellen Gruppen nachgewiesen werden. Im Fall des Basisrußes wurde im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C eine geringe Konzentration von CO₂ im Gasstrom der TGA detektiert, was auf die Zersetzung einer geringen Menge von Carboxylgruppen hindeutet. An der Oberfläche des mit NO₂ modifizierten Rußes (PX60-NO₂) wurde im gleichen Temperaturbereich ebenfalls CO₂ und zusätzlich im Temperaturbereich von 600 °C bis 800 °C CO im Gasstrom der TGA nachgewiesen. Dies kann durch die Zersetzung von Carboxylgruppen sowie von Hydroxyl-, Carbonyl- und/oder Chinongruppen erklärt werden. Der mit Ozon behandelte Ruß (PX60-O₃) verhält sich ähnlich wie der Ruß vom Typ PX60-NO₂. Es wurde jedoch im Temperaturbereich von 200 °C bis 400 °C neben CO₂ gleichzeitig CO im Gasstrom der TGA detektiert, was als Hinweis auf die Existenz von eng benachbarten Carboxylgruppen oder/und Anhydrid-Gruppen interpretiert werden kann.

Um die Menge der möglichen funktionellen Gruppen quantitativ zu bestimmen, wurden klassische Säure-Base-Titrationen nach Böhm durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass durch die Modifizierung mit NO₂ und O₃ eine erhöhte Anzahl an sauren funktionellen Gruppen pro Flächeneinheit an der Rußoberfläche erzeugt wird. Dabei machen die Hydroxylgruppen in beiden Fällen den größten Anteil aus. Ein geringer Anteil an Carboxylgruppen wurde sowohl auf PX60-NO₂ und PX60-O₃ festgestellt, während Lactongruppen nur auf der Probe PX60-NO₂ nachgewiesen wurden. Der mit TGA-Messungen ermittelte Befund, dass der mit O₃ modifizierte Ruß insgesamt eine höhere Konzentration an funktionellen Gruppen aufweist, wurde durch die Titration nach Böhm bestätigt. Nach diesen Ergebnissen existieren an der mit O₃ modifizierten

Rußoberfläche ca. 10 funktionelle Gruppen pro nm^2 , während die Anzahl bei der mit NO_2 modifizierten Rußoberfläche nur ca. 3 pro nm^2 beträgt. Es ist außerdem festzustellen, dass die chemische Struktur von PX60-O_3 relativ einheitlich ist und nur einen geringen Anteil (ca. 5 %) an Carboxylgruppen aufweist. Im Gegensatz dazu sind an der Oberfläche der Probe PX60-NO_2 deutlich weniger funktionelle Gruppen vorhanden und die Struktur ist wesentlich uneinheitlicher, weil neben Hydroxylgruppen außerdem ein höherer Anteil an Carboxyl- und Lactongruppen (ca. 16 %) vorhanden ist. Es ist interessant festzustellen, dass die Konzentration an Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des mit O_3 modifizierten Rußes (PX60-O_3) vergleichbar mit der Konzentration an Silanolgruppen auf Silica ist. Damit bietet sich die Möglichkeit, mit Hilfe geeigneter Kopplungsagenzien kovalente Bindungen zwischen der Rußoberfläche und der Polymermatrix zu erzeugen.

Das anisotherme Relaxationsverhalten des unvernetzten Naturkautschuks wurde im Vergleich zu synthetisch hergestelltem Polyisopren (IR) untersucht. Im Ausgangszustand konnten bereits große Unterschiede im Verlauf der Spannungskurven und Relaxationsspektren festgestellt werden. Während im Relaxationsspektrum von IR nur zwei Peaks (α und β) zu erkennen sind, können im Relaxationsspektrum von NR zwei zusätzliche Peaks (γ_1 und γ_2) beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass der α -Peak bei ca. 150 °C auf thermo-oxidativen Abbau der Polymerketten zurückzuführen ist. Der β -Peak im Bereich von 70 °C kann durch das Abgleiten der Polymerketten (Fließen) erklärt werden. Die im Relaxationsspektrum der NR-Probe zusätzlich vorhandenen γ -Peaks (γ_1 und γ_2) bei ca. 60 °C und ca. 30 °C stehen im Zusammenhang mit der besonderen inneren Struktur des NR.

Um ein besseres Verständnis der Mechanismen zu erhalten wurde durch Messungen mit unterschiedlichen Heizraten die Kinetik der Relaxationsprozesse untersucht. Aus der Verschiebung des α -Peaks konnte eine Aktivierungsenergie von $97 \pm 7,7$ kJ/mol in NR und $89,9 \pm 8,0$ kJ/mol in IR für diesen Relaxationsprozess ermittelt werden. Die hier ermittelten Werte sind in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten, die für die thermo-oxidative Kettenspaltung von Naturkautschuk ermittelt wurden, so dass davon auszugehen ist, dass der α -Peak diesem chemisch induzierten Relaxationsprozess zuzuordnen ist. Die Kinetik der weiteren Peaks konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden, was jedoch für die Zielsetzung der Arbeit von untergeordneter Bedeutung ist.

Um den Einfluss der Lagerzeit auf die mechanischen Eigenschaften von unvernetztem NR zu ermitteln, wurden Proben, die über einen Zeitraum von 5000 Stunden gelagert wurden, mit Hilfe von TSSR-Messungen und Zugversuchen untersucht. Dabei wurde eine starke Zunahme der Spannungswerte und Zugfestigkeit mit zunehmender Lagerzeit festgestellt. Die Ergebnisse der TSSR-Messungen zeigen deutlich, dass der γ_1 -Peak während der Lagerung stark ansteigt. Somit kann als Hauptursache für die lagerungsbedingte Verhärtung von NR die Bildung eines natürlichen Netzwerkes angenommen werden, das durch starke Wechselwirkungen zwischen den Endgruppen der Polymerketten zustande kommt. Es wurde außerdem eine geringfügige Zunahme des γ_2 -Peaks während der Lagerung festgestellt, so dass davon auszugehen ist, dass die Spontankristallisation der Polymerketten ebenfalls zur Verhärtung beiträgt. Im Vergleich zum Beitrag des γ_1 -Prozesses ist dieser Beitrag jedoch relativ gering. Die Existenz des γ_1 -Peaks ist für diese Fragestellung dieser Arbeit bedeutsam, weil dieser Relaxationsprozess in dem Temperaturbereich in Erscheinung tritt, in dem auch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zu beobachten sind. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, den γ_1 -Relaxationsprozess des reinen Naturkautschuks zu eliminieren. Angeregt durch eine Arbeit von Tanaka et al. [99] in der berichtet wird, dass das natürliche Netzwerk in NR durch eine milde thermische Vorbehandlung aufgelöst werden kann, wurden TSSR-Messungen an thermisch vorbehandelten Proben durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass sowohl der γ_1 -Peak, als auch der γ_2 -Peak verschwinden, wenn die Proben vor der Prüfung für 30 Minuten auf 100 °C erwärmt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen im Temperaturbereich von 40 bis 100 °C zu untersuchen, ohne dass diese durch Effekte der Mesostruktur des Naturkautschuks überlagert werden. Die im Rahmen dieses Abschnitts gewonnenen Erkenntnisse sind deshalb von grundsätzlicher Bedeutung für die weiteren Untersuchungen an den rußgefüllten Proben. Die Untersuchung der Lagerungseffekte diene außerdem dem Zweck, die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verbessern und Unterschiede, die auf unterschiedliche Lagerungszeiten zurückzuführen sind, zu eliminieren.

Zur Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wurden zunächst die mit 25 phr Rußen gefüllten Komposite im unvernetzten Zustand und ohne Zusatz weiterer Additive, wie z.B. Zinkoxid, Stearinsäure, Schwefel und Beschleuniger untersucht. Die Mischungsqualität wurde durch den Dispersionskoeffizienten des Füllstoffes mit Hilfe eines Auflichtmikroskops kontrolliert. Die mit dem unmodifizierten Ruß PX60 gefüllte Probe weist mit 97 % den besten Dispersionskoeffizienten auf, während der Dispersionskoeffizient der mit dem graphitierten Ruß gefüllten Probe mit 85 % den schlechtesten Wert aufzeigt. Die Dispersion der modifizierten Ruße ist nur

geringfügig schlechter als beim Basisruß. Außerdem wurde die Mikrodispersion des Füllstoffs mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie charakterisiert. Auf diese Weise konnte die sogenannte „bound rubber layer“ dargestellt werden. Die Dicke dieser Schicht kann aufgrund der begrenzten Auflösung des Gerätes nur grob geschätzt werden und liegt im Bereich von < 10 nm.

Der bound rubber content (BRC) wurde durch Extraktion mit Toluol über eine Zeit von 7 Tagen bestimmt. Danach ist der Gehalt an gebundenem Kautschuk bei dem Basisruß am geringsten und steigt mit zunehmender Anzahl funktioneller Gruppen an der Rußoberfläche an. Der BRC des graphitierten Rußes weicht systematisch davon ab. Dies kann jedoch dadurch erklärt werden, dass durch den Prozess der Graphitierung eine Ausheilung der Rußoberfläche bewirkt wird [106]. Durch die relativ glatte Oberfläche wird es den Polymerketten leichter ermöglicht, multiple Kontakte mit der Rußoberfläche aufzubauen und somit an vielen Stellen dispersive Wechselwirkungen bzw. van der Waals-Kräfte zu erzeugen, so dass ein größerer Anteil an Polymerketten an der graphitierten Rußoberfläche gebunden wird.

Die Ergebnisse der Zugprüfungen an den unvernetzten NR/Ruß-Kompositen deuten darauf hin, dass zwischen der Naturkautschukmatrix und der PX60-O₃ Rußoberfläche eine stärkere Wechselwirkung als bei den anderen Rußen existiert, die sich positiv auf die Verstärkung auswirkt.

Das anisotherme Relaxationsverhalten der unvernetzten NR/Ruß-Komposite wurde mit Hilfe der TSSR-Methode untersucht. Die dabei ermittelten Anfangsspannungen korrelieren sehr gut mit den Werten des BRC. In Bezug auf die Relaxationsspektren ergibt sich für die mit PX60g und PX60 gefüllten Komposite ein ähnlicher Verlauf wie für das Spektrum des ungefüllten Naturkautschuks. Insbesondere sind in den beiden Spektren Peaks zu erkennen, die mit den Positionen des γ_1 - und des γ_2 -Peaks des ungefüllten Naturkautschuks übereinstimmen. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Spontankristallisation (γ_2) und die Bildung des natürlichen Netzwerkes (γ_1) durch den Basisruß (PX60) und den graphitierten Ruß (PX60g) nur wenig beeinflusst wird. Im Fall der modifizierten Ruße (PX60-NO₂ und PX60-O₃) stellt sich die Situation anders dar. In den Relaxationsspektren der mit diesen Rußen gefüllten Komposite ist jeweils ein stark ausgeprägter Peak bei ca. 40 °C erkennbar. Dieser Peak weist in Bezug auf die Form (z.B. Halbwertsbreite und Höhe) eine starke Ähnlichkeit mit dem γ_1 -Peak des Rohkautschuks auf, unterscheidet sich jedoch in Bezug auf die Temperaturlage deutlich davon. Es ist deshalb anzunehmen, dass hier ein anderer Relaxationsmechanismus gegeben ist und aus diesem Grund wird dieser Peak durch das Symbol δ gekennzeichnet.

Um die einzelnen Relaxationsprozesse besser separieren zu können, wurde eine Peakentfaltung der Relaxationsspektren durchgeführt, so dass die Parameter, wie z.B. Temperaturlage und Peakfläche, den verschiedenen Relaxationsprozessen zugeordnet werden können. Dabei fällt auf, dass auch in den Kompositen der γ_2 -Peak zu erkennen ist, so dass anzunehmen ist, dass auch in Gegenwart von Füllstoffen eine Spontankristallisation des Naturkautschuks stattfindet. Es gibt außerdem Hinweise darauf, dass die Spontankristallisation von NR durch die modifizierten Ruße begünstigt wird. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die Peakfläche des δ -Peaks mit der Anzahl der an der Rußoberfläche vorhandenen sauren funktionellen Gruppen korreliert. Es ist deshalb anzunehmen, dass der δ -Peak als Indikator für Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und den polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche zu betrachten ist. Da die Polymerhauptkette des Naturkautschuks unpolar und somit nicht mit polaren Gruppen verträglich ist, ist außerdem davon auszugehen, dass der δ -Peak die Wechselwirkungen zwischen den polaren Endgruppen des NR und den polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche widerspiegelt.

Um den Einfluss der Modifizierung der Rußoberfläche auf die Vulkanisationsverhalten zu charakterisieren, wurden NR-Vulkanisate mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten, d.h. 25phr, 50phr und 75 phr, untersucht. Es ist festzustellen, dass die Modifizierung der Rußoberfläche zu einer Abnahme der Vulkanisationsgeschwindigkeit führt. Dieses Phänomen kann durch die Acidität der Ruße erklärt werden, da bekanntlich saure Mischungsbestandteile eine verzögernde Wirkung auf die Vulkanisation ausüben [109].

Um ein besseres Verständnis des Vulkanisationsverhaltens zu erzielen, wurde eine differentielle Auswertung der Vulkanisationskurve durchgeführt. Die differenzierte Vulkameterkurve des ungefüllten Vulkanisats weist einen Einzelpeak auf, was darauf hindeutet, dass nur ein Reaktionsmechanismus zum Aufbau des Polymernetzwerks führt. Während sich das mit graphitiertem Ruß gefüllte Komposit ähnlich wie die ungefüllte Probe verhält, sind bei den anderen Kompositen deutliche Veränderungen im Vulkanisationsverhalten erkennbar. Neben einer Peakverschiebung und -verbreiterung sind ein bzw. zwei weitere Peaks erkennbar, die auf einen signifikanten Einfluss der Ruße auf das Vulkanisationsverhalten hinweisen. Besonders interessant ist dabei, dass bei den modifizierten Rußen ein zusätzlicher Peak im Verlauf der differentiellen Vulkameterkurven in Erscheinung tritt, der möglicherweise durch eine chemische Reaktion zwischen der Polymermatrix und den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche verursacht wird und somit eine chemische Kopplungsreaktion widerspiegelt.

Um den Einfluss des Füllstoffnetzwerks und somit der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen vernachlässigen zu können, wurden zunächst nur die Eigenschaften von NR/Ruß-Vulkanisaten mit niedrigem Füllstoffgehalt (25 phr) untersucht. Die im Zugversuch ermittelten Spannungs-Dehnungskurven zeigen bei hohen Dehnungen (> 200%) deutliche Unterschiede zwischen den untersuchten Proben. Dabei ergibt sich für die Zugfestigkeit folgende Rangfolge: PX60-O₃ > PX60-NO₂ > PX60. Es anzunehmen, dass durch die an der Rußoberfläche vorhandenen funktionellen Gruppen einen positiven Beitrag auf die Verstärkungswirkung haben, d.h. zu stärkeren Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen führen.

Im Vergleich zu den unvernetzten Kompositen zeigen die vernetzten Komposite (Vulkanisate) ein stark ausgeprägtes thermoelastisches Verhalten. Aus dem Spannungsanstieg im Temperaturbereich von 23 °C bis 40°C wurde auf der Grundlage eines neu entwickelten Modells die Vernetzungsdichte berechnet. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Vernetzungsdichte der mit den modifizierten Rußen gefüllten Proben im Vergleich zum Basisruß höher ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Vernetzungsdichte der rußgefüllten Proben mit dem Gehalt an sauren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche korreliert. Dieses Ergebnis ist ein Hinweis darauf, dass es zu Kopplungsreaktionen zwischen der Polymermatrix und den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche kommt. Im weiteren Verlauf der Spannungs-Temperaturkurven ist zwischen 40 °C und 100 °C sowohl bei dem ungefüllten, als auch bei den rußgefüllten Vulkanisaten, eine Spannungsabnahme festzustellen, die in den zugehörigen Relaxationsspektren zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Peaks führen. Durch eine Peakentfaltung konnten verschiedene Relaxationsmechanismen identifiziert und in Bezug auf ihre Ursachen diskutiert werden. Während bei der ungefüllten Probe nur der Abbau des natürlichen Netzwerks zu einem signifikanten Peak in diesem Temperaturbereich führt, sind bei den rußgefüllten Proben zusätzliche Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Anders als bei den unvernetzten rußgefüllten Kompositen ist jedoch der δ -Peak nicht mehr zu beobachten, so dass anzunehmen ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Polymerendgruppen und den polaren funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche nicht mehr wirksam sind oder durch stärkere (kovalente) Bindungen abgeschirmt werden. Eine Ursache dafür können chemische Bindungen zwischen der Polymermatrix und den funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche sein, die bei der Vulkanisation der Komposite gebildet werden. Zur Deutung dieser Ergebnisse wurde ein Strukturmodell für die mit den modifizierten Rußen gefüllten NR-Vulkanisate entwickelt.

Die Überlagerung von Effekten, die durch das natürliche Netzwerk des Naturkautschuks sowie durch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen hergerufen werden, erschwerte die Interpretation der Ergebnisse. Aus diesem Grund wurde eine Methode entwickelt, diese beiden Einflüsse voneinander zu separieren. Es konnte gezeigt werden, dass das natürliche Netzwerk des Naturkautschuks durch eine milde thermische Vorbehandlung abgebaut werden kann und somit eine genauere Betrachtung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen möglich ist. Bei den rußgefüllten Vulkanisaten ist nach der thermischen Vorbehandlung eine deutliche Reduzierung der Spannung und Intensität der Relaxationspeaks im Bereich 40 °C bis 100 °C zu beobachten. Es wird deshalb angenommen, dass diese noch vorhandenen Peaks allein auf die Ablösung der physikalisch adsorbierten Polymerketten zurückgeführt werden kann. Auf der Grundlage eines neu entwickelten Modells wurde die Dicke der abgelösten (physikalisch adsorbierten) Polymerschicht berechnet und im Zusammenhang mit dem Gehalt an funktionellen Gruppen an der Rußoberfläche diskutiert. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Anteil an funktionellen Gruppen, die Dicke der in diesem Temperaturbereich abgelösten Polymerschicht abnimmt. Dies kann als weiterer Hinweis darauf betrachtet werden, dass es zu chemischen Bindungen zwischen den Rußpartikeln und der Polymermatrix kommt und dieser Effekt besonders stark bei dem mit Ozon modifiziertem Ruß (PX60-O₃) ausgeprägt ist. Dieser Effekt ist in der Wirkung vergleichbar mit der Kopplungsreaktion zwischen der Silicaoberfläche und der Polymermatrix beim System S-SBR/Silica/Silan und könnte neue Möglichkeiten bieten, die technologischen Eigenschaften von NR-Vulkanisaten zu optimieren.

Bei praxisrelevanten Vulkanisaten, wie z.B. Reifenlaufflächen, ist der Füllstoffanteil im Allgemeinen höher als bei dem bisher untersuchten Modellsystem. Um die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse in Bezug auf ihre Bedeutung für die Praxis zu überprüfen, wurden im letzten Teil der Arbeit zusätzlich NR/Ruß-Vulkanisate mit einem praxisnahen Füllstoffgehalt von 50 phr in Bezug auf technologisch wichtige Eigenschaften untersucht und bewertet. Im Gegensatz zu dem Modellsystem ist bei den Vulkanisaten mit hohem Füllstoffgehalt davon auszugehen, dass sich ein Füllstoffnetzwerk bildet und somit Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen einen zusätzlichen Beitrag zur Verstärkungswirkung leisten. Es wurde festgestellt, dass sich die Modifizierung des Rußes mit NO₂ und O₃ nur geringfügig auf die Härte und das Spannungs-Dehnungsverhalten auswirkt. Es kann ebenfalls festgestellt werden, dass der Glasübergang der Polymermatrix nicht durch die Modifizierung des Rußes beeinflusst wird. Interessanterweise kommt es jedoch oberhalb von T_g zu deutlichen Unterschieden im Temperaturverlauf des Verlustfaktors. Von großem technologischem Interesse sind dabei die

Werte des Verlustfaktors im Bereich von 0 °C bis 60 °C. Es ist allgemein bekannt, dass der Verlustfaktor bei 60 °C mit dem Rollwiderstand von Reifenlaufflächen korreliert und der Verlustfaktor bei 0 °C eine Widerspiegelung der Nassrutschfestigkeit ist. Die Modifizierung der Rußoberfläche mit O₃ führt danach zu einer Reduzierung des Verlustfaktors bei 60 °C um ca. 10 % und einer Reduzierung des Verlustfaktors bei 0 °C um ca. 20 %. d.h., es ist von einer Reduzierung des Rollwiderstands, aber gleichzeitig von einer Verschlechterung des Nassrutschverhaltens auszugehen. Bei der Modifizierung der Rußoberfläche mit NO₂ ist die Reduzierung des Verlustfaktors bei 60 °C geringer als bei dem mit O₃ modifizierten Ruß (ca. 5 %), dafür ist allerdings der Verlustfaktor bei 0 °C annähernd mit dem Basisruß vergleichbar. Es ist deshalb anzunehmen, dass mit diesem Ruß der Rollwiderstand reduziert werden kann, ohne die Nassrutscheigenschaften signifikant zu verschlechtern.

8 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

ADS	Air Dried Sheet
AFM	Rasterkraftmikroskopie
BRC	Bound Rubber content
C	Kohlenstoff
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
CV	conventional vulcanisation
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DPNR	Deproteinierter Naturkautschuk
ENR	Epoxidierter Naturkautschuk
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
EV	Efficient vulcanisation
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H	Wasserstoff
H ₂ O	Wassermolekül
HCl	Wasserstoffchlorid
HNO ₃	Salpetersäure
IR	Isopren-Kautschuk
LNR	Flüssiger Naturkautschuk
LKW	Lastkraftwagen
MBTS	Di(benzothiazol-2-yl) disulfide
N ₂	Stickstoff
NaOH	Natriumhydroxid
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbonat
NH ₃	Ammoniak
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie

NO ₂	Stickstoffdioxid
NR	Naturkautschuk
O ₃	Ozon
OAN	Ölabsorptionszahl
phr	Parts per hundred rubber
PKW	Personenkraftwagen
RSS	Ribbed Smoked Sheet
S	Schwefel
SR	Synthetische Kautschuke
SEV	Semi-efficient vulcanisation
SIR	Standard Indonesian Rubber
SMR	Standard Malaysian Rubber
SSBR	Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk
STR	Standard Thai Rubber
STSA	Statistical thickness surface area
SVR	Standard Vietnam Rubber
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TSR	Technisch spezifizierter Kautschuk
TSSR	Temperature scanning stress relaxation
WAXD	Wide-angle X-ray diffraction
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
ZnO	Zinkoxid

Formelzeichen

A_B	Gesamtfläche des Bildes
A_F	Flächenanteil der sichtbaren Füllstoffagglomerate
D_K	Dispersionskoeffizient
E_F	Young-Modul gefüllter Systeme
E_o	Young-Modul des ungefüllten Systems
E_∞	Gleichgewichtsmodul

E_R	Relaxationsmodul
$E_{non-iso}$	Anisothermer Relaxationsmodul
$E(T)$	Zeitabhängiger Relaxationsmodul
f	Medaliafaktor
F	Effektivitätsfaktor
\tilde{H}	Relaxationsspektrum
$H(T)$	Temperaturabhängiges Relaxationsspektrum
L_0	Länge der im unbelasteten Zustand Probe
L	Länge der uniaxial gedehnten Probe
m_f	Masseanteil des Füllstoffs
m_r	Masseanteil des Kautschuks
M	Molmasse oder Masse
M_g	Masse der Probe
M_t	Extrahierte Trockenmasse
P	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante
t	Zeit
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
$\tan \delta$	Verlustfaktor
V	Volumen
V_f	Freies Volumen
α	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
β	Heizrate
σ	Spannung
σ_0	Spannung bei $t = 0$
$\sigma(t)$	Zeitabhängige Spannung
$\sigma(T)$	Temperaturabhängige Spannung
η	Viskosität

η_0	Nullviskosität
ε	Dehnung
λ	Dehnverhältnis
τ	Relaxationszeitkonstante
ν	Vernetzungsdichte
δ	Theoretische Dicke der physikalisch adsorbierten Polymerschicht
κ_0	Temperaturkoeffizient
ρ	Dichte
ρ_F	Dichte des Füllstoffs
ϕ_F	Füllstoffvolumenbruch
$\phi'_{F,eff}$	Effektiver scheinbare Füllstoffvolumenbruch
X_{eff}	Effektiver Verstärkungsfaktor

9 Literatur

- [1] Jones, W. C. updated by Melsom, J.A. (Ed.), Keeping the Rubber Industry in the Black, 24th ed., ASTM COMMITTEE D24, 1998.
- [2] R.H. Schuster, Verstärkung von Elastomeren durch Ruß: Teil 1: Morphologie und Charakterisierung von Rußen Wechselwirkung zwischen Ruß und Kautschuk Mechanisches Verhalten gefüllter Vulkanisate, Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie E.V. (W.d.K.), 1989.
- [3] Ceresana, Marktstudie Carbon Black, available at http://www.ceresana.com/upload/Marktstudien/brochueren/Ceresana-Broschuere_Marktstudie_Carbon-Black_2_Aufl.pdf (accessed on December 8, 2015).
- [4] D. Riffel, N. Hornick, Degussa-Hüls-Pigmentruße für Druckfarben, Degussa-Hüls AG, Füllstoffsysteme und Pigmente, Anwendungstechnik (2000).
- [5] L.T. Zhuravlev, The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 173 (1-3) (2000) 1–38.
- [6] U. Goerl, A. Hunsche, A. Mueller, Investigations into the Silica/Silane Reaction System, Rubber Chemistry and Technology 70 (4) (1997) 608–623.
- [7] P. Zhang, M. Morris, D. Doshi, Materials Development for Lowering Rolling Resistance of Tires, Rubber Chemistry and Technology 89 (1) (2016) 79–116.
- [8] Amt für Veröffentlichungen, Verordnung Nr. 1222/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 25. November 2009 über die Kennzeichnung von Reifen in Bezug auf die Kraftstoffeffizienz und andere wesentliche Parameter, Amtsblatt der Europäischen Union (2009) L 342/46-58.
- [9] N. N., Magisches Dreieck der Reifeneigenschaften. Evonik Industries, available at <http://www.rubber-silanes.com/product/rubber-silanes/de/effekte/magisches-dreieck/Pages/default.aspx> (accessed on December 8, 2015).
- [10] J. Ramier, C. Gauthier, L. Chazeau, L. Stelandre, L. Guy, Payne Effect in Silica-Filled Styrene–Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 45 (3) (2007) 286–298.
- [11] N. Vennemann, M. Wu, M. Heinz, Thermoelastic Properties and Relaxation Behavior of S-SBR/Silica Vulcanizates, Rubber World (2012) 18–23.
- [12] N. Vennemann, M. Wu, M. Heinz, Experimentelle Untersuchungen und Entwicklung eines Modells der thermoelastischen Eigenschaften rußgefüllter SBR–Vulkanisate, Kautsch. Gummi.Kunstst. (64) (2011) 40–46.

- [13] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk-Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, 2nd ed., Hanser, München, 2006.
- [14] J. Bonner, A.W. Galston, The Physiology and Biochemistry of Rubber Formation in Plants, *The Botanical Review* 13 (10) (1947) 543–596.
- [15] Y. Tanaka, Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve the Mystery of Natural Rubber Based on Structural Study, *Rubber Chemistry and Technology* 74 (3) (2001) 355–375.
- [16] P.W. Allen, G.M. Bristow, The Gel Phase in Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 7 (1963) 603–615.
- [17] Y. Tanaka, L. Tarachiwin, Recent Advances in Structural Characterization of Natural Rubber, *Rubber Chemistry and Technology* 82 (2009) 283–314.
- [18] J. Yunyongwattanakorn, J.T. Sakdapipanich, S. Kawahara, Y. Tanaka, Effect of Gel on Crystallization Behavior of Natural Rubber After Accelerated Storage Hardening Test, *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (1) (2007) 455–461.
- [19] J. Sansatsadeekul, J. Sakdapipanich, P. Rojruthai, Characterization of Associated Proteins and Phospholipids in Natural Rubber Latex, *Journal of Bioscience and Bioengineering* 111 (6) (2011) 628–634.
- [20] K. Nawamawat, J.T. Sakdapipanich, C.C. Ho, Y. Ma, J. Song, Surface Nanostructure of *Hevea Brasiliensis* Natural Rubber Latex Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390 (1-3) (2011) 157–166.
- [21] H. Hasma, A.b. Othmen, Role of Some Non-Rubber Constituents on Thermal Oxidative Ageing of Natural Rubber, *Journal of Natural Rubber Research* 5 (1) (1990) 1–8.
- [22] S. Kawahara, T. Kakubo, J. Sakdapipanich, Y. Isono, Y. Tanaka, Characterization of fatty acids linked to natural rubber—role of linked fatty acids on crystallization of the rubber, *Polymer* 41 (20) (2000) 7483–7488.
- [23] D.R. Burfield, L.C. Chew, S.N. Gan, Distribution of Abnormal Groups in Natural Rubber, *Polymer* 17 (8) (1976) 713–716.
- [24] A.H. Eng, Y. Tanaka, J. Tangpakdee, S. Kawahara, Distribution and Origin of Abnormal Groups in Natural Rubber, *Journal of Natural Rubber Research* 12 (1) (1997) 11–20.
- [25] D.R. Burfield, S.N. Gan, Determination of Epoxy Groups in Natural Rubber by Degradation Methods, *Polymer* 18 (6) (1977) 607–611.
- [26] D.R. Burfield, S.N. Gan, Nonoxidative Crosslinking Reactions in Natural Rubber. II. Radiotracer Study of the Reactions of Amino Acids in Rubber Latex, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 15 (11) (1977) 2721–2730.

- [27] S.-N. Gan, Storage Hardening of Natural Rubber, *Journal of Macromolecular Science, Part A* 33 (12) (1996) 1939–1948.
- [28] D.R. Burfield, Storage Hardening of Natural Rubber: An Examination of Current Mechanistic Proposals, *Journal of Natural Rubber Research* 3 (1) (1986) 202–208.
- [29] A. Stevenson, The Influence of Low-Temperature Crystallization on the Tensile Elastic Modulus of Natural Rubber, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 21 (1983) 553–572.
- [30] S. Kawahara, Y. Inomata, Y. Tanaka, N. Ohya, Solution-Grow Crystal of cis-1,4 Polyisoprene, *Polymer* (38) (1997) 4113–4116.
- [31] L.A. Wood, N. Bekkedahl, Crystallization of Unvulcanized Rubber at Different Temperatures, *J. Appl. Phys.* 17 (5) (1946) 362.
- [32] A.N. GENT, Crystallization in Natural Rubber. IV. Temperature Dependence, *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (1955) 321–334.
- [33] A. Immirzi, C. Tedesco, G. Monaco, A.E. Tonelli, Crystal Structure and Melting Entropy of Natural Rubber, *Macromolecules* 38 (4) (2005) 1223–1231.
- [34] S. Toki, T. Fujimaki, M. Okuyama, Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber as Detected Real-Time by Wide-Angle X-Ray Diffraction Technique, *Polymer* 41 (14) (2000) 5423–5429.
- [35] S. Poompradub, M. Tosaka, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, B.S. Hsiao, Mechanism of Strain-Induced Crystallization in Filled and Unfilled Natural Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Phys.* 97 (10) (2005) 103529.
- [36] S. Amnuayporn Sri, J. Sakdapipanich, S. Toki, B.S. Hsiao, N. Ichikawa, Y. Tanaka, Strain-Induced Crystallization of Natural Rubber: Effect of Proteins and Phospholipids, *Rubber Chemistry and Technology* (81) (2008) 753–766.
- [37] S. Amnuayporn Sri, A. Nimpai boon, J. Sakdapipanich, Role of Phospholipids and Proteins on Gel Formation and Physical Properties of NR during Accelerated Storage, *Kautsch.Gummi.Kunstst.* (2009) 89–92.
- [38] N.J. Morrison, M. Porter, Temperature Effects on the Stability of Intermediates and Cross-links in Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology* (57) (1984) 63–85.
- [39] F.W. Barlow, *Rubber Compounding: Principles, Materials, and Techniques*, 2nd ed., Dekker, New York, 1993.
- [40] C. Merschhemke, Degussa AG-Werk Kalscheuren, Degussa AG (1997) 1–12.
- [41] N. N., Firmenschrift der Degussa AG: Was ist Carbon Black? (2003).

- [42] J. Kuhn, Industrieruße-Nanostruktur nach Maß, *Physik in unserer Zeit* 23 (2) (1992) 84–89.
- [43] ASTM D6556-10, Test Method for Carbon Black--Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption, D24 Committee, West Conshohocken, PA, 2012.
- [44] ASTM D3765-04, Test Method for Carbon Black--CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) Surface Area, D24 Committee, West Conshohocken, PA, 2004.
- [45] ASTM D3493-14, Test Method for Carbon Black--Oil Absorption Number of Compressed Sample (COAN), D24 Committee, West Conshohocken, PA, 2014.
- [46] ASTM D2414-14, Test Method for Carbon Black--Oil Absorption Number (OAN), D24 Committee, West Conshohocken, PA, 2014.
- [47] ASTM D7854-15, Test Method for Carbon Black-Void Volume at Mean Pressure, D24 Committee, West Conshohocken, PA, 2015.
- [48] M.L. Liu, Coating Technology of Nuclear Fuel Kernels: A Multiscale View, in: M. Aliofkhazraei (Ed.), *Modern Surface Engineering Treatments*, InTech, 2013.
- [49] E. Koberstein, E. Lakatos, M. Voll, Zur Charakterisierung der Oberflächen von Rußen und hochdispersen Kieselsäuren, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 10 (75) (1971) 1104–1114.
- [50] W. Niedermeier, H. Raab, J. Stierstorfer, S. Kreitmeier, D. Göritz, The Microstructure of Carbon Black Investigated by Atomic Force Microscopy, *Kautsch.Gummi.Kunstst.* 47 (11) (1994) 799–805.
- [51] J. Bischoe, B. Wagner, An X-Ray Study of Carbon Black, *J. Appl. Phys.* 13 (6) (1942) 364.
- [52] H.P. Boehm, Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons, *Carbon* 5 (32) (1994) 759–769.
- [53] C.R. Houska, B.E. Warren, X-Ray Study of the Graphitization of Carbon Black, *J. Appl. Phys.* 25 (12) (1954) 1503–1509.
- [54] N. N., *Schriftenreihe Pigmente Nr. 14: Eigenschaften von Pigmentrußen und Methoden zu ihrer Charakterisierung*, Degussa AG (14) (1999).
- [55] J.-B. Donnet (Ed.), *Carbon black: Science and technology*, 2nd ed., Dekker, New York, 1993.
- [56] G. Kühner, M. Voll, *Manufacture of Carbon Black*, in: J.-B. Donnet (Ed.), *Carbon black: Science and technology*, 2nd ed., Dekker, New York, 1993, pp. 1–65.
- [57] M. Voll, E. Richard (DEGUSSA (DE)) 0167014 A2, 1986.
- [58] A.E. Daniell, W.R. Peterson US3279935 A, 1963.

- [59] H.P. Boehm, Surface Oxides on Carbon and their Analysis: A Critical Assessment, Carbon 162 (40) (2002) 145–149.
- [60] C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, J.P. Joly, B. Bautista-Toledo, F. Carrasco-Marin, Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments, Langmuir (11) (1995) 4386–4392.
- [61] K. Kamegawa, K. Nishikubo, M. Kodama, Y. Adachi, Oxidative Degradation of Carbon Blacks with Nitric Acid II. Formation of Water-Soluble Polynuclear aromatic compounds, Carbon (40) (2002) 1447–1455.
- [62] L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2008.
- [63] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani, Tomita. A., The Change of TPD Pattern of O₂-Gasified Carbon Upon Air Exposure, Carbon (32) (1994) 539–540.
- [64] B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann, G.A. Somorjai, TPD and XPS Studies of O₂, CO₂, and H₂O Adsorption on Clean Polycrystalline Graphite, Carbon (26) (1988) 507–514.
- [65] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffmann, Surface-Oxidized Carbon Fibers: I. Surface Structure and Chemistry, Carbon (34) (1996) 983–998.
- [66] P. Burg, D. Cagniant, Characterization of Carbon Surface Chemistry, in: L.R. Radovic (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, Fla., 2008, pp. 130–169.
- [67] H. Wiederhold, Modifizierung von Carbon Black mit Ozon: Struktur und Kinetik der Oberflächenintermediate. Dissertation, Darmstadt, 2007.
- [68] Q.-L. Zhuang, T. Kyotani, A. Tomita, DRIFT and TK/TPD Analyses of Surface Oxygen Complexes Formed during Carbon Gasification, Energy Fuels 8 (3) (1994) 714–718.
- [69] A. Einstein, Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen., Annalen der Physik (34) (1911) 591–592.
- [70] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen., Annalen der Physik (19) (1906) 289–306.
- [71] H.M. Smallwood, Limiting Law of the Reinforcement of Rubber, J. Appl. Phys. 15 (11) (1944) 758.
- [72] E. Guth, O. Gold, On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspensions., Physical Review (53) (1938) 322.
- [73] E. Guth, Theory of Filler Reinforcement, J. Appl. Phys. 16 (1) (1945) 20.

- [74] A.I. Medalia, Effective Degree of Immobilization of Rubber Occluded within Carbon Black Aggregates, *Rubber Chemistry and Technology* (45) (1973) 1171–1194.
- [75] A.I. Medalia, Filler Aggregates and Their Effect on Reinforcement., *Rubber Chemistry and Technology* (47) (1974) 411–433.
- [76] N. Vennemann, M. Heinz, Thermoelastisches Verhalten gefüllter Elastomere: Modellbetrachtungen und experimentelle Untersuchungen, *Kautsch.Gummi.Kunstst.* (61) (2008) 447–454.
- [77] R.L. Anthony, R.H. Caston, E. Guth, Equations of State for Natural and Synthetic Rubber-like Materials. I. Unaccelerated Natural Soft Rubber, *J. Phys. Chem.* 46 (8) (1942) 826–840.
- [78] A.V. Tobolsky, *Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren*. Bearbeitet und ergänzt von Martin Hoffmann, Berliner Union GmbH Stuttgart, 1967.
- [79] B. Stoll, W. Pechhold, S. Blasenbrey, Zur Deutung von dielektrischen Relaxationerscheinungen im Bündelmodell, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 250 (11/12) (1972) 1111–1130.
- [80] U. Eisele, *Introduction to polymer physics*, Springer, Berlin, 1990.
- [81] P.E. Rouse, A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers, *J. Chem. Phys.* 21 (7) (1953) 1272.
- [82] F. Bueche, Viscosity, Self-Diffusion, and Allied Effects in Solid Polymers, *J. Chem. Phys.* 20 (12) (1952) 1959.
- [83] G. Kraus, J.T. Gruver, Thermal Expansion, Free Volume, and Molecular Mobility in a Carbon Black-Filled Elastomer, *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* 8 (4) (1970) 571–581.
- [84] E. Cremer, T. Kraus, P. Stöver, Über die Adsorption von Wasser an Ruß-Oberflächen mit verschiedenen Sauerstoff-Gehalten, *Chemie Ingenieur Technik* (43) (1971) 614–616.
- [85] R.H. Schuster, Beziehung zwischen Verschnittmorphologie und physikalischen Eigenschaften von Elastomeren, *Gummi, Fasern, Kunststoffe* (49) (1996) 966–974.
- [86] M. Müller, Einflussgrößen der Verstärkung elastomerer Werkstoffe durch polymere und klassische Füllstoffe. Dissertation, Hannover, 2002.
- [87] S.-S. Choi, Effect of Bound Rubber on Characteristics of Highly Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds with Different Types of Carbon Black, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (3) (2004) 1001–1006.
- [88] S.-S. Choi, K.-J. Hwang, B.-T. Kim, Influence of Bound Polymer on Cure Characteristics of Natural Rubber Compounds Reinforced with Different Types of Carbon Blacks, *J. Appl. Polym. Sci.* 98 (5) (2005) 2282–2289.

- [89] T. Sajjayanukul, P. Saeoui, C. Sirisinha, Experimental Analysis of Viscoelastic Properties in Carbon Black-Filled Natural Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 97 (6) (2005) 2197–2203.
- [90] N. Vennemann, Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, in: A. El-Sonbati (Ed.), *Thermoplastic Elastomers*, InTech, 2012.
- [91] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford Univ. Press, New York, 1997.
- [92] A.K. Bhowmick, H. Stephens, *Handbook of Elastomers. Second Edition, Revised and Expanded*, Marcel. Dekker, Inc., New York, 2000.
- [93] A. El-Sonbati (Ed.), *Thermoplastic Elastomers*, InTech, 2012.
- [94] X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, Thermal Oxidation Kinetics of Unvulcanized Unstabilized Polyisoprene, *Rubber Chemistry and Technology* 80 (4) (2007) 621–641.
- [95] M.A. Ponce-Vélez, E. Campos-López, The Thermal Oxidation of Guayule and Hevea Rubbers by Dynamic Differential Scanning Calorimetry, *J. Appl. Polym. Sci.* 22 (9) (1978) 2485–2497.
- [96] E.N. Dalal, K.D. Taylor, P.J. Phillips, The Equilibrium Melting Temperature of cis-Polyisoprene, *Polymer* 24 (12) (1983) 1623–1630.
- [97] H.E. Kissinger, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Analytical Chemistry* 29 (11) (1957) 1702–1706.
- [98] P.H. Mott, C.M. Roland, Aging of Natural Rubber in Air and Seawater, *Rubber Chemistry and Technology* 74 (1) (2001) 79–88.
- [99] S. Amnuayporn Sri, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka, Green Strength of Natural Rubber: The Origin of the Stress-Strain Behavior of Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (4) (2009) 2127–2133.
- [100] A.R. Payne, Effect of Dispersion on the Dynamic Properties of Filler-Loaded Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci.* 9 (6) (1965) 2273–2284.
- [101] P.C. Vegvari, W.M. Hess, V.E. Chirico, Measurement of Carbon Black Dispersion in Rubber by Surface Analysis, *Rubber Chemistry and Technology* 51 (4) (1978) 817–839.
- [102] B. Meissner, Theory of Bound Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 18 (8) (1974) 2483–2491.
- [103] D. Gabriel, A. Karbach, D. Drechsler, J. Gutmann, K. Graf, S. Kheirandish, Bound Rubber Morphology and Loss Tangent Properties of Carbon-Black-Filled Rubber Compounds, *Colloid Polym Sci* 294 (3) (2016) 501–511.

- [104] V.M. Litvinov, R.A. Orza, M. Klüppel, M. van Duin, Magusin, P. C. M. M., Rubber–Filler Interactions and Network Structure in Relation to Stress–Strain Behavior of Vulcanized, Carbon Black Filled EPDM, *Macromolecules* 44 (12) (2011) 4887–4900.
- [105] Y. Fukahori, New Progress in the Theory and Model of Carbon Black Reinforcement of Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.* 95 (1) (2005) 60–67.
- [106] G.J. Schneider, A. Weigert, A. Bergmann, H. Raab, D. Göritz, Surface and Bulk Structure of Carbon Black Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Wide Angle Scattering, *Kautsch.Gummi.Kunstst.* (2005) 570–574.
- [107] J.L. Leblanc, A Molecular Explanation for the Origin of Bound Rubber in Carbon Black Filled Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (12) (1997) 2257–2268.
- [108] J.M. Chenal, L. Chazeau, Y. Bomal, C. Gauthier, New Insights into the Cold Crystallization of Filled Natural Rubber, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45 (8) (2007) 955–962.
- [109] W. Hoffmann, *Vulkanisation & Vulkanisationshilfsmittel*, Berliner Union GmbH Stuttgart, Leverkusen, 1965.
- [110] M. Keller, T. Saatkamp, N. Vennemann, Differentielle Auswertung von Vernetzungsisothermen: Eine neue Methode zur besseren Charakterisierung von komplizierten Vernetzungsreaktionen, dargestellt am Beispiel von CR-Compounds, *Kautsch.Gummi.Kunstst.* (47) (94) 117–123.
- [111] N. Vennemann, K. Bökamp, D. Bröker, Crosslink Density of Peroxide Cured TPV, *Macromol. Symp.* 245-246 (1) (2006) 641–650.
- [112] N. Vennemann, C. Schwarze, C. Kummerlöwe, Determination of Crosslink Density and Network Structure of NR Vulcanizates by Means of TSSR, *Advanced Materials Research* 844 (2014) 482–485.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik an der Hochschule Osnabrück und gleichzeitig als externe Doktorandin im Zentrum für Ingenieurwissenschaften an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radusch (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg) für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit und die vielfältige Unterstützung bei der Bearbeitung des Forschungsthemas. Außerdem möchte ich mich bei den Mitarbeitern seines Teams, insbesondere bei Herrn Dr. Hai-Hong Le, für hilfreiche Diskussionen und Anregungen bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Norbert Vennemann (Hochschule Osnabrück) möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich für die umfassende fachliche Betreuung und ständige Diskussionsbereitschaft während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Dr. Michael Heinz (Orion Engineered Carbons GmbH) danke ich sehr herzlich für die vielfältige fachliche Unterstützung und Geduld sowie für seine ständige Hilfsbereitschaft.

Außerdem gilt mein Dank Frau Prof. Dr. rer. nat. habil. Claudia Kummerlöwe (Hochschule Osnabrück) für viele Diskussionen und die hilfreiche Unterstützung bei chemischen Fragestellungen. Frau Prof. Dr. Carmen-Simona Asaftei (Hochschule Osnabrück) und Herrn Dr. Marius Ciobanu (Universität Osnabrück) danke ich für die Unterstützung und wertvolle Anregungen bei der Charakterisierung der Rußoberflächen.

Herrn Dip.-Ing.(FH) Dirk Bröker und Frau Dip.-Ing. (FH) Hannelore Schmidt danke ich für die vielfältige Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen Freunden und Kommilitonen bedanken, die mich während meines Studiums begleitet haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für die Liebe und die fortwährende Unterstützung die sie mir während meines gesamten Studiums gewährt haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Miao Wu, eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe, dass ich keine weiteren als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Osnabrück, den 28.09.2016

Miao Wu: Miao Wu 吳永

Lebenslauf

Persönliche Angaben:

Name	Miao Wu
Geschlecht	weiblich
Anschrift	Lerchenstraße 114, D-49088 Osnabrück
Mobiltelefon	+ 49 179 2482786
Geburtsdatum	13.03.1979
Geburtsort	Heilongjiang, China
Staatsangehörigkeit	Volksrepublik China

Philosophie:

"Wohin Du auch gehst, geh mit Deinem ganzen Herzen."
- Konfuzius

Berufliche Erfahrungen:

10.2010 - 02.2016

Wissenschaftliche Mitarbeiterin

Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik,
Hochschule Osnabrück, Deutschland

Im Projekt: „Einfluss unterschiedlich modifizierter Ruße auf
das Relaxationsverhalten der NR/Ruß-Vulkanisate“.

07.2008 - 10.2010

Wissenschaftliche Hilfskraft

Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik,
Hochschule Osnabrück, Deutschland

Im Projekt: „Experimentelle Untersuchungen und Entwick-
lung eines Modells der thermoelastischen Eigenschaften
rußgefüllter SBR - Vulkanisate“.

07.2007 - 06.2008

Studentische Hilfskraft

Fakultät Ingenieurwissenschaften und Informatik,
Hochschule Osnabrück, Deutschland

Im Projekt „Entwicklung eines pulverförmigen TPV auf Basis
von EPDM/HDPE für Hart/Weich-Verbunde mit UHMW-PE“.

Studium:

09.2012 - jetzt

Promotion

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Deutschland

Werkstoffwissenschaften/Vertiefung: Kunststofftechnik

Thema der Doktorarbeit: „Einfluss der Funktionalisierung von Rußen auf Vulkanisationsverhalten und Eigenschaften von rußgefülltem Naturkautschuk“.

06.2008 - 09.2010

Master of Science

Hochschule Osnabrück, Deutschland

Werkstoffwissenschaften/Vertiefung: Kunststofftechnik

Thema der Masterarbeit: "Thermoelastische Eigenschaften und Relaxationsverhalten von gefüllten Kautschuknetzwerken auf Basis von SBR/Silica".

03.2002 - 06.2008

Diplom (FH)

Hochschule Osnabrück, Deutschland

Werkstoffwissenschaften/Vertiefung: Kunststofftechnik

Thema der Diplomarbeit: "Herstellung und Charakterisierung von ultrahochviskosem TPV auf Basis EPDM/HDPE".

Sonstiges:

10.2009

DAAD-Preis für hervorragende Leistungen ausländischer Studierender an der Fachhochschule Osnabrück

11.2009

Best Paper Award der zwölften internationalen Konferenz für Thermoplastische Elastomere, TPE 2009, Frankfurt (Deutschland), organisiert von iSmithers Rapra (UK)

09.2014

Paper Award und Oral Report Award der IRC2014 (International Rubber Conference 2014), Peking (China), organisiert von RICIESC (Rubber Institute, Chemical Industry and Engineering Society of China)

Publikationsliste

Publikationen in internationalen Fachzeitschriften

- /15/ M. Wu, M. Heinz and N. Vennemann. "Investigation of Un-vulcanized Natural Rubber by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements." *Advanced Materials Research* Vols. 718-720 (2013) pp 117-123

- /14/ N. Vennemann, M. Wu, M. Heinz. "Thermoelastic properties and relaxation behavior of S-SBR/silica vulcanizates." *Rubber World* 246 (6), 2012, pp. 18-23

- /13/ M. Wu, N. Vennemann. „Investigation of the Thermoelastic Properties of Filled Rubber Networks". *Rubber Fibres Plastic for China*, 8 (2011) Vol. 3, pp. 18-28

- /12/ N. Vennemann, M. Wu und M. Heinz. „Experimentelle Untersuchungen und Entwicklung eines Modells der thermoelastischen Eigenschaften rußgefüllter SBR-Vulkanisate“. *Kautsch. Gummi Kunstst.* 64 (2011) Ausgabe 7-8, pp. 40-46

- /11/ M. Wu, E. Melcher and N. Vennemann. „Development of a powdery TPV based on EPDM/HDPE for hard/soft combinations with UHMW-PE", *TPE Magazine International* (2009) pp. 98-104

Beiträge zu internationalen Konferenzen

- /10/ M. Wu, S. Asaftei, M. Ciobanu, M. Heinz, C. Kummerlöwe, H.-J. Radosch and N. Vennemann. „Influence of Surface modified Carbon Black on the Polymer-Filler Interactions and Reinforcement of NR Vulcanizates“. *International Rubber Conference 2015*, June 29th - July 2nd 2015, Nuremberg (Germany)

- /9/ M. Wu, S. Asaftei, M. Ciobanu, M. Heinz, C. Kummerlöwe, H.-J. Radosch and N. Vennemann. „Influence of Surface Modification of Carbon Blacks on the Relaxation Behavior of Uncured Composites Based on Natural Rubber“. *International Rubber Conference 2014*, 16.-18. September, Peking (China)

- /8/ M. Wu, S. Asaftei, M. Ciobanu, M. Heinz, C. Kummerlöwe, H.-J. Radosch und N. Vennemann. „Einfluss unterschiedlich modifizierter Ruße auf das Relaxationsverhalten“.

ten unvernetzter Naturkautschuk/Ruß-Komposite“. 15. Problemseminar Symposium Polymermischungen 2014, 5. und 6. März 2014, Halle (Saale), (Germany)

- /7/ M. Wu, M. Heinz and N. Vennemann. „INVESTIGATION OF UN-VULCANIZED NATURAL RUBBER BY MEANS OF TEMPERATURE SCANNING STRESS RELAXATION MEASUREMENTS“. 29th International Conference of The Polymer Processing Society (PPS-29), 16.-19. July 2013, Nuremberg (Germany)

- /6/ M. Wu, M. Heinz and N.Vennemann. „Investigation of Un-vulcanized Natural Rubber by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements“. 3rd International Conference Advanced Measurements and Test (AMT 2013), 04.-15. March 2013, Xiamen (China)

- /5/ M. Wu, N. Vennemann, M. Heinz. „Thermoelastic Properties and Relaxation Behavior of SBR/Silica Vulcanizates.“ German Rubber Conference (DKT 2012), 02.-05. Juli 2012, Nuremberg (Germany)

- /4/ N. Vennemann, M. Heinz, M. Wu. „Experimentelle Untersuchungen und Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der thermoelastischen Eigenschaften rußgefüllter SBR-Vulkanisate“; 9th Fall Rubber Colloquium, 3. - 5. November 2010, Hanover (Germany)

- /3/ M. Wu, N. Vennemann. „Charakterisierung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen mit Hilfe von anisothermen Spannungsrelaxationsmessungen am Beispiel von SBR/Silica“; 9th Fall Rubber Colloquium, 3. - 5. November 2010, Hanover (Germany)

- /2/ N. Vennemann, H. Baur, J. Koonert, S. Lieber, M. Wu. „Advanced TPVs Based on EPDM/HDPE Designed For Hard/Soft Combinations with HDPE and UHMW-PE“, Twelfth International Conference on Thermoplastic Elastomers, TPE 2009, 11.-12. November, Frankfurt (Germany), Conference Proceedings, Paper 13

- /1/ Miao Wu, Norbert Vennemann. “Development of a powdery TPV based on EPDM/HDPE for Hard/Soft Combinations with UHMW-PE.” International Rubber Conference 2009, June 29th - July 2nd 2009, Nuremberg (Germany)