

Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.
vorgelegte Dissertation
von

Dipl.-Chem. Katharina Brandt

geboren am 5. August 1976 in Langenhagen

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue und konventionelle Füllstoffe für Elastomere bezüglich ihrer Verstärkungswirkung verglichen. Im Mittelpunkt standen dabei die Beurteilung von Cellulosefasern und Schichtsilikaten als alternative Füllstoffe, die mit konventionelle Methoden nur unzureichend zu dispergieren sind sowie die Entwicklung der dynamischen Co-Koagulation als neue Methode zur Dispersion von Fasern und Silikat-Plättchen in der Kautschukmatrix.

Alle untersuchten Füllstoffe gehören in die Klasse der Nanopartikel, mit denen bereits bei geringen Füllgraden eine hohe Verstärkung erreicht werden kann. Verglichen wurden zum einen isodimensionale Nanopartikel bzw. Agglomerate (Ruß und Kieselsäure), Nanofasern (Cellulose) sowie Nanoplättchen (Schichtsilikat). Als Kenngrößen für die Beurteilung der verstärkenden Wirkung in Abhängigkeit von der Füllstoffmorphologie wurden die spezifische Oberfläche, das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und im Fall der Fasern das Aspektverhältnis herangezogen.

Der Einfluss von Füllstoffmorphologie und Dispersion auf die Materialeigenschaften wurde über die Charakterisierung der viskoelastischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien, über die mechanischen Eigenschaften der Vulkanisate sowie über das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln im Quellversuch untersucht.

Im Allgemeinen steigt die verstärkende Wirkung bei vergleichbarer Polarität von Matrix und Füllstoff in der Reihe Kieselsäure, Cellulose, Schichtsilikat an, was sich auf die morphologischen Charakteristika der Füllstoffe und deren Herstellungsmethoden zurückführen lässt.

Die dynamische Co-Koagulation von Cellulosexanthogenat und NBR-Latex bietet neben der morphologischen Kontrolle der Fasern und der guten Dispersion den Vorteil, dass, durch die *in-situ*-Belegung der sich bildenden Cellulosefasern mit Kautschuk, ein Teil der Xanthogenatgruppen im Cellulosemolekül nicht vollständig zersetzt wird, der dann für die Vernetzung mit einem Schwefel/Beschleuniger-System als zusätzlicher Beschleuniger zur Verfügung steht.

Schlagnote: Co-Koagulation, Cellulose, Schichtsilikate, Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung, Füllstoffmorphologie

Abstract

The here presented PhD thesis deals with the comparison of new and conventional filler concerning elastomeric materials. The emphasis lies on the one hand with the evaluation of cellulose fibers and layered silicates as new filler types, which cannot be dispersed sufficiently by conventional mixing methods. On the other hand the emphasis lies on the development of a dynamical co-coagulation process to obtain a new method for improving morphological characteristics and dispersion of fibers and layered silicates within the rubbery matrix.

All fillers compared are so-called nano fillers, which exhibit a high reinforcing ability even at low filler volume fractions. The comparison was taken out between isodimensional particles and agglomerates (carbon black and silica), fibers (cellulose) and platelets (layered silicates). To evaluate the reinforcing abilities depending on the filler morphology, characteristic data like the specific surface, the ratio of volume to surface and in the case of fibers the aspect ratio were taken into account.

The influence of filler morphology and dispersion on the materials properties were investigated by the characterization of viscoelastic behaviour of non-crosslinked samples, the mechanical properties of the vulcanizates and their swelling behaviour in organic solvents.

With the comparable polarity of filler and matrix, the reinforcing effects are generally increasing in the order silica, cellulose, layered silicates. This can be related not only to the morphological characteristics but also to the production process for each polymer filler composite. In addition to the impact on fiber morphology the dynamical co-coagulation of cellulose xanthate with rubber latices has the advantage of maintaining small amounts of active xanthate groups on the cellulose fibers which can take part in the sulfur vulcanization reaction to form covalent bonds between the fiber and the matrix and therefore improve the reinforcing abilities.

keywords: co-coagulation, cellulose, layered silicates, polymer filler interaction, filler morphology

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
Abstract	v
Vorwort	vii
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung	5
3 Füllstoffe	9
3.1 Cellulose	10
3.1.1 Molekularer Aufbau	10
3.1.2 Kristallstruktur	12
3.1.3 Cellulosederivate	16
3.1.3.1 Celluloseester	18
3.1.3.2 Celluloseether	21
3.2 Kieselsäuren und Silikate	23
3.2.1 Kieselsäuren	23
3.2.1.1 Nasschemische Herstellungsverfahren	25
3.2.1.2 Thermische Herstellungsverfahren	25
3.2.2 Silikate	26
3.2.3 Struktur und Eigenschaften	27
3.3 Ruß	33
3.3.1 Struktur und Eigenschaften	35
4 Elastomere	37
4.1 Naturkautschuk	37
4.2 Synthetikautschuk	38
4.2.1 Emulsionspolymerisation	39
4.2.2 Poly(butadien-co-acrylnitril) (NBR)	41
4.3 Eigenschaften	42
4.4 Vernetzung	44
5 Nanokomposite	49
5.1 Nanopartikel	50
5.2 Polymere Nanokomposite	50
5.3 Herstellung polymerer Nanokomposite	51
6 Eigenschaften polymerer Nanocomposite	55

6.1	Hydrodynamische Verstärkung	55
6.2	Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten	56
6.3	Quellungsverhalten	58
6.4	Bound Rubber	60
6.5	Mechanische Eigenschaften	62
6.5.1	Periodische Deformation	62
6.5.1.1	Maxwell-Modell	63
6.5.1.2	Kelvin-Voigt-Modell	64
6.5.1.3	Relaxationsmodell	64
6.5.1.4	Temperaturabhängigkeit	65
6.5.2	Lineare Deformation	66
7	Darstellung der Nanocomposite	67
7.1	<i>In-situ</i> -Regenerierung der Cellulosenanofasern	68
7.2	Dispersion der Schichtsilikate	72
8	Charakterisierung der Füllstoffe	73
8.1	Cellulose	73
8.2	Schichtsilikate	82
8.3	Ruß und Kieselsäure	84
9	Vulkanisationsverhalten der Komposite	87
10	Charakterisierung der unvernetzten Komposite	91
10.1	Viskosität	91
10.2	Nicht-lineares viskoelastisches Verhalten	99
10.3	Relaxation des Fasernetzwerkes	102
10.4	Bound Rubber	104
11	Quellungseigenschaften der Vulkanisate	107
12	Mechanische Eigenschaften der Vulkanisate	111
12.1	Härte	111
12.2	Dynamisch-mechanische Eigenschaften	112
12.2.1	Anisotropie der dynamisch-mechanischen Eigenschaften	115
12.2.2	Relaxation des Fasernetzwerkes	118
12.3	Zug-Dehnungs-Eigenschaften	119
12.3.1	Anisotropie der Zug-Dehnungseigenschaften	127
13	Zusammenfassung	131
14	Verwendete Materialien	135

15 Experimentelle Durchführung	137
15.1 Herstellung NBR-Cellulose-Komposite	137
15.1.1 Synthese Cellulosexanthogenat	137
15.1.2 Dynamische Co-Koagulation	138
15.2 Herstellung NBR-Schichtsilikat-Komposite	139
15.2.1 Schichtsilikat-Latex-Dispersion	139
15.2.2 Dynamische Co-Koagulation	139
16 Verwendete Geräte und Methodenbeschreibung	141
16.1 Chemische Charakterisierung	141
16.1.1 Bestimmung des Feststoffgehaltes	141
16.1.2 Bestimmung des <i>Bound Rubber</i>	141
16.1.3 Elementaranalyse	141
16.1.4 Infrarot-Spektroskopie	142
16.1.5 Quellung	142
16.2 Viskoelastische Eigenschaften	142
16.2.1 Rubber Process Analyzer	142
16.3 Mischungsherstellung	142
16.3.1 Cellulosemischungen	142
16.3.2 Kieselsäure-, Schichtsilikat- und Rußmischungen	142
16.4 Bestimmung der Vulkanisationseigenschaften	143
16.5 Vulkanisation	143
16.6 Physikalische Eigenschaften	143
16.6.1 Härte	143
16.6.2 Dichte	143
16.6.3 Zug-Dehnungsverhalten	144
16.6.4 Dynamisch-Mechanische-Analyse	144
16.7 Thermische Eigenschaften	144
16.7.1 Differentielle Leistungskalorimetrie (DSC)	144
16.7.2 Thermogravimetrie (TGA)	144
16.8 Mikroskopie	145
16.8.1 Auflichtmikroskopie (DIAS)	145
16.8.2 Raster-Kraft-Mikroskop (AFM)	145
16.8.3 Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM)	145
16.9 Röntgendiffraktometrie	145
Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole	147
Literaturverzeichnis	151

1 Einleitung

Die Anforderungen an elastomere Werkstoffe hinsichtlich Lebensdauer, physikalischer Eigenschaften und chemischer Beständigkeit haben sich in den vergangenen Jahren stetig erhöht. Neben einer Erweiterung des technischen Anwendungsspektrums spielen zunehmend auch ökonomische und ökologische Aspekte eine bedeutende Rolle.

Nicht nur die steigenden Rohstoffpreise sondern auch die gestiegene Sensibilität der modernen Gesellschaft für ökologischen Aspekte in der Produktion, dem Gebrauch und der Entsorgung von Werkstoffen motiviert die Industrie ressourcensparende Produktionsmethoden voran zu treiben und umwelt- bzw. verbraucherfreundliche Produkte auf den Markt zu bringen.

Von Seiten der Politik ist in den letzten Jahren im Bereich Nachwachsende Rohstoffe¹ nicht nur die Grundlagenforschung, sondern auch die Etablierung neuer Materialien durch umfangreiche Forschungsprogramme unterstützt [1] worden. Diese Förderung umfasst neben der stofflichen Verwertung von Elastomeren und anderen Verbundwerkstoffen für die Industrie, auch die energetische Verwertung, wie z.B. die Herstellung von Biodiesel aus Rapsöl. Im Bereich der stofflichen Nutzung natürlicher Ressourcen sind vor allem die chemische und die pharmazeutische Industrie führend [2]. Zu beachten ist dabei insbesondere, dass beim Ersatz petrochemischer Produkte durch Produkte auf Basis nachwachsender Rohstoffe keine qualitativen Einbußen akzeptiert werden müssen. Betrachtet man die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe, vor dem Hintergrund, dass jährlich etwa 170 Mio. t Biomasse über die Photosynthese erzeugt werden [3], ist die Nutzung von den etwa 2,7 Mio. t [2], davon etwa 2,1 Mio. t direkt in der chemischen Industrie, nur ein sehr geringer und ausbaufähiger Anteil.

Für die technische Anwendung der elastomeren Werkstoffe sind die verstärkenden Eigenschaftsverbesserungen, die mit nanoskaligen Füllstoffen wie Ruße und Kieselsäuren erreicht werden können, unerlässlich. Unter dem Begriff Verstärkung elastomerer Werkstoffe versteht man im Allgemeinen die Verlängerung der Lebensdauer, die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Festigkeit, Abrieb- oder Rollwiderstand aber auch die Verbesserung der dynamischen Eigenschaften auf Grund der Wechselwirkung zwischen Polymermatrix und Füllstoff. [4]. Ohne den Zusatz von aktiven Füllstoffen wie Rußen oder Kieselsäuren wären die Eigenschaften von Elastomere wie beispielsweise SBR und BR für eine technische Anwendung ungenügend [5]. Der Weltjahresverbrauch betrug 2004 bei den Rußen etwa 4 Mio. t und bei

¹Der Begriff *Nachwachsende Rohstoffe* umfasst im Allgemeinen land- bzw. forstwirtschaftlich erzeugte Rohstoffe, sowohl pflanzlichen als auch tierischen Ursprungs, die nicht als Nahrungs- oder Futtermittel verwendet, sondern stofflich und energetisch genutzt werden [1].

1 Einleitung

den Kieselsäuren etwa 1 Mio. t [6]. Der Notwendigkeit des Einsatzes von Füllstoffen stehen der große Rohstoff- und Energiebedarf für ihre Herstellung über thermisch-oxidative Verfahren gegenüber.

Die technische Verwendung von nachwachsende Rohstoffen als Füllstoffe in Polymermatrices beschränkt sich zur Zeit noch auf die Herstellung von Verbundwerkstoffen aus Thermoplasten gefüllt mit Holzmehl oder Faservliesen [7, 8]. Diese *wood polymer composites (WPC)* werden beispielsweise als Fußbodenbelag für Terrassen eingesetzt, wo sie als witterungsbeständige Alternative zum Holz dienen. Für anspruchsvollere Anwendungen gewinnen die Faser-Polymer-Komposite im Bereich der Entwicklung leichter und vor allem anisotrop verstärkter Materialien immer mehr an Bedeutung [2]. Wie der Einsatz von synthetischen Glas-, Kohlenstoff- bzw. Kunststofffasern zeigt, ist durch Orientierung der Fasern eine signifikante Verstärkung in Belastungsrichtung von Polymerwerkstoffen erreichbar [8, 9]. Auch hier liegt der Schwerpunkt in der technischen Anwendung bei den Thermoplasten, wie beispielsweise die glasfaserverstärkten Kunststoffe (GFK) auf Basis von Epoxidharzen. Bei allen hier angeführten Beispielen handelt es sich um Kurz- oder Langfasern mit minimalen Längen im μm -Bereich. Dies führt zu einer geringen spezifischen Oberfläche der Fasern, was sich negativ auf die Interaktion der Fasern mit der Thermoplastmatrix auswirkt. Die einzigen Nanofasern, die in diesem Bereich Anwendung finden sind die *carbon nanotubes*. Im Bereich der Hochleistungswerkstoffe, wie den Elastomeren, findet man Fasern in der technischen Anwendung zur Zeit nur in Form von Gewebeeinlagen.

Der heutige Stand der Forschung im Bereich von cellulose- und schichtsilikathaltigen Kompositen macht deutlich, dass das grosse Interesse auf diesem Gebiet bisher rein akademischer Natur war. Forschungsarbeiten aus dem Bereich der Faser-Elastomer-Komposite zeigen, dass diese auf Grund ihrer mechanischen Eigenschaften [10–14] wie auch ihre hohe Permeationsdichtigkeit und niedrigem Quellvermögen [15, 16] ein hohes Entwicklungspotential für technische Anwendungen besitzen. Die in der Literatur dokumentierten Ergebnisse beziehen sich überwiegend auf Kurzfasern im Bereich von einigen μm bis hin zu einigen mm. Eigenschaftsbestimmend wirken sich dabei die Verteilung und Orientierung der Fasern, deren Größe und Aspektverhältnis wie auch die Verträglichkeit und Phasenbindung zwischen Faser und Kautschukmatrix aus [10, 17]. Obwohl die Forschungsergebnisse in die gewünschte Richtung weisen, sind die Kurzfasern-Elastomer-Komposite bisher nicht für eine technische Anwendung geeignet. Dies gilt nicht nur für Glas- oder Polymerfasern sondern auch für Naturfasern.

Im Bereich der Naturfasern spielen in der Forschung vor allem natürliche und regenerierte Cellulosefasern eine wichtige Rolle. Sie sind leicht, bei erhöhten Temperaturen

formstabil und mechanisch ähnlich belastbar wie Glasfasern [18]. Durch Regenerierung der Cellulosefasern über Spinnprozesse werden die mechanischen Eigenschaften noch weiter verbessert [18].

Schichtsilikate sind als Füllstoffe für Polymer-Komposite nicht nur aus technischer Sicht interessant, sondern auch aus ökonomischer, da sie in großer Menge und zu einem niedrigen Preis erhältlich sind [19]. Dies zeigt sich vor allem in der Vielzahl der in den letzten Jahren veröffentlichten Forschungsarbeiten. Die Einarbeitung erfolgt vor allem in der Schmelze [20]. Die Dispersion in Polymerlösungen [21] ist ebenfalls nur von rein akademischem Interesse, da die Entfernung grosser Lösungsmittelmengen im industriellen Maßstab technisch nicht rentabel ist. Im Bereich der Verarbeitung mit Kautschuken gibt es Ansätze Schichtsilikat-Kautschuk-Komposite durch Mischung von wässrigen Silikat-Suspensionen mit Kautschuklatizes zu gewinnen [22]. Die Probleme bei der Einarbeitung in die Elastomermatrix zeigen, dass mit dem heutigen Stand der Forschung die Schichtsilikate kein konkurrenzfähiger Ersatz für Ruße und Kieselsäuren sind.

Schichtsilikat-Komposite zeichnen sich dadurch aus, dass bereits bei kleinen Füllgraden Verbesserungen einiger Materialeigenschaften beobachtet werden können [23]. Hierzu zählt die sehr geringe Gaspermeabilität [22] und die verbesserte thermische und mechanische Belastbarkeit [24].

Durch die Herstellung von Elastomer-Nanokompositen auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Weg aufgezeigt werden, der die Möglichkeit bietet einen Teil der konventionellen Füllstoffe durch ressourcensparende Materialien effektiv zu ersetzen. Dazu zählen als bioverfügbare Rohstoffe wie z.B. Cellulose, Stärke und Chitosan auch Schichtsilikaten, die in ihrer natürlichen Form ohne weitere Modifizierung in Elastomer-Kompositen eingesetzt werden können.