

# Dielektrische Relaxationsspektroskopie und Dynamisch-Mechanische Analyse an Elastomer-Nanokompositen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
Doktorin der Naturwissenschaften  
Dr. rer. nat.  
genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Juliane Fritzsche

geboren am 02. Februar 1982 in Mühlhausen

2009

Schlagwörter: Elastomerkomposite, Nanomaterialien, Dielektrische Relaxationsspektroskopie, Dynamisch-Mechanische Analyse, Organoclay, Carbon-Nanotubes

Keywords: elastomers, nanomaterials, dielectric relaxation spectroscopy, dynamic-mechanical analysis, organoclay, carbon-nanotubes

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden konventionelle und nanoskalige Füllstoffe in Elastomermatrizes dispergiert und die Verstärkungsmechanismen mit den Methoden der Dielektrischen Relaxationsspektroskopie (DRS), der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) und der Kern-Resonanz-Spektroskopie (NMR) untersucht. In allen Systemen konnte keine Änderung der Glas temperatur mit der Inkorporation verstärkender Füllstoffe nachgewiesen werden. Eine effektive Verstärkung zeigte sich in einer Verbreiterung des Glasprozesses auf der Hochtemperatur- bzw. Niedrigfrequenzseite. Als wichtige Verstärkungsmechanismen wurden Veränderungen der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen und lokale Verglasung des Polymers an Füllstoff-Oberflächen erkannt. Mit der Erstellung von Masterkurven durch kombinierte Horizontal- und Vertikalverschiebung konnten beide Mechanismen separiert werden. Die Vertikalverschiebung zeigt eine Arrhenius-Aktivierung und steht mit der Aktivierung der Füllstoff-Füllstoff-Bindungen in Zusammenhang. Durch dielektrische Messungen an rußgefüllten Systemen konnte der Abstand dieser Bindungen mit ca. 3-6 nm bestimmt werden. Die Zunahme der Aktivierungsenergie mit der Rußkonzentration hängt mit einer Abnahme des Abstandes zusammen. In Relaxationszeitspektren lässt sich anhand der Steigung  $m$  der Mobilitätsgradient auf der Füllstoffoberfläche quantifizieren. Dieser nimmt mit der Füllstoffkonzentration, abnehmender Primärpartikelgröße und zunehmender spezifischer Oberfläche zu. Die Rußstruktur hat keinen signifikanten Einfluss. In Kieselsäure-Kompositen konnte durch dielektrische Messungen das Vorhandensein von Wasser auf der Kieselsäure-Oberfläche nachgewiesen werden. Trotzdem konnte auch für diese Systeme ein Mobilitätsgradient nachgewiesen werden. Möglicherweise ist der Parameter  $m$  eine wichtige Kenngröße für die Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung.

Das Verstärkungspotential von Organoclay und Carbon-Nanotubes wurde mittels DMA und DRS untersucht. Die Wechselwirkung des Clay mit dem Elastomer ist bei einer polaren Matrix deutlich intensiver. Es konnte jedoch auch bei höheren Clay-Konzentrationen kein Füllstoff-Netzwerk nachgewiesen werden. Für CNTs führte eine Vordispergierung in Ethanol zu einer besseren Dispersion. Das für rußgefüllte Systeme weiterentwickelte Konzept der Leitung konnte vollständig auf CNT-Komposite übertragen werden. Die erhaltenen Intertube-Abstände lagen mit minimal 3 nm ähnlich wie die der rußgefüllten Systeme, weiterhin wurde auch für die CNT-Systeme eine Abnahme des Intertube-Abstandes mit zunehmender CNT-Konzentration gefunden. Die hauptsächliche Anwendung von CNTs wird in Hybridsystemen gesehen, in welchen konventionelle Füllstoffe teilweise gegen CNTs ausgetauscht werden. Für kieselsäuregefüllte Naturkautschuk-Systeme wurde dieses Konzept im Rahmen der Arbeit erfolgreich angewandt.

## Abstract

In this work conventional and nanoscale filler have been dispersed in elastomer matrices. The reinforcement mechanisms have been investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS), Dynamic-Mechanical Analysis (DMA) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR). In all filled systems the glass transition temperature was not influenced by the incorporation of reinforcing fillers. Effective reinforcement was shown to be visible by a broadening of the glass process at higher temperatures or lower frequencies, respectively. Important reinforcing mechanisms are the change of filler-filler-bonds and reduced polymer dynamics on filler surfaces. With the creation of dynamic-mechanical master curves by combined horizontal and vertical shifting these both mechanisms can be separated. The vertical shifting is shown to be Arrhenius activated and connected to the activation of filler-filler bonds. By dielectric measurement on carbon black filled systems the gap distance between adjacent filler aggregates has been proven to be around 3 to 6 nm. The increase of the activation energy with carbon black concentration is connected to a decrease of the gap distance between these fillers. In relaxation time spectra the slope  $m$  at high relaxation times is a measure for the gradient of mobility of filler surfaces. The slope is decreasing with filler concentration, decreasing primary particle size and increasing specific surface. The aggregate structure does not seem to have important influence. In silica filled systems the occurrence of water on the silica-surface has been shown. The activation of the water is a measure for the interaction between the silica surface and coupling agents or polymer chains, respectively. Nevertheless, also for silica filled systems a gradient of mobility on filler surfaces has been shown. For the evaluation of the polymer filler interaction the slope parameter  $m$  seems to be an important factor.

The reinforcement potential of organoclay and carbon nanotubes has been investigated by DMA and DRS. The interaction of organoclay is more effective with a polar matrix, here an increase of the layer distance from 2.9 to 3.4 nm has been obtained. However, also in case of high filler loadings no clay network has been achieved. For CNTs a predispersion in ethanol did result in a better dispersion. The concept describing the conduction mechanism in a carbon black network could be transferred completely on CNT networks. The intertube distances have been obtained as 3 nm and therefore lay in a similar region like in carbon black filled systems. As well for CNT systems an decrease of the intertube distance with rising CNT loading has been achieved. The important application of CNTs probably will be in hybrid systems. Here conventional filler are partly exchanged by CNTs. For silica filled natural rubber these concept has been successfully developed and applied in this work.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Angewandte Methoden</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	5
2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	8
2.3	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	15
2.4	Kern-Resonanzspektroskopie . . . . .	21
2.5	Ladungstransport in Polymeren . . . . .	24
2.5.1	Das Perkolationsmodell . . . . .	25
2.5.2	Lücken- bzw. Tunnelprozesse . . . . .	30
<b>3</b>	<b>Elastomere und Elastomerkomposite</b>	<b>33</b>
3.1	Kautschuke . . . . .	33
3.1.1	Naturkautschuk . . . . .	34
3.1.2	Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) . . . . .	35
3.1.3	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) . . . . .	36
3.2	Vulkanisation . . . . .	37
3.3	Additive . . . . .	38
3.4	Verstärkung durch Füllstoffe . . . . .	39
3.4.1	Ruß . . . . .	41
3.4.2	Kieselsäure . . . . .	42
3.4.3	Verstärkungsmechanismen . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Ungefüllte Systeme</b>	<b>49</b>
4.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	49
4.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	54
4.3	Vergleichende Untersuchungen . . . . .	57
4.4	Kern-Resonanz-Spektroskopie . . . . .	61
<b>5</b>	<b>Rußgefüllte Systeme</b>	<b>65</b>
5.1	Variation der Rußkonzentration . . . . .	67

5.1.1	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	67
5.1.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	78
5.2	Variation des Rußtyps . . . . .	87
5.2.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	88
5.2.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	90
5.3	Zusammenfassung . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Kieselsäuregefüllte Systeme</b>	<b>97</b>
6.1	Charakteristik der eingesetzten Kieselsäuren . . . . .	98
6.2	Dielektrische Analyse der Kieselsäuren . . . . .	99
6.3	Variation der Kieselsäure-Konzentration . . . . .	105
6.3.1	Dielektrische Analyse kieselsäuregefüllter Komposite . . . . .	105
6.3.2	Dynamisch-Mechanische Analyse kieselsäuregefüllter Elastomerkomposite . . . . .	109
6.4	Variation des Kieselsäure-Typs . . . . .	113
6.4.1	Dielektrische Messungen . . . . .	113
6.4.2	Dynamisch-mechanische Messungen . . . . .	115
6.5	Zusammenfassung . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Organoclaygefüllte Systeme</b>	<b>119</b>
7.1	Charakterisierung des Organoclay . . . . .	122
7.2	Dielektrische Analyse von Organoclay . . . . .	125
7.3	Organoclay-Komposite . . . . .	126
7.3.1	Charakterisierung der Komposite . . . . .	127
7.3.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	130
7.3.3	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	134
7.3.4	Silanisierung von Organoclay-Systemen . . . . .	135
7.4	Zusammenfassung . . . . .	137
<b>8</b>	<b>Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme</b>	<b>139</b>
8.1	Naturkautschuk-Komposite . . . . .	141
8.1.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	142
8.1.2	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	145
8.1.3	Mechanische Eigenschaften . . . . .	146
8.1.4	Einfluss der Ethanol-Konzentration . . . . .	147
8.2	Hybridsysteme . . . . .	149
8.2.1	Charakterisierung der Hybrid-Komposite . . . . .	149
8.2.2	Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	150
8.2.3	Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	153
8.2.4	Mechanische und bruchmechanische Eigenschaften . . . . .	155

8.3 Zusammenfassung . . . . .	157
<b>9 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>159</b>
<b>10 Experimentelle Methoden und Materialien</b>	<b>163</b>
10.1 Probenherstellung . . . . .	163
10.1.1 Ungefüllte Systeme . . . . .	163
10.1.2 Rußgefüllte Systeme . . . . .	163
10.1.3 Kieselsäuregefüllte Systeme . . . . .	165
10.1.4 Organoclaygefüllte Systeme . . . . .	165
10.1.5 Carbon-Nanotube-gefüllte Systeme . . . . .	166
10.2 Vulkanisation . . . . .	169
10.3 Probencharakterisierung . . . . .	169
10.3.1 Physikalische Eigenschaften . . . . .	169
10.3.2 Dispersion . . . . .	169
10.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	169
10.3.4 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	170
10.3.5 Thermogravimetrie . . . . .	170
10.3.6 Röntgendiffraktometrie . . . . .	170
10.4 Dielektrische Relaxationsspektroskopie . . . . .	170
10.5 Dynamisch-Mechanische Analyse . . . . .	171
10.6 Kernresonanzspektroskopie . . . . .	171
10.7 Verwendete Materialien . . . . .	172
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>173</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Anwendungsbereiche von Elastomeren sind sehr vielfältig. Neben dem wohl bekanntesten Einsatzgebiet, dem Reifen, existieren zahlreiche weitere Produkte, wie beispielsweise Dichtungen, Schläuche, Leitungen, Förderbänder und Schuhe. Aufgrund der weitreichenden Anforderungen bezüglich thermischer und mechanischer Beständigkeit, chemischer Stabilität und angepasster mechanischer Eigenschaften ist die Optimierung der eingesetzten Elastomersysteme von großer Bedeutung. Die Basis zur Herstellung von Elastomeren ist der Kautschuk, welcher schon seit Jahrhunderten bekannt ist und als Naturkautschuk aus der Pflanze *Hevea brasiliensis* gewonnen wird. Erst nach der Entdeckung der Schwefelvernetzung durch Goodyear (1839)[1],[2] wurden die heute eingesetzten vernetzten Elastomere hergestellt. Durch diesen Prozess wurde der ursprüngliche viskos fließende Kautschuk in ein stabiles gummielastisches Material umgewandelt, woraus die Bezeichnung Elastomer für den vernetzten Kautschuk resultiert. Die steigende Bekanntheit der Systeme führte zu einem steigenden Bemühen die eingesetzten Elastomere zu verbessern und die Basis, den Kautschuk, auch synthetisch herzustellen. Die Entwicklung des ersten synthetischen Styrol-Butadien-Kautschuks (Buna) stellte dabei 1927 einen Meilenstein dar und resultierte seitdem in einer großen Anzahl verschiedener synthetischer Kautschuke mit maßgeschneiderten Eigenschaften, welche heute den Naturkautschuk in vielen Anwendungen verdrängt haben. Die Verbesserung von Elastomersystemen führte jedoch neben der Verbesserung des Kautschuks selbst auch zu einer Entwicklung von Zuschlagstoffen, welche es erlauben die gewünschten Eigenschaften noch zielgenauer und passender einzustellen. Der bedeutendste Anteil in diesem Zusammenhang kommt den Füllstoffen zu. Zunächst wurden, hauptsächlich zur Kostensenkung, inaktive Füllstoffe wie Kreide, Kaolin, Magnesiumcarbonat und Zinkoxid eingesetzt, um den Kautschuk zu strecken. [1] Bei Einsatz von Zinkoxid wurde jedoch bald festgestellt, dass sich die Eigenschaften des Materials deutlich verbesserten, spezi-



ell die Abriebeigenschaften, aber auch die Härte, die Reißdehnung und die dynamische Stabilität des eingesetzten Materials nahmen deutlich zu. Solche derart wirkenden sogenannten aktiven Füllstoffe wurden bald standardmäßig zur Verbesserung der Eigenschaften, der Verstärkung, eingesetzt und finden sich heute in nahezu jeder Anwendung. In den 20er Jahren, im Zug der rasanten Entwicklung der Automobilindustrie, wurde Ruß der bedeutendste verstärkende Füllstoff und verbesserte speziell die Eigenschaften der Reifenauflflächen. Der sogenannte "Schwarze Reifen" hatte 1925 seinen Durchbruch in den USA. [3] Weitere Verbesserungen gelangen durch die Kieselsäuretechnologie, welche ihren Durchbruch erst erreichte, als es gelang die maßgeschneiderten Kieselsäurepartikel auch in der Kautschukmatrix zu dispergieren. Speziell der Einsatz von Organosilanen führte zu einer verbesserten Dispersion und einer direkten chemischen Anbindung des Kautschuks an den Füllstoff. [4]-[6] Durch diese Maßnahmen konnte der Rollwiderstand und das Nassrutschverhalten von PKW-Reifen substanziell verbessert werden, was zur Entwicklung des "Green Tyre" führte. [1], [7] Die weitere Optimierung ist jedoch auch heute von enormer ökonomischer und ökologischer Bedeutung. Aktuell spielt beispielsweise die Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emission von Fahrzeugen eine große Rolle. Neben einer verlängerten Lebensdauer von Elastomerkomponenten bei höheren Temperaturen sind insbesondere auch Verbesserungen in der Medienbeständigkeit (Nutzung von Biokraftstoffen) und der Permeation notwendig, um die Belastung der Umwelt durch weitere klimarelevante Gase zu reduzieren. Weiterhin wird für viele Anwendungen eine ausreichend hohe Leitfähigkeit gefordert, um eine sicherheitsrelevante statische Aufladung zu vermeiden. Diese Anforderung kann heute durch den Zusatz von elektrisch leitfähigen Rußen erreicht werden, allerdings ist dafür die Ausprägung eines Füllstoff-Netzwerks erforderlich. Die dafür erforderliche Rußmenge führt jedoch zu einer Versprödung des Materials und erhöhter Energiedissipation. Damit stellen diese Werkstoffeigenschaften - elektrische Leitfähigkeit einerseits, geringe Energiedissipation und Lebensdauer andererseits - einen Entwicklungskonflikt dar, der bisher nicht ausreichend gelöst ist.

Bei der Lösung dieser aktuellen Probleme spielt vor allem die Nanotechnologie eine bedeutende Rolle, da nanoskalige Füllstoffe durch ihre geringe Partikelgröße eine hohe spezifische Oberfläche und dadurch ein hohes Verstärkungspotential aufweisen. Die mechanischen Eigenschaften werden hier schon bei Einsatz geringer Mengen um ein Vielfaches verbessert, was ursächlich mit einer Agglomeration (d. h. Ausbildung von Füllstoff-Füllstoff-Kontakten) der Füllstoffpartikel in der Kautschukmatrix und der Ausbildung eines energieelastischen Füllstoffnetzwerkes zusammenhängt. Aktuell sind in diesem Zusammenhang Schichtsilikate und Carbon-Nanotubes zu nennen, welche vom heutigen Stand der Forschung aus die attraktivsten Kandidaten für nanoskalige Füllstoffe darstellen. Deren optimierter Einsatz ist jedoch heutzutage noch

nicht möglich, da entscheidendes Know-How fehlt. Die bisher am Markt erhältlichen Nanokomposit-Füllstoffe auf Schichtsilikatbasis sind für die Einarbeitung in thermoplastische Werkstoffe wie Polyamid und Polypropylen entwickelt worden. Diese lassen sich in den entsprechenden Thermoplasten gut exfolieren, es erfolgt aber in der Regel keine chemische Ankopplung. Es ist in diesem Zusammenhang ungeklärt, wie eine zufriedenstellende Exfolierung und Anbindung in der Kautschukmatrix erfolgen kann. Der Einsatz von Carbon-Nanotubes in Elastomeren ist ebenfalls wenig erforscht [8]-[10]. Aktuell sind weder zufriedenstellende Technologien zur Einarbeitung in die Kautschukmatrix bekannt, noch kann das wirkliche Verstärkungspotential dieser Materialien in Elastomeren beurteilt werden. Durch das hohe Aspektverhältnis erhofft man sich jedoch die Ausbildung eines leitfähigen Füllstoff-Netzwerks schon mit geringen Einsatzmengen.

Die Gebrauchseigenschaften dynamisch-mechanisch beanspruchter Elastomerkomposite (z. B. Steifigkeit, Dämpfung, Verschleißfestigkeit) sind mit charakteristischen frequenz-, temperatur- und amplitudenabhängigen Energiedissipationsmechanismen verknüpft, die sich auf spezifische Polymer-Polymer-, Polymer-Füllstoff- und Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen zurückführen lassen [11]-[14]. Daher existiert ein großes Interesse den Mechanismus der Verstärkung zu ergründen, um besser vorhersagen zu können, welche Füllstoff-Polymer-Kombinationen zu den gewünschten Eigenschaften führen. Gerade die Einführung der Kieselsäure-Silan-Technologie hat gezeigt, dass eine gesamtheitliche Betrachtung des Systems in diesem Zusammenhang notwendig ist. Verschiedene Durchbrüche zu diesem Thema wurden bereits erzielt. So konnte 1925 nachgewiesen werden, dass der Anteil der Kautschukmatrix, welcher direkt mit dem Füllstoff in Kontakt tritt, eine deutlich reduzierte Beweglichkeit aufweist und so fest an den Füllstoff gebunden ist, dass er nicht mehr entfernbar ist. [15] Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk für die Verstärkung von essentieller Bedeutung ist. Dadurch wurde klar, dass neben der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung auch die Wechselwirkung zwischen den Füllstoffen eine große Rolle spielt. Die frühen Arbeiten von Payne [16], [17] wiesen die Existenz solch eines Füllstoff-Netzwerkes nach und brachten den Gedanken auf, dass die einzelnen Füllstoffaggregate durch Polymerbrücken miteinander verbunden sind. Diese Brücken sind durch ihre Nähe zu den Füllstoffen in ihrer Beweglichkeit so stark gehindert, dass sie auch bei Raumtemperatur glasartig vorliegen. Heute sind diese Prinzipien eine akzeptierte Tatsache und häufig Grundlage neuerer Modelle zur Beschreibung von Verstärkungsmechanismen. Als aktuell neue Modelle zur Beschreibung der Verstärkung sind insbesondere das Cluster-Cluster-Modell [18]- [20] das Link-Nodes-Blob-Modell nach Lin und Lee [21], [22] sowie das Kraus-Modell [23] zu nennen. Die genauen Zusammenhänge der Verstärkung sind jedoch bis heute nicht

vollständig verstanden. Zur Untersuchung der Verstärkungsmechanismen kommt neben der Dynamisch-Mechanischen Analyse, welche die dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Frequenz, Temperatur und Amplitude untersucht, auch der Dielektrischen Spektroskopie eine große Bedeutung zu. Solch moderne Analyseverfahren liefern detailgenaue Informationen über die temperatur- und frequenzabhängige Beweglichkeit des Polymers mit und ohne Füllstoff. Bei leitenden Füllstoffen wie Ruß oder Carbon-Nanotubes, deren Einsatz zu leitfähigen Polymerkompositen führt, ermöglicht diese Methode weiterhin die direkte Untersuchung des Netzwerkes und des Leitungsmechanismus.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen, nach einer Vorstellung der Methoden und Materialien, zunächst die beiden hauptsächlich eingesetzten Methoden, die Dynamisch-Mechanische Analyse (DMA) und die Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) in ihrer Aussage über die Dynamik ungefüllter Elastomersysteme verglichen werden. Hierbei wird als zusätzliche Analysemethode die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Nuclear Magnetic Resonanz) verwendet. Im Folgenden werden beide Methode ergänzend genutzt um neue Erkenntnisse über die Verstärkungsmechanismen und das Füllstoffnetzwerk der konventionellen Füllstoffe, Ruß und Kieselsäure, zu gewinnen und diese zu vergleichen. Im letzten Teil werden als neue Nanomaterialien Schichtsilicate und Carbon-Nanotubes eingesetzt und deren Verstärkungspotential und deren Verstärkungsmechanismus mit denen der konventionellen Füllstoffe verglichen. Dafür müssen diese zunächst optimal in der Kautschukmatrix dispergiert und angebunden werden. Da es sich bei den nanoskaligen Füllstoffen um anisotrope Füllstoffe handelt, ist hierbei weiterhin zu klären, in wieweit bisher gängige Verstärkungsmodelle anwendbar sind.