

**Dielektrische und mechanische Charakterisierung
von Nanostrukturen in Elastomeren**

**Der Fakultät für Mathematik und Physik der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover**

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

vorgelegte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Bernd Georg Huneke

geboren am 24. März 1968 in Minden / Westfalen

Abstract

The objective of this work was the investigation of thermally and mechanically aged elastomers to find a connection between chemical and morphological changes and the mechanical characteristic profile. The results enabled the development of a deeper understanding of ageing phenomena of elastomers and their influence on fatigue and wear. There for the influence of nano-structured fillers, in particular carbon black, on the material properties of thermally aged and mechanically loaded elastomers was examined. Here the emphasis was lying on the investigation of the conductivity of the material, which was determined by means of dielectric relaxation spectroscopy and direct current measurements. The conductivity of such composites, consisting of conducting carbon black and isolating elastomer, is influenced considerably by the polymer, which separates the carbon black aggregates like a potential barrier, but permits quantum-mechanical charge transfers by tunnelling if sufficient carbon black portion and sufficient small distance of the aggregates realised.

To develop a fundamental understanding for the ageing behaviour of such polymers, first comparative measurements at different elastomer types without filler were made. Here very precise values of e.g. the dipole strength, the glass transition temperature and the ideal glass temperature could be determined by dielectric relaxation spectroscopy and analysis functions, i.e. Havriliak-Negami and Vogel-Fulcher were used. The thermal-oxidative ageing of an elastomer, in this case styrene butadiene rubber with different cross-linking systems under defined conditions, showed substantial effects to the above parameters. Depending upon the respective ageing susceptibility of a cross-linking system the dipole strength increased, so that a connection with the admission of oxygen and re-grouping of sulphur in the elastomer could be concluded. In addition the glass transition temperature shifted to higher temperatures. Stress-strain measurements and analyses by means of the extended tube model of these materials showed a rise of the cross-linking density in the elastomer. The number of cross-links is connected with the sulphur bridges, which are responsible for the cross-linking of an elastomer. In addition, such a strong increase of the cross-linking density and the free sulphur and oxygen tying up at the polymer chains led to the observed material embrittlement, correlated with the determined dipole strength.

Similarly, for the elastomer matrix for the carbon black filled systems a styrene butadiene rubber was likewise used. The thermal-oxidative ageing of the elastomers provided with conductive carbon black led to a strong break-down of the conductivity and after very long periods to a increase. This could be interpreted as overlay of two processes. This effect was for systems nearly above the per-

colation threshold strong marked and reduced with high filler portions substantially. Likewise, the use of differently age-susceptible cross-linking systems had a relevant influence. For the description of the two processes the results of the unfilled elastomers could be used. Therefore, the increase of the cross-linking density and the free tying up of molecules should lead to an increasing mutual handicap of the polymer chains in the so-called bound rubber, which surrounds the carbon black aggregates in small layer thicknesses as firm polymer binding.

A further aspect was the changing of conductivity of carbon black filled samples during deformation. With direct current measurements a direct connection between the actual deformation and the resistivity appeared, which were computed including the actual specimen configuration. An unexpected result showed that the largest amplitude of the resistivity could be found not with the stretch, but with the upsetting of the dumbbell-shaped sample. This should be an effect of the three-dimensional viewpoint of this measuring method, for which only in principle the middle distance between two neighbouring carbon black aggregates is relevant.

Keywords:

Elastomers, Nano-Structured Fillers, Dielectric, Conductivity,
Thermal Ageing, Deformation

Kurzfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung thermisch und mechanisch gealterter Elastomere, um einen Zusammenhang zwischen den chemischen und morphologischen Veränderungen bei der Alterung und dem mechanischen Eigenschaftsprofil zu ermitteln. Die Ergebnisse ermöglichten die Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Alterungsphänomene beim Elastomer und deren Einfluss auf Ermüdung und Verschleiß. Hierzu wurde der Einfluss von nanostrukturierten Füllstoffen, insbesondere von Ruß, auf die Materialeigenschaften von thermisch gealterten und mechanisch belasteten Elastomeren untersucht. Der Schwerpunkt lag bei der Untersuchung der Leitfähigkeit des Materials, die mittels dielektrischer Relaxationsspektroskopie und Gleichstrom-Messungen ermittelt wurde. Die Leitfähigkeit derartiger Komposite aus leitendem Ruß und isolierendem Elastomer wird maßgeblich vom Polymer gesteuert, das wie eine Potentialbarriere die Rußaggregate voneinander trennt, aber bei ausreichendem Rußanteil und hinreichend kleinen Abständen der Aggregate quantenmechanische Ladungstransporte durch Tunneleffekte erlaubt.

Um ein grundlegendes Verständnis für das Alterungsverhalten derartiger Polymere zu entwickeln, wurden zuerst Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Elastomertypen ohne Füllstoff vorgenommen. Hierbei konnten sehr präzise Werte mit der dielektrischen Relaxationsspektroskopie und den verwendeten Auswertungsfunktionen, wie Havriliak-Negami und Vogel-Fulcher, für z. B. die Dipolstärke, die Glasübergangstemperatur und die ideale Glastemperatur ermittelt werden. Die anschließende thermisch-oxidative Alterung von Elastomeren zeigte massive Auswirkungen auf die obigen Parameter. Als Beispiel wurde hierfür ein Styrolbutadienkautschuk mit unterschiedlichen Vernetzungssystemen verwendet. Abhängig von der jeweiligen Alterungsanfälligkeit eines Vernetzungssystems stieg die Dipolstärke an, so dass ein Zusammenhang mit der Aufnahme von Sauerstoff und der Umgruppierung von Schwefel im Elastomer gefolgert werden konnte. Außerdem verschob sich die Glasübergangstemperatur zu deutlich höheren Temperaturen. Zug-Dehnungsmessungen und Analysen mittels des erweiterten Röhrenmodells an diesen Materialien zeigten außerdem einen Anstieg der Netzknotendichte im Elastomer. Die Anzahl der Netzknoten hängt mit den Schwefelbrücken zusammen, die für die Vernetzung eines Elastomers verantwortlich sind. Eine derart starke Zunahme der Netzknotendichte und der freien Schwefel- bzw. Sauerstoffanbindungen an den Polymerketten führten zu der beobachteten Materialversprödung, korrelierten aber auch mit der ermittelten Dipolstärke.

Als Elastomermatrix für die rußgefüllten Systeme wurde ebenfalls ein Styrolbutadienkautschuk verwendet. Die thermisch-oxidative Alterung der mit leitfähigem Ruß versehenen Elastomere führte zu einem starken Einbruch der Leitfähigkeit und nach sehr langen Zeiträumen auch zu einem Wiederanstieg. Dies konnte als Überlagerung zweier Prozesse gedeutet werden. Dieser Effekt war für Systeme knapp oberhalb der Perkolationsschwelle stark ausgeprägt und verringerte sich für hohe Füllstoffanteile erheblich. Die Verwendung von unterschiedlich alterungsanfälligen Vernetzungssystemen hatte ebenfalls einen relevanten Einfluss. Zur Beschreibung der beiden Prozesse konnten die Resultate der ungefüllten Elastomere genutzt werden. So sollte die Zunahme der Netzknotendichte und der freihängenden Molekülanbindungen zu einer wachsenden gegenseitigen Behinderung der Polymerketten im sogenannten „bound rubber“ führen, der als feste Polymeranbindung die Rußaggregate in geringen Schichtdicken umgibt und maßgeblich die Leitfähigkeit beeinflusst.

Ein weiterer Aspekt war die Änderung der Leitfähigkeit der rußgefüllten Proben während der Deformation. Bei den hierzu verwendeten Gleichstrom-Messungen zeigte sich ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der aktuellen Deformation und dem spezifischen Widerstand, der unter Einbeziehung der aktuellen Probengeometrie berechnet wurde. Ein unerwartetes Ergebnis war, dass die größte Amplitude des spezifischen Widerstands nicht bei der Dehnung, sondern bei der Stauchung der hantelförmigen Probe gefunden werden konnte. Dies sollte eine Auswirkung der dreidimensionalen Betrachtungsweise dieser Messmethode sein, für die im Prinzip nur der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Rußaggregaten relevant ist.

Schlagworte:

Elastomere, nanostrukturierte Füllstoffe, Dielektrik, Leitfähigkeit, thermische Alterung, Deformation

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Kautschuktechnologie	3
2.1	Kautschuk, Gummi und Elastomer	3
2.1.1	Monomere und Polymere	3
2.1.2	Gummielastizität	4
2.2	Kautschuksorten	4
2.2.1	Klassifizierung	4
2.2.2	Naturkautschuk	5
2.2.3	Butadien-Kautschuk	6
2.2.4	Styrol-Butadien-Kautschuk	6
2.2.5	Nitril-Kautschuk	7
2.2.6	Ethylen-Propylen-Dienkautschuk	8
2.3	Vulkanisation	8
2.3.1	Definition der Vulkanisation	9
2.3.2	Schwefelvernetzung	9
2.3.3	Beschleuniger	10
2.3.4	Aktivatoren	11
2.3.5	Alterungsschutzmittel	11
2.4	Ruß als Füllstoff	12
2.4.1	Struktur von Ruß	12
2.4.2	Aufbau eines Rußpartikels	13
2.4.3	Klassifizierung der Ruße	14
2.4.4	Herstellung von Rußen	16
2.5	Kieselsäure als Füllstoff	16
2.5.1	Struktur der Kieselsäure	17
2.5.2	Silan als Verstärkungsadditiv	17
3	Theorie und Modellvorstellungen	18
3.1	Dielektrische Relaxationsspektroskopie	18
3.1.1	Elektrische Polarisierung	19
3.1.2	Dielektrische Permittivität	20
3.1.3	Ladungsträger im Elastomer	22
3.1.4	Polarisierung und Permittivität beim Elastomer	23
3.1.5	Havriliak-Negami-Funktion	25
3.1.6	Vogel-Fulcher-Funktion	28
3.2	Leitungsmechanismen in Rußnetzwerken	31
3.2.1	Allgemeine Perkolationstheorie	32
3.2.2	Perkolationsschwelle bei rußgefüllten Elastomeren	34
3.2.3	Einfluss von Bound-Rubber auf die Leitfähigkeit	38
3.2.4	Quantenmechanische Tunnelprozesse	41
3.2.5	Thermisch angeregtes Elektronenhüpfen	43

3.3	Elastomerverstärkung durch Füllstoffnetzwerke	44
3.3.1	Cluster-Cluster-Aggregation	44
3.3.2	Elastizität der Cluster	47
3.3.3	Bruchmechanik der Cluster	49
3.3.4	Spannungserweichung bei Elastomeren	51
3.3.5	Röhrenmodell der Gummielastizität	54
3.3.6	Modellformulierung für rußgefüllte Elastomere	58
4	Probenherstellung und experimentelle Details	61
4.1	Probenherstellung	61
4.1.1	Mischungen	61
4.1.2	Vulkanisation	66
4.2	Thermische und mechanische Alterung	68
4.2.1	Thermische Alterung	68
4.2.2	Mechanische Ermüdung	69
4.3	Messmethoden	69
4.3.1	Messung der Shore-Härte A	70
4.3.2	Zug-Dehnungsmessungen	70
4.3.3	Multihysterese-Messungen	72
4.3.4	Dielektrische Messungen	73
4.3.5	Gleichstromleitfähigkeitsmessungen	75
5	Verglasungsdynamik bei Elastomeren	77
5.1	Variation der Mikrostruktur	77
5.1.1	Einfluss der Mikrostruktur des Elastomers auf die Permittivität	77
5.1.2	Analyse der Messdaten mit der Havriliak-Negami-Funktion	79
5.1.3	Dipolstärke und Breitenparameter für unterschiedliche Elastomertypen	83
5.1.4	Anwendung der Vogel-Fulcher-Funktion bei verschiedenen Elastomeren	87
5.2	Einfluss von Füllstoffen (Kieselsäure)	90
5.2.1	Entwicklung der realen und imaginären Permittivität	90
5.2.2	Bestimmung der Dipolstärke mit der Havriliak-Negami-Funktion	93
5.2.3	Analyse der Glasfrequenz mit der Vogel-Fulcher-Funktion	96
5.3	Interpretation und Zusammenfassung	99
6	Thermische Alterung von Elastomeren	101
6.1	Variation des Vernetzungssystems	101
6.1.1	Auswirkung der thermischen Alterung auf die Permittivität	101
6.1.2	Dipolstärke und Breitenparameter bei gealterten Elastomeren	104
6.1.3	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	109
6.2	Wirkung eines Alterungsschuttmittels	112
6.2.1	Dipolstärke und Breitenparameter unter Einfluss eines Antioxidants	112
6.2.2	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	114
6.3	Einfluss der umgebenden Medien	116
6.3.1	Dipolstärke und Breitenparameter für unter Stickstoff gealterte Elastomere	116
6.3.2	Analyse der Glasfrequenz mittels der Vogel-Fulcher-Funktion	119

6.4	Ergebnisse der Onsager-Gleichung	120
6.5	Analyse der Zug-Dehnungsmessungen	122
6.5.1	Beschreibung der Messkurven für verschiedene Vernetzungssysteme	122
6.5.2	Analyse der Messkurven mit dem erweiterten Röhrenmodell	124
6.5.3	Berechnung der mikroskopischen Materialparameter	126
6.6	Interpretation und Zusammenfassung	131
7	Dielektrische Analyse von rußgefüllten Elastomeren	133
7.1	Einfluss einer thermischen Alterung auf die Leitfähigkeit	133
7.1.1	Variation der verwendeten Rußmenge im Elastomer	133
7.1.2	Beitrag des Vernetzungssystems zur Veränderung der realen Leitfähigkeit	142
7.1.3	Wirkung eines Alterungsschutzmittels auf die reale Leitfähigkeit	150
7.2	Einfluss einer mechanischen Ermüdung auf die Leitfähigkeit	156
7.2.1	Variation der Rußmenge für einen vordeformierten Elastomer	156
7.2.2	Einfluss des Vernetzungssystems auf die reale Leitfähigkeit	159
7.3	Interpretation und Zusammenfassung	162
8	Untersuchungen an deformierten Proben	164
8.1	Quasistatische Messungen an Hantelprüfkörpern	165
8.1.1	Anwendung des Röhrenmodells bei verschiedenen Füllstoffmengen	165
8.1.2	Berechnung der Kopplung von den Polymerketten an den Füllstoff	168
8.1.3	Auswirkung der quasistatischen Deformation auf den ohmschen Widerstand	170
8.2	Analyse dynamischer Relaxationsprozesse	172
8.2.1	Einfluss der Füllstoffmenge auf den spezifischen Widerstand des Elastomers	173
8.2.2	Kombination der mechanischen und elektrischen Messungen	174
8.2.3	Analyse des mechanischen Relaxationsverhaltens	177
8.2.4	Analyse des elektrischen Relaxationsverhaltens	179
8.2.5	Vergleich der beiden Relaxationsprozesse	183
8.3	DC-Leitfähigkeitsuntersuchungen während harmonischer Deformationen	184
8.4	Interpretation und Zusammenfassung	191
9	Zusammenfassung	193
9.1	Elastomere und Kieselsäure	193
9.2	Alterung von ungefüllten Elastomeren	193
9.3	Alterung von rußgefüllten Elastomeren	194
9.4	Auswirkung von Deformationen	196
9.5	Fazit der Untersuchungen	196
10	Anhang	198
10.1	Reproduzierbarkeit von Messungen	198
10.2	Dielektrizitätskonstanten	201
10.3	Formelzeichen	203

11	Sachverzeichnis	205
12	Literaturverzeichnis	210

1 Einleitung

Die Kautschuktechnologie ist scheinbar eine alte bewährte Wissenschaft, deren Produkte seit über einem Jahrhundert der Menschheit zur Verfügung stehen. Ohne die Erfindung von Autoreifen aus Gummi wäre die Mobilität der modernen Welt undenkbar. Neben dieser bekanntesten Verwendung für vulkanisierten Kautschuk, deren Fabrikation den größten Teil der Jahresproduktion an Gummi aufbraucht, existieren zahlreiche weitere Anwendungen, die elastische Materialeigenschaften voraussetzen. Dichtungen aus elastischen Gummi finden sich im täglichen Leben als Fensterisolierung oder als Isolierringe in Leitungen. Aber auch die Mondlandung, als eine der größten technischen Erfolge in der Geschichte der Menschheit, wäre ohne Gummi undenkbar gewesen, denn ohne elastisches Dichtungsmaterial wäre der Sauerstoff in das Vakuum des Weltraums entwichen. Sollte das elastische Gummi unterhalb einer Temperatur unerwartet in einen glasartigen Zustand übergehen, oder bei einer höheren Anwendungstemperatur zu schnell geschädigt werden, so kann dies zu katastrophalen Auswirkungen führen. Dies zeigt wie wichtig ein grundlegendes Verständnis der Materialeigenschaften dieses Werkstoffs ist.

Kautschuk war schon der indigenen Bevölkerung in Amerika bekannt, und leitet sich von dem indianischen Wort *cahuchu* für weinenden Baum her. Dieser aus der *Hevea brasiliensis* gewonnene Naturkautschuk wurde durch de la Condamine in Europa bekannt, nach dem er 1755 die erste wissenschaftliche Arbeit über diese Thematik publizierte [1]. Als 1747 die ersten Kautschukpflanzen durch den Ingenieur Fresneau im französischen Teil von Guayana entdeckt wurden, erkannte er die ersten technischen Anwendungsmöglichkeiten in Form von lateximprägnierten Textilien, um so wasserresistente Stoffe herstellen zu können [1, 2]. Fast hundert Jahre war Kautschuk nur als viskoser Latex bekannt. Erst im Jahre 1838 entdeckte der amerikanische Mechaniker und Erfinder Charles Goodyear die Schwefelvernetzung unter Hitzeeinwirkung [2, 3]. Der Name eines heutigen Reifenherstellers ist eine Reminiszenz an den Entdecker der Vulkanisation. Der nach Vulcanus, dem antiken römischen Gott der Schmiedekunst, benannte Prozess, bezeichnet die chemisch, physikalisch oder thermisch initiierten Reaktionen der Kautschukvernetzung. Hierdurch wird der ursprünglich viskose Kautschuk in einen gummielastischen Zustand umgewandelt, woraus die Bezeichnung Elastomer für den vulkanisierten Kautschuk resultiert [4-6]. Diese ersten Elastomere waren in der Produktion noch sehr teuer, da nur biologisch gewonnener Naturkautschuk zur Verfügung stand. Auch der Abrieb lag in unwirtschaftlichen Bereichen. Eine Autofahrt quer durch Deutschland führte zum Verschleiß eines Satzes Reifen. Um den raren Kautschuk zu strecken wurden Füllstoffe dem Kautschuk beigemischt [7-10]. Derartige rußgefüllte Vulkanisate führten 1912 zu besseren Abriebeigenschaften und gaben den Reifen ihr charakteristisches schwarzes Aussehen [11, 12]. Durch die guten Leitfähigkeitseigenschaften ermöglicht dieser Füllstoff auch eine Analyse der Rußverteilung mittels elektrischer Messungen [13-15]. Ein weiterer Meilenstein in der Kautschuktechnologie war die Entwicklung von Synthetikautschuken. Durch Emulsionspolymerisation gelang es erstmals 1927 auf chemischen Wege Kautschuke zu produzieren. Dieser, unter den Namen Buna (heute Styrolbutadienkautschuk) bekannt gewordene Synthetikautschuk, steht am Anfang einer ganzen Reihe von künstlichen Elastomeren, die in der Folge den Naturkautschuk fast vollständig verdrängt haben.

Viele dieser Entdeckungen entstanden zufällig oder durch lange Versuchsreihen an verschiedenartigsten Materialien. Erst in den letzten Jahrzehnten wurde verstärkt nach den Ursachen für die elastischen Eigenschaften dieser Materialien geforscht. Insbesondere die Wechselwirkung zwischen den verstärkenden Füllstoffen und dem Kautschuk sind in seiner Gänze auch heute noch nicht vollständig erklärbar. Es gibt verschiedene Modelle zur theoretischen Modellierung der Füllstoffverstärkung. Dies sind z.B. das Links-Nodes-Blobs-Modell (L-N-B) [16, 17] und das kinetische Cluster-Cluster-Aggregationsmodell (CCA-Modell) [18-21]. Bei diesen Modellen steht das Füllstoffnetzwerk im Blickpunkt, das sich aus Füllstoffaggregaten zusammensetzt. Die durch Transmissions-Elektronenmikroskopie bekannte Größe der Partikel liegt bei wenigen Nanometern. Die entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung zwischen Elastomermatrix und Füllstoff stellen die Lücken zwischen den einzelnen Aggregaten dar. Bei einer Lückenbreite im Bereich von ein Nanometer sind diese Bindungszonen mittels optischen Aufnahmen, insbesondere wegen ihrer dreidimensionalen Struktur, nicht mehr auswertbar. Erst ein modernes Messverfahren wie die dielektrische Relaxationsspektroskopie liefert Informationen zum Zusammenhang der Lückenbreite und der Bindungsfestigkeit, die mit der Zugfestigkeit einer Probe korreliert. Der Ladungstransport über die nanoskopischen Lücken wird durch quantenmechanische Prozesse regiert. Dieser Sachverhalt erklärt, warum erst in der heutigen Zeit erfolgreiche Anstrengungen möglich waren, die verstärkende Wirkung, insbesondere von Ruß als Füllstoff, näher zu ergründen. Den ersten Anwendern, die vor fast hundert Jahren Ruß dem Elastomer beifügten, war es nicht bewusst, dass sie im Prinzip Nanotechnologie mit der Kautschuktechnologie vereinigten. Dies schließt den Kreis von der eingangs als bewährt bezeichneten Kautschuktechnologie zu der heute im Zenit des Interesses stehenden Nanotechnologie.

Im folgenden zweiten Kapitel dieser Arbeit sollen einige grundlegende Begriffe zum Thema Kautschuk, Elastomer und Gummi erläutert werden. Speziell die verwendeten Bestandteile der Elastomere und das Herstellungsverfahren sollen näher beleuchtet werden. Im dritten Kapitel stehen die physikalischen Theorien und die Modellvorstellungen im Mittelpunkt. Es wird die Funktionsweise der dielektrischen Relaxationsspektroskopie beschrieben, für die Auswertung wesentliche Funktionen, wie die von Havriliak-Negami und Vogel-Fulcher, eingeführt, und abschließend das erweiterte Röhrenmodell erläutert. Das vierte Kapitel listet die untersuchten Materialien auf und schildert die verwendeten Alterungs- und Messmethoden. Ab dem fünften Kapitel folgen die Untersuchungsergebnisse. Zuerst werden verschiedene Elastomertypen ohne Füllstoff oder mit nichtleitendem Füllstoff dielektrisch analysiert. Hierbei kann der Einfluss der unterschiedlichen Elastomere bezüglich Permittivität und Polarisierung dargelegt werden. Zudem wird die Wirkung von nichtleitender Kieselsäure auf die Permittivität der Proben betrachtet. Im sechsten Kapitel wird der Einfluss einer thermischen Alterung auf die Materialeigenschaften untersucht. Die notwendigen Daten werden mittels dielektrischen und mechanischen Messungen bestimmt. Nach den Untersuchungen an nichtleitenden Elastomeren ohne Ruß wechselt das siebte Kapitel zu leitfähigen Mischungen. Im Mittelpunkt stehen die Auswirkungen von thermischen und auch mechanischen Alterungen auf die Leitfähigkeit rußgefüllter Elastomere. Hieraus resultieren Folgerungen für die Bindungslücken zwischen den leitenden Aggregaten. Die Relaxationsprozesse dieser Bindungen und der Einfluss der Spannungserweichung sind die Inhalte des achten Kapitels. Abschließend erfolgt eine Zusammenfassung im neunten Kapitel.