

**Charakterisierung verschiedener Rußtypen durch  
systematische statische Gasadsorption**

**Energetische Heterogenität und Fraktalität der Partikeloberfläche**

Dem Fachbereich Chemie  
der Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades  
**Doktor der Naturwissenschaften**

**Dr. rer. nat.**

genehmigte Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Andreas Schröder**

geboren am 19.6.1968 in Herford

## Abstract

Für ein tiefergehendes Verständnis der Verstärkungsmechanismen von Füllstoffen in Elastomeren wurde die energetische Heterogenität und die Fraktalität der Partikeloberfläche verschiedener Ruße unterschiedlicher Herstellungsverfahren, variierender Partikelgrößen als auch Aggregatstrukturen, Ruße mit thermischer und chemischer Vorbehandlung und auch Graphitpulver als vergleichende Referenzsubstanz mittels statischer Gasadsorption charakterisiert. Dazu wurde eine volumetrische Gasadsorptionsanlage konstruiert, mit der Adsorptionsisothermen unterschiedlicher Gase von sehr niedrigen Bedeckungen bis in den Multilagenbereich ( $0,001 < \Theta < 10$ ) bei variablen Temperaturen bestimmt werden können:

Aus den Adsorptionsisothermen des Ethens von sehr niedrigen Bedeckungen von einer tausendstel Monolage bis hin zur Monolagenbelegung wurden die Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze nach einem analytisch-iterativen Verfahren basierend auf numerischer Integration bestimmt. Für den Furnace-Ruß N220 wird dabei eine breite Energieverteilungsfunktion mit hochenergetischen Adsorptionsplätzen bis zu 40 kJ/mol gefunden. Es können vier Arten von Adsorptionsplätzen unterschieden werden. Die Ergebnisse stimmen mit isothermen Adsorptionswärmern und infrarotspektroskopischen Messungen zur Adsorption von Ethen am Furnace-Ruß N220 überein. Es kann auf eine mit der Molekülachse parallele Ausrichtung des Ethens zu den graphitähnlichen Mikrokristalliten an der Rußoberfläche geschlossen werden. Die untersuchten Rußproben und Graphitpulver zeigen gegenüber dem Ruß N220 signifikante Unterschiede in ihrer energetischen Heterogenität. Bei Furnace-Rußen nimmt die Zahl von hochenergetischen Adsorptionsplätzen mit der Partikelgröße ab. Nach Graphitierung ist die Oberfläche energetisch nahezu homogen. Außerdem konnte durch Vergleich der Energieverteilungsfunktionen verschiedener organischer Messgase eine spezifische Wechselwirkung von  $\pi$ -Elektronen zur Partikeloberfläche festgestellt werden.

Zur Ermittlung der Rauheit der Oberfläche von Rußen wurden die Gasadsorptionsisothermen einer homologen Reihe organischer Messgase (Methan, Ethan, Propan, iso-Butan) im Monolagenbereich nach der Yardstick-Methode und die Adsorptionsisothermen von Stickstoff im Multilagenbereich nach der Erweiterung der Frenkel-, Halsey-, Hill-Theorie auf raue Oberflächen ausgewertet. Diese zwei neueren theoretischen Konzepte basieren auf der fraktalen Geometrie. Die Rauheit wird mit der oberflächenfraktalen Dimension  $D_s$  beschrieben:  $D_s = 2$ : glatte Oberfläche;  $D_s = 3$ : unendlich raue Oberfläche. Es konnte die Anwendbarkeit der theoretischen Modelle auf reale Adsorptionssysteme bestätigt werden. Nach den Untersuchungen stimmen die Ergebnisse nach der Yardstick-Methode und der Erweiterung der Frenkel-, Halsey-, Hill-Theorie auf fraktale Oberflächen als auch mit unterstützenden Transmissions-Elektronen- und Raster-Kraft-mikroskopischen Untersuchungen überein. Demnach sind alle Original-Furnace-Ruße auf einer Längenskala  $z < 6$  nm mit  $D_s \approx 2,6$  einheitlich rau. Die Graphitierung reduziert die Rauheit im Bereich kleiner Längenskalen  $z < 0,8$  nm auf  $D_s \approx 2,3$ .

Unterschiede im Verstärkungsverhalten verschiedener Original-Furnace-Ruße können daher nicht auf unterschiedliche Rauheiten, wohl aber auf eine unterschiedliche Anzahl von hochenergetischen Adsorptionsplätzen zurückgeführt werden.

Schlagworte: Ruß, Oberflächenaktivität, Verstärkung

## Abstract

For a deeper understanding of the reinforcement mechanism of fillers in elastomers the energetic heterogeneity and the fractality of the carbon black particle surface has been characterised. A variety of carbon black grades with varying particle size and aggregate structure and carbon black from different production processes, as well as carbon black with thermal and chemical treatments and graphite powder as reference substances have been examined. For the evaluation of gas adsorption isotherms a volumetric apparatus has been constructed. This device made it possible to determine the isotherms of different measurement gases from very low (submonolayer) up to high (multilayer) coverage ( $0.001 < \Theta < 10$ ) at variable temperatures.

The sites energy distribution functions have been evaluated from the adsorption isotherms of ethene from a thousands monolayer up to a full monolayer by an iterative analytical Method based on numeric integration. For the furnace black N220 a broad distribution with high energetic sites up to 40 kJ/mol was found. Four different species of adsorption sites could be identified. This result is accordance with isosteric heats of adsorption and infrared measurements for the adsorption of ethene on N220. It can be concluded that the molecular axis of ethene is oriented parallel to the graphitic micro-crystallites. The examined carbon black samples and graphite powder differ significantly in their energetic heterogeneity. The relative number of high energetic adsorption sites decreases with increasing particle size. After graphitization the surface becomes nearly energetically homogeneous. In addition a specific interaction of  $\pi$ -electrons with the surface was found by comparing the distribution functions of several organic gases.

The carbon black surface roughness has been determined by using the Yardstick-method, which interprets the gas adsorption isotherms of a homologue series of organic gases (methane, ethane, propane, iso-butane) in the monolayer regime, and the extension of the Frenkel-, Halsey-, Hill-theory to fractal surfaces, which evaluates the adsorption isotherms in the multilayer regime. These two newly concepts are based on the fractal geometry. The roughness is described by the surface fractal dimension  $D_s$ :  $D_s = 2,0$  flat surface,  $D_s = 3,0$  infinitely rough surface. The application of the theoretical models for the description of real adsorption systems was examined. The results of the examination according to the Yardstick-method and the extension of the Frenkel-, Halsey-, Hill-theory as well as the transmission electron and the atomic force microscopy agree. All original carbon black surfaces are rough with nearly the same surface fractal dimension  $D_s \approx 2,6$  beyond a length scale of  $z = 6$  nm. Graphitization reduces the roughness to  $D_s \approx 2,3$  beyond  $z = 0,8$  nm.

Thus, the difference in the reinforcement behavior of original carbon black grades cannot be explained by a varying surface roughness but with a varying number of high energetic adsorption sites.

Keywords: Carbon Black, Surface activity, Reinforcement

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Zielsetzung und Lösungsweg</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>7</b>
3.1	Ruß	7
3.1.1	Allgemeines	7
3.1.2	Herstellungsverfahren	7
3.1.3	Bildungsmechanismen	8
3.1.4	Primärstruktur	10
3.1.5	Mikrostruktur	11
3.1.6	Charakterisierungsverfahren	14
3.1.7	Klassifizierung	16
3.2	Adsorption von Gasen	16
3.2.1	Allgemeines	16
3.2.2	Homogene Oberflächen	18
3.2.3	Fraktale Oberflächen	22
3.2.4	Energetisch heterogene Oberflächen	31
3.2.5	Thermodynamik der Adsorption	32
3.3	Infrarot-Spektroskopie	34
3.4	Raster-Kraft-Mikroskopie	38
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>39</b>
4.1	Materialien	39
4.1.1	Adsorbentien	39
4.1.2	Adsorptive	40
4.2	Vorbehandlung der Proben	42
4.2.1	Allgemeines	42
4.2.2	Extraktion	42
4.2.3	Graphitierung	43
4.2.4	AIBN-Behandlung	43
4.3	Volumetrische Gasadsorption	44
4.3.1	Allgemeines	44
4.3.2	Metallapparatur	45
4.3.3	Glasapparatur	46

4.4 FTIR-Spektroskopie zur Adsorption von Ethen an N220	48
4.4.1 Allgemeines	48
4.4.2 Probenvorbereitung	48
4.4.3 Das Adsorptiv Ethen und relevante Gasspektren	48
4.4.4 UHV-Pumpstand und FTIR-Interferometer	52
4.4.5 Probenhalter und Kryostat	55
4.4.6 Spektrenaufnahme	56
4.5 Mikroskopische Untersuchungen (AFM, TEM)	57
<b>5 Auswertung der experimentellen Daten</b>	<b>58</b>
5.1 Bestimmung der Adsorptionsisothermen	58
5.2 Bestimmung der oberflächenfraktalen Dimension	61
5.3 Bestimmung der isothermen Adsorptionswärmen	63
5.4 Bestimmung der Energieverteilungsfunktion der Adsorptionsplätze	63
5.5 Bearbeitung der IR-Spektren	67
<b>6 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>69</b>
6.1 Fraktalität der RuBoberflächen	69
6.1.1 Allgemeines	69
6.1.2 Mikroskopie	70
6.1.3 Yardstick-Methode	74
6.1.4 Fraktale FHH-Theorie	92
6.1.5 Vergleich mit Literaturergebnissen	112
6.2 Energetische Heterogenität der RuBoberflächen	116
6.2.1 Allgemeines	116
6.2.2 Vergleichende Untersuchungen am System Ethen/N220	117
6.2.3 Energieverteilungsfunktionen verschiedener Ruße für Ethen	134
6.2.4 Energieverteilungsfunktionen des N220 für verschiedene Adsorptive	147
6.2.5 Vergleich mit Literaturergebnissen	158
<b>7 Zusammenfassung, Schlussfolgerung und Ausblick</b>	<b>163</b>
<b>8 Literatur</b>	<b>168</b>

# 1 Einleitung

Grenzflächenphänomene spielen in der modernen Materialforschung eine bedeutende Rolle. So wäre z. B. die Entwicklung und Herstellung von Halbleiterbauelementen in der Mikro- und Optoelektronik ohne Kenntnisse der bei der Produktion ablaufenden Oberflächenprozesse undenkbar. Aber auch bei der Katalysator-technologie zur Durchführung chemischer Reaktionen in großtechnischem Maßstab sowie bei schützenden Beschichtungen von korrosiven Materialien spielen Grenzflächenphänomene eine wichtige Rolle. Ausgangspunkt dieser Dissertationsschrift ist das Grenzflächenphänomen der Verstärkung von elastomeren Werkstoffen mit aktiven Füllstoffen wie Rußen und Kieselsäuren. Unter der Verstärkung elastomerer Werkstoffe mit aktiven Füllstoffen wird eine deutliche Verbesserung einer oder mehrerer mechanischer Eigenschaften verstanden, wodurch der elastomere Werkstoff für bestimmte Anwendungen geeigneter wird [1]. Dies kann die Erhöhung des Moduls im Zug-Dehnungs-Experiment, der Zugfestigkeit, der Bruchenergie oder der Lebensdauer sein. Im Rahmen der aktuell geführten Diskussionen um die globale Klimaerwärmung stellt sicherlich auch die Erniedrigung des Rollwiderstandes von Autoreifen und die damit einhergehende Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emissionen durch reduzierten Kraftstoffverbrauch einen weiteren Aspekt der Verstärkung von Gummi durch Füllstoffe dar.

Seit der Entdeckung der Verstärkung 1906 durch Ch. Motte sind vielfältige und umfangreiche Untersuchungen verschiedenster Art an verstärkten Elastomeren durchgeführt worden [2-6]. Trotz dieser Bemühungen sind die Mechanismen der Verstärkung noch nicht ausreichend verstanden. Zur Zeit werden neben hydrodynamischen Effekten der starren Rußpartikel [7-12] und mechanischen Auswirkungen von Füllstoffnetzwerken [13-15] Beiträge aus adsorptiven Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen diskutiert [16-26]. Am Deutschen Institut für Kautschuk-technologie e. V. (DIK) wurden in der Vergangenheit sowohl experimentelle als auch theoretische Studien zum Verstärkungsmechanismus betrieben [27-35]. Die Oberflächenaktivität der Füllstoffe wurde dabei aber bisher nicht direkt untersucht.

Ein Maß für die Aktivität einer Oberfläche gegenüber Polymeren ist die Differenz der freien Gibbenthalpien  $\Delta G_{\text{Ads.}} = G_{\text{Ausgang}} - G_{\text{End}}$  der Zustände vor und nach dem

Adsorptionsprozess. Je kleiner  $\Delta G_{\text{Ads.}}$  bzw. je größer der Betrag  $|\Delta G_{\text{Ads.}}|$  ist, desto stärker sollte die Anbindung der Oberfläche zum jeweiligen Polymer sein [36].

$$\Delta G_{\text{Ads.}} = \Delta H_{\text{Ads.}} - T\Delta S_{\text{Ads.}} \quad (1)$$

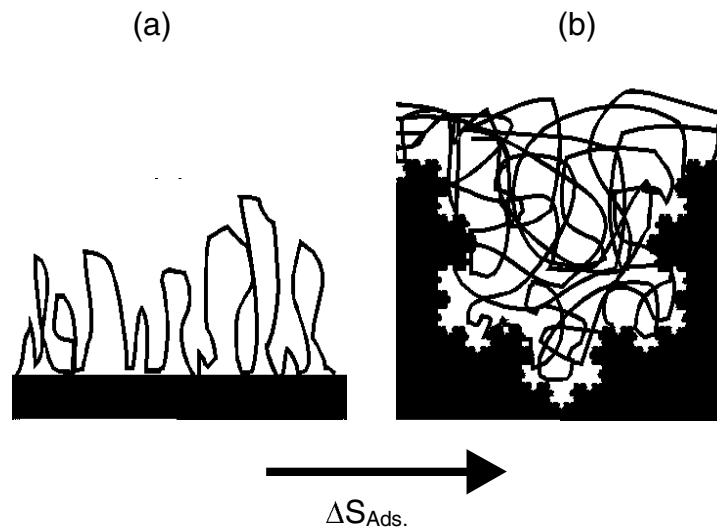


Abb. 1: Schematische Darstellung der Adsorption eines Makromoleküls an einer (a) glatten und (b) rauhen Oberfläche [38]

Die Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{Ads.}}$  wird neben den Wechselwirkungen der Ketten-segmente der Makromoleküle miteinander oder mit Lösungsmittelmolekülen von den Wechselwirkungen der Adsorptionszentren auf der Oberfläche zu den Polymerkettensegmenten bestimmt. Die Adsorptionseentropie  $\Delta S_{\text{Ads.}}$  wird durch den Verlust an Bewegungsfreiheitsgraden der Makromoleküle bei Anbindung an eine Oberfläche, d. h. durch die Konformationsentropie des Polymers, dominiert. T ist die Adsorptionstemperatur. Nach theoretischen Berechnungen [37] kann davon ausgegangen werden, dass bei Anbindung eines Makromoleküls an eine rauhe Oberfläche der Verlust an Konformationsentropie geringer ist als bei Anbindung desselben Moleküls an eine glatte Oberfläche (Abb. 1). Das Molekül kann sich in die Rauheiten der Oberfläche hineinschlängeln, während es sich an der glatten Oberfläche entknäulen muss. Demnach liegt eine hohe Oberflächenaktivität dann vor, wenn eine große Anzahl von hochenergetischen Adsorptionszentren – Adsorptionszentren mit starken Wechselwirkungen zu Polymerkettensegmenten - auf der Oberfläche vorhanden ist und gleichzeitig die Oberfläche möglichst rau ist. Der Beitrag der Oberfläche zur

Anbindung einer Kautschukmatrix kann demzufolge in einen energetischen und einen geometrischen Anteil aufgespalten werden.

Um die mikroskopischen Vorgänge an Grenzflächen besser zu verstehen, wurden im Arbeitskreis Heidberg et al. im Rahmen der Grundlagenforschung die statischen und dynamischen Wechselwirkungen bislang an sehr definierten Oberflächen, insbesondere von Ionenkristallen, mit physisorbierten Gasen untersucht. Unter sehr reinen Bedingungen im Ultrahochvakuum (bis  $10^{-11}$  mbar) wurden vornehmlich mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Beugung langsamer Elektronen (LEED) Informationen über Strukturen der Adsorbatphasen und deren Adsorptionswärmen erhalten [38-47]. Ausgangspunkt bei dieser Arbeit sind dabei Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Gasen sowohl an hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) als auch an Graphitfilm und an dünnen Filmen aus Buckminsterfullerenen  $C_{60}$  [48-52], da graphit- und fullerenartige Einheiten als mögliche Strukturen an der Oberfläche von Rußpartikel diskutiert werden [4,5,22,53-66]. Im Unterschied zum HOPG und  $C_{60}$ -Filmen kann beim Ruß aber nicht von einer definierten und homogenen Oberfläche ausgegangen werden. Vielmehr ist anzunehmen, dass unterschiedliche Arten von Wechselwirkungszentren an der Partikeloberfläche existieren. Neben Adsorptionsplätzen auf graphit-/fulleren-ähnlichen Basalschichten werden hochaktive Wechselwirkungszentren an Defektstellen, wie Kanten und Ecken der Schichten, sowie organofunktionelle Gruppen bei den früher verbreiteten Channel-Rußen angenommen [4,5,57,67-73]. An dem Adsorbens Ruß kann daher der Einfluss der Heterogenität einer Oberfläche auf das Adsorptionsverhalten von Gasen untersucht werden. Die Untersuchung dieses Einflusses ist deswegen von Bedeutung, weil die gängigen Modelle zur Adsorption von Gasen von planaren und energetisch homogenen Oberflächen ausgehen. Da jedoch reale Oberflächen mehr oder weniger heterogen sind, ist es schwierig, die Gültigkeit dieser Modelle zu überprüfen [74].

Erste Untersuchungen zur energetischen Heterogenität der Ruße wurden mittels der statischen Gasadsorption als auch Gaskalorimetrie durchgeführt [72,73,-78]. Signifikantes Ergebnis ist, dass bei aktiven Rußen Adsorptionszentren mit unterschiedlichen Wechselwirkungsstärken vorhanden sind. Bei diesen Adsorptionsuntersuchungen wurden die Adsorptionsisothermen aber nur oberhalb von ca. 5%



bis 10% der vollständigen Belegung der Oberfläche mit Gasteilchen bestimmt. D. h. es wurden nur die Adsorptionszentren für Polymerkettensegmente untersucht, die eine eher niedrige Wechselwirkungsenergie haben. Für die Anbindung der Polymere sollten aber vornehmlich die Adsorptionszentren eine Rolle spielen, die eine höhere Wechselwirkungsenergie aufweisen<sup>1</sup>. Diese Adsorptionszentren wurden unlängst mit Hilfe der Technik der inversen Gas Chromatographie (IGC) untersucht [79-85]. Nachteilig bei der IGC ist jedoch, dass aus einem kinetischen Experiment auf eine ein thermodynamisches Gleichgewicht beschreibende Adsorptionsisotherme geschlossen wird, indem auf statische Bedingungen extrapoliert wird.

Zur Charakterisierung des Anteils der geometrischen Rauheit zur Oberflächenaktivität von Furnace-Rußen wurde bislang eine Reihe unterschiedlicher Techniken, wie z. B. die Raster-Kraft- sowie Raster-Tunnel-Mikroskopie [22,86] und unter Anwendung des Konzepts der fraktalen Geometrie [87] Kleinwinkel-, Röntgen- und Neutronen-Streuung [88-92] sowie die volumetrische Gasadsorption [58,93-98], angewendet. Die Ergebnisse sind widersprüchlich. Während nach der Raster-Kraft-Mikroskopie und den Streumethoden z. B. unterschiedliche Rauheiten der Oberflächen von Furnace-Rußen variierender Kennzahlen gefunden wurden, sind nach den Gasadsorptionsexperimenten die Unordnungsstrukturen auf mikroskopischen Längenskalen (< 10 nm) einheitlich, wobei hier allerdings die Beurteilung der Rußoberfläche von sehr rau bis eher glatt variiert.

---

<sup>1</sup> Polymere adsorbieren häufig in Schlaufen an einer Oberfläche (Abb. 1a). Dabei belegt ein Kettensegment einen Adsorptionsplatz. Nachbarplätze auf der Oberfläche können dann aus sterischen Gründen nicht von weiteren Kettensegmenten besetzt werden.

## 2 Zielsetzung und Lösungsweg

Ziel dieser Arbeit ist, zum Verständnis der Adsorptionsvorgänge von Gasen an geometrisch und energetisch heterogenen Rußoberflächen beizutragen. Aus diesem Erkenntnisgewinn heraus sollen dann Rückschlüsse auf die Oberflächenaktivität unterschiedlicher Ruße im Hinblick auf das Verstärkungspotential in elastomeren Werkstoffen gezogen werden:

Zur Erreichung des Forschungsziels wurde eine Anlage bestehend aus zwei volumetrischen Gasadsorptionsapparaturen aufgebaut und die Messgenauigkeit der Systeme überprüft. Diese Apparaturen ermöglichen es, im Unterschied zur inversen Gaschromatographie, Adsorptionsisothermen verschiedener Gase auf direktem Wege, d. h. im thermodynamischen Gleichgewicht, über wenigstens sechs Druckdekaden (0,001 mbar bis 1400 mbar) von sehr niedrigen Belegungen (1/1000-ter Monolage) bis hin zur Multilagenbelegung (ca. 10 Monolagen) zu bestimmen. Mit den Adsorptionsisothermen im Submonolagenbereich werden die Wechselwirkungen der hochenergetischen Adsorptionszentren zu organischen Gasen unterschiedlicher chemischer Struktur und damit die energetische Heterogenität der Rußoberflächen charakterisiert. Die Bestimmungen der isothermen Adsorptionswärmen und Energieverteilungsfunktionen der Adsorptionsplätze erfolgt mit einem iterativen analytischen Verfahren basierend auf numerischer Integration [99-101]. Aus vergleichenden infrarotspektroskopischen Untersuchungen zur Adsorption des Ethens am Furnace-Ruß N220 lassen sich direkt Rückschlüsse auf unterschiedliche Adsorptionszustände ziehen.

Die geometrische Heterogenität (Fraktalität) unterschiedlicher Ruße, Original-Furnace-Ruß, aber auch Gas- und Thermal-Ruß sowie thermisch und chemisch behandelte Furnace-Ruß, soll mit Hilfe der fraktalen FHH-Theorie [102,103] und der Yardstick-Methode [104-107] über die oberflächenfraktale Dimension charakterisiert werden. Die Yardstick-Methode nutzt dabei das Vermögen unterschiedlich großer Gasmoleküle, im Monolagenbereich in die Rauheiten der Oberfläche einzudringen, aus, während die fraktale FHH-Theorie die oberflächenfraktale Dimension aus dem Auffüllen der Rauheiten im Multilagenbereich ermittelt. Es soll geklärt werden, ob die Rußoberfläche rau oder flach ist und ob es Unterschiede in der Rauheit zwischen

den einzelnen Rußtypen mit variierenden DBP-Zahlen und Stickstoffoberflächen gibt. Dazu sollen zunächst die Anwendbarkeit der theoretischen Modelle der fraktalen FHH-Theorie und der Yardstick-Methode überprüft werden. Die Ergebnisse beider Theorien werden miteinander verglichen. Unterstützend werden AFM- und TEM-Messungen durchgeführt.

## 3 Grundlagen

### 3.1 Ruß

#### 3.1.1 Allgemeines

Ruß ist eine nanostrukturierte, aus sphärischen Partikeln bestehende Form des Kohlenstoffs, die noch Anteile (1 bis 10%) anderer Elemente wie Wasserstoff, Schwefel und Sauerstoff, enthält [4,5,108]. Trotz einer Ähnlichkeit zu Graphit unterscheidet sich Ruß deutlich von dieser Modifikation des Kohlenstoffs. Ruß besitzt insbesondere - auch gegenüber vielen anderen Materialien - die herausragende Eigenschaft der Verstärkung von Gummi und ist mit einem jährlichen Bedarf von sechs bis sieben Millionen Tonnen, vornehmlich für die Reifenindustrie, ein sehr wichtiges Chemieprodukt [108]. Im Folgenden wird ein grober Überblick über das Material Ruß gegeben, was für das Verständnis dieser Arbeit von Belang ist.

#### 3.1.2 Herstellungsverfahren

Ruße werden hauptsächlich über eine unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen dargestellt [4,108]. Neben Ruß entstehen Wasserstoff, Oxidationsprodukte (CO und CO<sub>2</sub>) sowie geringfügig teerartige Produkte. Es gibt dabei verschiedene Verfahren, die unterschiedliche Ruße liefern:

Das älteste und einfachste Verfahren zur Rußdarstellung ist das *Flamm-Ruß-Verfahren* [109]. Dabei wird Öl im Unterschuss von Sauerstoff verbrannt. Der Ruß wird an einer kalten Fläche abgeschieden. Die entstandenen Ruße haben eher grobe Partikel und eine breite Größenverteilung dieser Partikel.

Beim *Channel-Ruß-Verfahren* wird Erdgas in einer Vielzahl von kleinen leuchtenden Flammen bei einem hohen Sauerstoffgehalt verbrannt, weshalb die Ausbeute nur bei 3 bis 6% liegt. Der Ruß schlägt sich an wassergekühlten, gerüttelten Eisenrinnen (engl.: channels) nieder. Es werden sehr feinteilige Ruße erhalten. Dieses Verfahren wird heute so gut wie nicht mehr angewandt [110].

Eine Verbesserung des Channel-Verfahrens im Hinblick auf die Ausbeute stellt das *Degussa-Gas-Ruß-Verfahren* dar. Hierbei wird Öl verdampft und mit dem Trägergas Wasserstoff zur Verbrennungsdüse gebracht, wo es mit Luftsauerstoff umgesetzt

wird. Der Ruß schlägt sich an gekühlten rotierenden Trommeln nieder. Der Sauerstoffgehalt der Ruße ist abhängig von der Luftzufuhr. Die Ruße sind wiederum sehr feinteilig (ca. 10 nm) [111].

Der heute meist verwendete Herstellungsprozess ist das *Furnace-Ruß-Verfahren* [112]. Hier wird ein Gemisch aus Öl oder Gas mit einem Unterschuss an Luftsauerstoff in einem Ofen (engl.: furnace) in einer einzigen großen Flamme verbrannt. Der Oxidationsprozess wird durch Einspritzen von Wasser beendet und der Ruß in Zyklonen aufgefangen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in hohen Ausbeuten (30 bis 55%) und in der Möglichkeit, durch Wahl der Reaktionsbedingungen (Luft-Rohstoff-Verhältnis, Ofenverweilzeiten, Zusätze von Alkalimetallen, etc.) die Partikelgröße im Bereich von 10 bis 80 nm zu variieren. Der so entstandene Ruß (Fluffy) ist staubfein und so nur schlecht weiter zu verarbeiten. Daher wird der Fluffy mit Hilfe einer wässrigen Zuckerlösung zu größeren Pellets verperlt [113].

Das *Thermal-Verfahren* beruht im Gegensatz zu den bereits geschilderten Verfahren nicht auf unvollständiger Verbrennung des Rohstoffs, sondern auf der thermischen Spaltung von Erdgas bei 2600°C. Es entstehen Ruße mit sehr großen Partikeln (300 nm bis 500 nm) [114].

Das *Acetylen-Verfahren* beruht ebenfalls auf thermischer Spaltung. Es wird die namensgebende unter Reaktionsbedingungen thermodynamisch labile Verbindung Acetylen bei 800°C zu Ruß, Wasserstoff und teerartigen Produkten zersetzt.

Mit der *Graphitierung* ist eine thermische Weiterverarbeitung der bereits hergestellten Ruße unter Inertgasatmosphäre bei hohen Temperaturen (1000°C bis 3000°C) gemeint. Dabei nähert sich die Struktur des Rußes der des Graphits an [115].

### **3.1.3 Bildungsmechanismen**

Der Bildungsmechanismus von Rußen ist bis heute wegen der schnellen Reaktionskinetik ungeklärt [4]. Innerhalb von einigen zehn Millisekunden lagern sich  $10^5$  bis  $10^9$  Kohlenstoffatome zu Partikelstrukturen zusammen. Die unterschiedlichen Theorien stimmen jedoch weitgehend darin überein, dass die Rußbildung aus drei unterscheidbaren Schritten besteht:

1. Es bilden sich zunächst höher molekulare Rußvorläufer, aus denen im Verlauf der Verbrennung bei fortschreitender Dehydrierung und Aromatisierung größere Rußkernpartikel (1 - 2 nm) entstehen.
2. Diese Partikel wachsen durch Kollision mit weiteren kohlenstoffhaltigen Einheiten. Es bilden sich weitgehend sphärische Primärpartikel (10 nm bis 50 nm), die sich zu den Primäraggregaten zusammenschließen können.
3. Die Primäraggregate schließen sich wiederum aufgrund von van der Waals'schen Wechselwirkungen zu längeren kettenartigen Strukturen (bis zu 1 µm Länge) zusammen. Diese Strukturen werden als Sekundäragglomerate bezeichnet.

Diskutiert werden beim ersten Schritt Bildungstheorien, die von radikalischen wie auch ionischen Anlagerungsmechanismen an Rußkeimen ausgehen. Aber auch die Kondensation von gasförmigen Kohlenwasserstoffen unter Tröpfchenbildung und fortschreitender Karbonisierung (Dehydrierung, Cyclisierung und Aromatisierung) wurde vorgeschlagen [116-118]. In jüngster Vergangenheit hat eine Theorie [55,56], bei der einige Kohlenstoffatome sich zu Fünf- und Sechsringen zusammenlagern, Aufsehen erregt. An der reaktiven Kante dieser Kohlenstoffeinheit befinden sich ungesättigte Valenzen („Dangling Bonds“). Diese Valenzen werden durch weitere Kohlenstoffatome abgesättigt. Im unwahrscheinlichen Fall von 60 Kohlenstoffatomen hätte sich dann ein sphärisches Buckminsterfulleren gebildet. Da sich für jede Theorie experimentelle Hinweise ergeben, ist möglicherweise nicht nur ein einziger Mechanismus für die Bildung erster rußartiger Strukturen verantwortlich.

Beim zweiten Schritt der Rußbildung werden 90% der Rußmasse an die gebildeten Rußkerne angelagert [119,120]. Auch hier sind sicherlich unterschiedliche Mechanismen verantwortlich. Einerseits können Kohlenwasserstoffmoleküle an die Kernpartikel angelagert werden. Andererseits können auch Zusammenschlüsse mit größeren Teilchen bis hin zum Zusammenschluss von zwei Kernpartikeln stattfinden. Die zusammengesetzten Kernpartikel können dann weitere Kohlenstoffeinheiten anlagern und werden so irreversibel durch chemische Bindungen miteinander verknüpft. Die Primäraggregatstruktur ist nach dem Herstellungsprozess daher unveränderlich. Als Mechanismus dieses Vorgangs werden zum Beispiel Modelle ballistischer Sedimentation diskutiert [121-123]. Bei diesen Modellen werden Teilchen statistisch auf einer Oberfläche abgelagert. Bleiben die Teilchen an der

Stelle, wo sie abgelagert wurden, entsteht eine eher raue Oberfläche. Unter dem Einfluss einer Oberflächenspannung können die Teilchen „in einen tiefer gelegenen Platz relaxieren“. Bei Dominanz dieses Prozesses wird die Oberfläche dann glatter. Computersimulationen mit diesem Modell zur Bildung von Rußen sagen dabei eine raue Oberflächen mit einer oberflächenfraktalen Dimension (s. u.)  $D_s \approx 2,6$  voraus [121-123].

Die im dritten Schritt durch Flokkulation gebildeten Sekundäragglomerate werden im Unterschied zu den Primäraggregaten nur über van der Waals'sche Wechselwirkungen zusammengehalten. Daher ist die Bindung eher schwach, und die Sekundärstruktur ist veränderbar.

#### **3.1.4 Primärstruktur**

Als Primärstruktur wird der Aufbau der im zweiten Bildungsschritt entstandenen Primäraggregate bezeichnet [4,108]. Die Primäraggregate sind dabei die kleinste diskrete im Kautschuk dispergierbare Einheit, bestehend aus koaleszierten Primärpartikeln (vgl. Abb. 2). Die sphärischen Primärpartikel stellen die nicht diskreten Komponenten der Aggregate dar. Sie sind nur durch Bindungsbruch vom Aggregat zu trennen, weshalb die Primärstruktur auch als Permanent-Struktur bezeichnet wird.

Die Partikel unterschiedlicher Ruße haben je nach Herstellungsverfahren (s. o.) und Reaktionsbedingungen einen mittleren Durchmesser zwischen 10 nm bis 500 nm. Die Größenverteilung dieser Partikel sind dabei asymmetrisch [124]. Das Maximum liegt bei niedrigen Partikelgrößen. Die Partikelgrößenverteilung von Rußen mit großem mittleren Partikeldurchmesser ist eher breit, während die Partikelgrößenverteilung von Rußen mit kleinem mittleren Partikeldurchmesser eher schmal ist. Die spezifische Oberfläche des Rußes ist abhängig von seiner mittleren Partikelgröße.

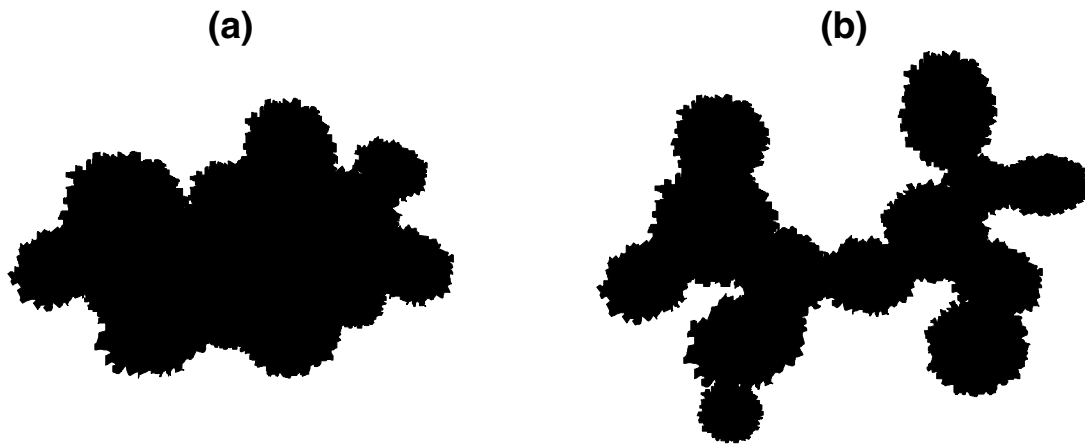


Abb. 2: Schematische Darstellung (a) eines niedrigstrukturierten und (b) eines hochstrukturierten Aggregates

Die Struktur des Aggregates wird dagegen von der Anordnung der Partikel im Aggregat bestimmt. Sind die Partikel eher kompakt angeordnet, hat dieses Aggregat eine niedrige Struktur (Abb. 2a). Bilden die Partikel dagegen ein sehr verzweigtes Aggregat, wird die Struktur als hoch bezeichnet (Abb. 2b). Da ein hochstrukturiertes Aggregat ein hohes Leervolumen hat, dadurch aber auch ein größeres effektives Volumen einnimmt, weist es ein höheres mechanisches Verstärkungspotential auf. Obwohl die Rußaggregate sehr verzweigt sein können, besitzen Furnace-Ruße keine Makro- bzw. Mesoporen, da in Gasadsorptionsexperimenten nur eine sehr schwache Desorptionshysterese beobachtet wird [4].

### 3.1.5 Mikrostruktur

Unter der Mikrostruktur der Ruße wird der Aufbau der Primärpartikel verstanden [108]. Aus frühen Untersuchungen mittels Röntgenstreuung [60-66] und Transmissions-Elektronen-Mikroskopie [53] sowie neueren Raster-Tunnel-mikroskopischen [22,57] und Raman-spektroskopischen Messungen [58] wurden unterschiedliche Modelle abgeleitet und erweitert. Im Wesentlichen lassen sich die verschiedenen Modelle in zwei Gruppen unterteilen: