

**Beeinflussung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung
durch Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen**

Jonas Ziegler

Hannover 2004

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	3
3	Allgemeiner Teil	5
3.1	Verträglichkeit von Polymeren	5
3.1.1	Theorie der Löslichkeit und Mischbarkeit	5
3.1.2	Untersuchungen zur Abhängigkeit der Phasenmorphologie von Löslichkeits parameterdifferenz und der eingetragenen Mischenergie	7
3.1.3	Blendsysteme mit Kautschuken ähnlicher Löslichkeitsparameter	10
3.1.4	Blendsysteme mit Kautschuken unterschiedlicher Löslichkeitsparameter	14
3.2	Füllstoffe	20
3.2.1	Herstellung und Charakterisierung von gefällter Kieselsäure	20
3.2.2	Vergleich von Ruß und Kieselsäuren	26
3.2.3	Dispersion von Füllstoffen	28
3.2.4	Silan-Technologie	31
3.2.4.1	Problematik der Kieselsäure-Silan-Mischungen	32
3.2.5	Silanisierung	34
3.2.5.1	Reaktionsmodell	34
3.2.5.2	Gezielte Silanisierung von Kieselsäure	36
3.3	Kautschuk-Füllstoffwechselwirkung	42
3.3.1	Theorie der Verstärkung	42
3.3.1.1	Hydrodynamische Verstärkung	42
3.3.1.2	Theorie des „Payne-Effektes	44
3.3.2	Polymer-Füllstoffwechselwirkung	45
3.3.2.1	Bound Rubber	47
3.3.2.2	Adsorption von Polymeren aus der Schmelze	48
3.3.2.3	Inverse Gaschromatographie	49
3.3.2.4	Adsorption von niedermolekularen Modellsubstanzen	51
3.4	Verteilung von Füllstoffen	56
3.4.1	Einfluss der Füllstoffkonzentration, Validierung der Methode	56
3.4.2	Einfluss der Struktur, Oberfläche und der Silanolgruppendichte	62
3.4.3	Vergleich mit kommerziellen Rußen	68
3.4.4	Einfluss von modifizierten Kieselsäuren	70
3.4.4.1	Interpartikelwechselwirkung der silanisierten Kieselsäuren	76
3.4.4.2	Dispersion der modifizierten Kieselsäuren	81
3.4.4.3	Zugversuch	83
3.4.5	Einfluss von Weichmacheröl	84
3.4.6	Füllstofftransfer	87
3.5	Einfluss unterschiedlicher Oberflächenaktivitäten von Füllstoffen auf die Vernetzung	92
3.5.1	Theorie der Schwefelvernetzung	92
3.5.2	Beeinflussung der Vernetzungsausbeute durch Füllstoffe	94
3.5.3	Adsorption von Beschleunigermolekülen auf die Füllstoffoberfläche	97

3.5.4	Verteilung des Vernetzungssystems in den diskreten Polymerphasen	102
3.6	Funtionalisierung anderer Füllstoffklassen	102
3.6.1	Neuartige „Silica-Nanopartikel“	102
3.6.1.1	Synthese	102
3.6.1.2	Einsatz als Füllstoff im Kautschuk	103
3.6.2	Cellulose	107
3.6.2.1	Struktur und Eigenschaften der Cellulose	107
3.6.2.2	Cellulose als Füllstoff	109
4	Zusammenfassung	112
5	Experimenteller Teil	115
5.1	Eingesetzte Substanzen	115
5.1.1	Reagenzien	115
5.1.1.1	Feinchemikalien	115
5.1.1.2	Vulkanisationschemikalien	115
5.1.2	Kautschuke	116
5.1.3	Füllstoffe	117
5.1.3.1	Kieselsäuren	117
5.1.3.2	Ruße	118
5.1.3.3	Cellulose	118
5.2	Meßgeräte und Methodenbeschreibung	118
5.2.1	Mischungsherstellung	118
5.2.2	Vulkanisatherstellung	119
5.2.3	Dynamisch mechanische Analyse (DMA)	120
5.2.4	Scherung „Payne-Effekt“-Messungen	120
5.2.5	Dispersionsmessungen	121
5.2.6	Bestimmung des Bound Rubber	121
5.2.7	Elektronenmikroskopie	121
5.2.7.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	121
5.2.7.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	122
5.2.8	FT-IR-Spektroskopie	122
5.2.9	Thermogravimetrie (TGA)	122
5.2.10	GC-MS-Kopplung, Head-Space-Chomatographie	123
5.2.11	Inverse Gaschromatographie	124
5.2.12	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	125
5.3	Synthesen	125
5.3.1	Silanisierung	125
6	Literatur	127

1 Einleitung

Das Leistungsspektrum moderner Elastomere beruht unter anderem auf Eigenschaftskombinationen, die durch das Verschneiden verschiedener Polymere erreicht werden [1-4]. Dadurch können günstige Wechselwirkungen zwischen den Komponenten ausgenutzt und leistungssteigernde Synergismen erzeugt werden. Dies setzt einen bestimmten Grad an Unverträglichkeit voraus. Aus diesem Grunde können sich die Zuschlagsstoffe (Füllstoffe, Vulkanisationssystem etc.) beim Einmischen in den diskreten Polymerphasen verteilen und beeinflussen in einer heute noch nicht eindeutig verstandenen Weise die dynamischen Eigenschaften und das Verschleißverhalten der Vulkanisate [5,6]. Ohne eindeutig in einen Gleichgewichtszustand zu führen, ist das Ergebnis dieses Verteilungsprozesses der Ausdruck der Bilanz der Füllstoff -Polymer- Wechselwirkungen [7]. Speziell in Reifenanwendungen ist es von großem Interesse, zuverlässige Informationen zur Füllstoffverteilung zu haben, da diese vermeintlich schwer kontrollierbare Änderungen der mechanisch-dynamischen Materialeigenschaften sowie Festigkeitseigenschaften auslösen [3]. Dieses hat direkte Auswirkungen auf die Qualitätskonstanz und Leistungsfähigkeit von Reifenlaufflächen.

Es kann darüber hinaus noch angenommen werden, dass die Verteilung des Vernetzungssystems in den aus mehreren Polymeren verschnittenen Kautschukmatrices und die Art der Schwefelbrücken (mono- oder polysulfidisch), durch die die Kieselsäure an die Matrix gebunden ist, durchaus die physikalischen Eigenschaften (insbesondere das Bruch- und Verschleißverhalten) der Produkte beeinflussen [8].

Um die gesteigerten Anforderungen an die Elastomerkomposite zu erfüllen, sind in den vergangenen Jahren umfangreiche Forschungsarbeiten angefertigt worden. Diese Entwicklung führte einerseits zu neuen Polymertypen und andererseits zu speziellen Füllstoffsystemen. Im Fall der in Lösung polymerisierten SBR-Kautschuke ist eine weitgehend unabhängige Variation des Styrol- und Vinylanteils möglich, so dass die Palette der in Emulsion polymerisierten Typen eine Erweiterung findet [9]. Die auf solche Weise zugängliche Vielfalt gezielt herstellbarer Polymervarianten

eröffneten Wege zur maßgeschneiderten Einstellung spezieller Eigenschaftskombinationen innerhalb weiter Grenzen [10, 11]. Außerdem führte die Kombination von gefällten Kieselsäuren und Silanen in der Vergangenheit zu einer substantziellen Verbesserung des Rollwiderstandes und des Nassrutschverhaltens bei gleicher Lebensdauer der PKW-Reifen [6, 7, 12, 13]. Durch "in situ" Modifizierung der Kieselsäure mit bifunktionellen Silanen (z.B. Si69) wird erstens eine gute Dispersion der Kieselsäure erreicht und zweitens eine chemische Anbindung des Füllstoffs an den Kautschuk hergestellt [14-16], die gegenüber nichtsilanisierter Kieselsäure wesentlich verbesserte Abriebeigenschaften zur Folge hat. Neben der ökonomischen Bedeutung sind weiterhin die mit mehr Sicherheit der Produkte und geringerem Energieverbrauch verbundenen ökologischen Fortschritte hervorzuheben. Schon die Verminderung des Rollwiderstandes von Reifen um nur 10 % würde weltweit zu einer Einsparung von ca. 14,7 Mio t Benzin- und 23,5 Mio t Dieselkraftstoff führen [17].