

## Supramolekulare Organisation in Elastomermischungen und ihre mechanischen Konsequenzen

Martin Müller, Robert H. Schuster,  
Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e. V.  
Manfred L. Hallensleben, Uni Hannover

### Einleitung

Es besteht seit langem ein Interesse, die nutzbringende, auf Füllstoffe (Ruß, Kieselsäure) zurückgehende Verstärkung von Elastomeren zu erklären. Die physikalischen Vulkanisateigenschaften lassen sich im Wesentlichen auf die Eigenschaften der Füllstoffe, wie Partikelgröße, Struktur und Oberflächenaktivität, zurückführen [1,2]. In gefüllten Elastomeren wird oberhalb eines Gelpunktes ein dreidimensionales Füllstoffnetzwerk aufgebaut, das die physikalischen Eigenschaften bei geringen Deformationen prägt. Bezeichnend hierfür ist der exponentielle Anstieg des Speichermoduls bei sehr geringen Deformationsamplituden,  $G'_0$ , als Funktion des Füllstoffvolumenbruchs.

Diese von Payne [3] erstmals berichtete Eigenschaft wurde durch die Ausbildung von partiellen Füllstoffnetzwerken erklärt [4], die unabhängig von der Partikelgröße, der Struktur oder der Oberflächenaktivität des Füllstoffes (Ruß oder Kieselsäure) eine analoge supramolekulare Organisation aufweisen [5].

Im Rahmen dieser Arbeit werden polymere Füllstoffe (PS-, BR-Mikrogele) vorgestellt, mit denen das dynamische Eigenschaftsniveau der konventionellen Füllstoffe Ruß und Kieselsäure erreicht wird. Es soll gezeigt werden, in welcher Weise sich die Partikelgröße und die Oberflächenbeschaffenheit auf den Aufbau und die Eigenschaften des supramolekular organisierten Füllstoffnetzwerkes auswirken und welchen Einfluß Mikrogelepartikel, die in die Matrix eingebunden werden können, auf den Speichermodul  $G'_0$  haben.

### Synthese und Methoden

Sphärische, polymere Füllstoffe mit einstellbarer Größe wurden durch eine vernetzende Emulsionscopolymerisation von Styrol mit 10 Gew. % Divinylbenzol erhalten (PS-Mikrogele). Hierbei wurde der Partikeldurchmesser bei konstanter Initiator-, Emulgator- und Pufferkonzentration durch das Monomer-Wasser-Verhältnis gesteuert [6]. Zur Untersuchung von Partikeln gleichen Durchmessers (100 nm) wurde BR-Mikrogele durch eine Nachvernetzung von Polybutadienlatex mit Dicumylperoxid (4 Gew. % →  $T_g = 56\text{ °C}$ ) hergestellt [6]. An gering vernetzten BR-Mikrogelen wurde eine Bromierung vorgenommen (Br-BR-Mikrogele).

Der Partikeldurchmesser aller Mikrogele wurde mit einem elektronischen Bildverarbeitungsverfahren (Analysis 2.11 EsiVision TV, Fa. Soft Imaging Systems) anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM 902, Fa. Zeiss)

bestimmt. Kautschukmischungen wurden auf dem Walzwerk bei RT und einer Mischdauer von 45 min hergestellt und mit einem CBS/S-System vulkanisiert. Von diesen Vulkanisaten wurde der dynamische Speichermodul  $G'_0$  (Torsion, geringe Deformation, 23 °C, Streifenprobe, RDA II, Fa. Rheometrics) bestimmt.

### Ergebnisse

Werden Mikrogele mechanisch in Kautschuke eingemischt, so resultieren zweiphasige Elastomere, deren Phasenmorphologie wegen der festgelegten Partikelgeometrie unabhängig von den rheologischen Mischbedingungen ist. Wird der Volumenbruch  $\phi$  der Mikrogele in der Mischung erhöht, so wird zunächst ein schwacher Anstieg von  $G'_0$  oder  $E'$  beobachtet, der als hydrodynamische Verstärkung [7] zu erklären ist. Oberhalb einer kritischen Konzentration  $\phi_c$  (Gelpunkt des Füllstoffnetzwerkes) steigt  $G'_0$  experimentell an. Die quantitative Bezeichnung

$$G'_0 \equiv G_p \phi^{3,5},$$

die für Ruße und Kieselsäuren vorausgesagt wurde [4], bestätigt sich auch für PS- und BR-Mikrogele. Die Beziehung besagt, dass allein der fraktale Aufbau des Füllstoffnetzwerkes die Energiespeicherung bei geringen Belastungen bewirkt. Als nächste Frage wurde der Einfluss der Partikelgröße untersucht, die in Gl. (1) nicht als Variante erscheint.

### Einfluss der Partikelgröße

Wird, wie in Abb. 1 gezeigt, der Durchmesser des eingesetzten PS-Mikrogels variiert (Matrix: NR), so ergibt sich bei konstantem Füllstoffvolumenbruch ein deutlicher Anstieg des Speichermoduls bei Verringerung der Partikelgröße.

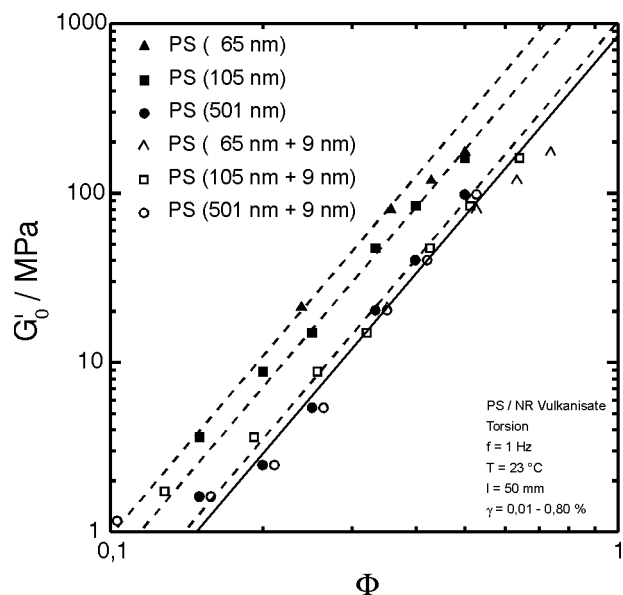


Abb. 1: Einfluß des Partikeldurchmessers auf  $G'_0$  (offene Symbole für Mikrogele plus Schale).

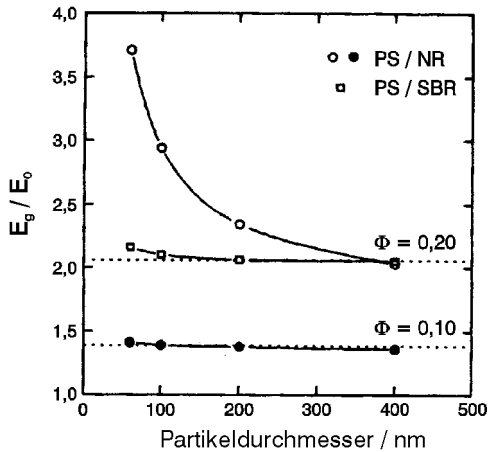


Abb. 2: Einfluss des Partikeldurchmessers und der Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkung auf den normierten Young-Modul [6].

Dieser Effekt ist zunächst unerwartet, da theoretisch nicht explizit vorausgesagt. Wird jedoch in Betracht gezogen, dass bei konstanter Interpartikel-Wechselwirkung die Partikeldichte mit abnehmendem Partikeldurchmesser zunimmt, so steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Interpartikelkontakte, die zu individuellen Mikrogel-Clustern führen. Diese können nun eher durch Cluster-Cluster-Aggregation zu einem Füllstoffnetzwerk führen. Mit abnehmender Partikelgröße verschiebt sich demzufolge der Gelpunkt  $\phi_c$  zu niedrigeren Werten. Dieses führt offensichtlich zu einer Parallelverschiebung der exponentiellen  $G'_o(\phi)$ -Beziehungen und führt zu einem scheinbaren Verstärkungseffekt. Ein ähnlicher Effekt wurde bereits bei BR-Mikrogelen beobachtet [8].

Um diesen Effekt durch eine Masterkurve darzustellen, kann nun eine adsorptiv immobilisierte Kautschukschicht auf der Partikeloberfläche angenommen werden. Diese beträgt im Fall des Systems PS-Mikrogel/NR-Matrix 4 - 5 nm. Wegen der geringen Dimensionen der Adsorbatschicht ist es nicht möglich, sie via DSC oder DMTA nachzuweisen, um diese Hypothese zu überprüfen. In vergleichbaren, rußgefüllten Kautschuken können jedoch Adsorbatschichten von 1 - 5 nm per NMR oder der Messung der Mischungviskosität nachgewiesen werden [9,10].

Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße auf den normierten Young-Modul [6] haben gezeigt, dass die hydrodynamische Verstärkung nur bei grobteiligen Mikrogelpartikeln auftritt. Mit Abnahme der Partikelgröße tritt ein aus hydrodynamischen Ansätzen nicht erklärbarer Verstärkungseffekt auf. In Matrices, die mit dem Mikrogel gut verträglich sind, wo also eine Agglomeration der Mikrogelpartikel durch gute Matrix-Füllstoff-Wechselwirkungen bis zu einem gewissen Grad verhindert wird, sind hydrodynamische Verstärkungseffekte selbst bei kleinen Partikelgrößen erkennbar (Abb. 2).

Im gut verträglichen System PS-Mikrogel/SBR-Matrix (Phenyl-Phenyl-Wechselwirkungen zwischen Füllstoff und Matrix sind möglich) weist der dem Speichermodul proportionale, normierte Young-Modul  $E_g/E_o$  eine nur geringe Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser auf (Abb. 2). Wird die Verträglichkeit wie im System PS-Mikrogel / NR-Matrix verschlechtert, so wächst der Young-Modul mit den Interpartikelwechselwirkungskräften. Dies beruht darauf, dass mit dem Partikeldurchmesser in der Mischung der Interpartikelabstand abnimmt und die Interpartikelwechselwirkungskräfte eine Funktion des Partikel-Partikel-Abstands sind. Ein Vergleich der stark differierenden physikalischen Eigenschaften von NR- und SBR-Vulkanisaten, die mit PS-Mikrogel gefüllt sind, leitet auf die Einflussgröße der Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung über.

**Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Matrix**

Entscheidend für die Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks am Gelpunkt ist die Differenz der Löslichkeitsparameter  $\delta$  beider Komponenten, die ein Maß für die Balance der Füllstoff-Füllstoff- und Füllstoff-Matrix-Wechselwirkungen darstellt. Theoretischen Betrachtungen zufolge ist die Differenz der Löslichkeitsparameter der Grenzflächenspannung  $\gamma_{AB}$  zwischen zwei Polymerphasen A, B proportional [11].

$$\gamma_{AB} = (\delta_A - \delta_B) \cdot r_o[\rho m k T / 6 M]^{0.5}$$

- mit  $r_o \equiv$  Molekülkettenendabstand
- $\rho \equiv$  Dichte
- $m \equiv$  mittleres Molekulargewicht der Monomereinheiten
- $M \equiv$  mittleres Molekulargewicht der Polymere A und B

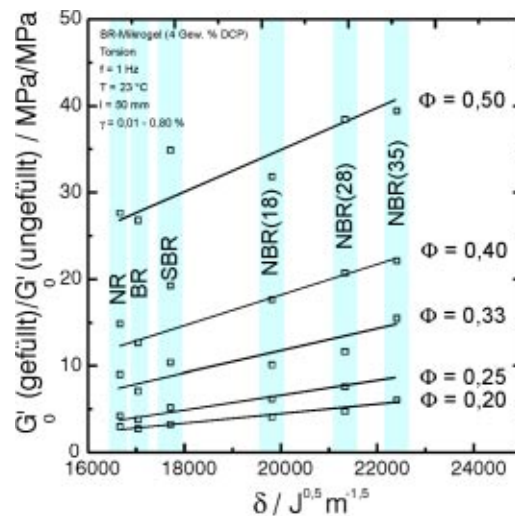


Abb. 3: Einfluss des Löslichkeitsparameters der Matrix auf den normierten Speichermodul (SBR 1500, NBR; ACN-Gehalt in mol %).

Ist die Differenz der Löslichkeitsparameter und damit die Grenzflächenspannung zwischen Füllstoff und Matrix klein, so liegt eine gute Füllstoff-Matrix-Wechselwirkung vor, und der Füllstoff kann von der Matrix gut benetzt werden. Es tritt noch keine Perkolation auf. Bei einer hohen Differenz der Löslichkeitsparameter aggregieren jedoch bei gleichem Füllstoffvolumenbruch die Partikel wegen der schlechten Wechselwirkung bzw. Benetzbarkeit mit dem Matrixkautschuk.

Nach diesem Konzept ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Vulkanisateigenschaften und dem Equivalent der Grenzflächenspannung. Abbildung 3 zeigt hierzu eine Auftragung des normierten, dynamischen Speichermoduls als Funktion des Löslichkeitsparameters der Kautschuke (NR, BR, SBR, NBR) und Füllstoffvolumenbrüche. Die Berechnung der  $\delta$ -Werte erfolgt nach [12 - 14]

$$\delta = 17,17 - 0,0069(V) + 0,0272(S) + 0,1522(ACN)$$

mit V ≙ Vinylgehalt in Gew. %  
 S ≙ Styrolgehalt in Gew. %  
 ACN ≙ Acrylnitrilgehalt in Gew. %

### Chemische Anbindung des Füllstoffs an die Matrix

Eine chemische Anbindung des Füllstoffs an die Matrix wird mit bromiertem BR-Mikrogel (Br-BR) realisiert. Bei diesem werden während der Vulkanisation durch die thermische Abspaltung von Bromwasserstoff Radikalzentren gebildet, die das Mikrogel an die umgebende Matrix anbinden. Die hierbei erfolgende chemische Anbindung des Füllstoffs führt zu einer Immobilisierung einer Grenzschicht, so dass eine Vergrößerung des effektiv wirksamen Füllstoffvolumenbruchs zu einer deutlichen Erhöhung des Speichermoduls gegenüber dem nur schwach angebundenen BR-Mikrogel führt (Abb. 4).

Als Nebenaspekt sollte beim Vergleich beider Systeme berücksichtigt werden, dass das Brom bei der Herstellung der Kautschukmischungen eine Absenkung der Perkolationsschwelle hervorruft und durch die Nachvernetzung während der Vulkanisation ein härterer Füllstoff erhalten wird.

#### Literatur

[1] G. Kraus, Reinforcement of Elastomers, Interscience Publishers, New York, (1965)  
 [2] J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, Carbon Black (Science and Technology), 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, (1993)

[3] A. R. Payne, Rubber Chem. Technol. **36** (1963) 147  
 [4] M. Klüppel und G. Heinrich, Rubber Chem. Technol. **68** (1995) 623  
 [5] R. H. Schuster, M. Klüppel, J. Schramm und G. Heinrich, 153th meeting Rubber Div., Am. Chem. Soc., Indianapolis, Mai 1998  
 [6] A. Bischoff, Dissertation, Universität Hannover, (1992)  
 [7] E. Guth und O. Gold, Phys. Rev. **53** (1938) 322  
 [8] M. Klüppel, M. Müller, T. Früh und R. H. Schuster, Int. Rubber Conf., Paris, (1998)  
 [9] J. O'Brien, E. Cashell, G. E. Wardell und V. J. McBrierty, Rubber Chem. Technol. **50(4)** (1977) 747  
 [10] P. P. A. Smit und A. K. v. d. Vegt, Kautsch. Gummi Kunstst. **23(4)** (1970) 147  
 [11] E. Helfand und Y. Tagami, J. Chem. Phys. **56** (1972) 3592  
 [12] H. M. Issel, Dissertation, Universität Hannover, (1993)  
 [13] V. Peterseim, Dissertation, Universität Hannover, (1995)  
 [14] R. H. Schuster, H. M. Issel, V. Peterseim, Rubber Chem. Technol. **69** (1996) 769

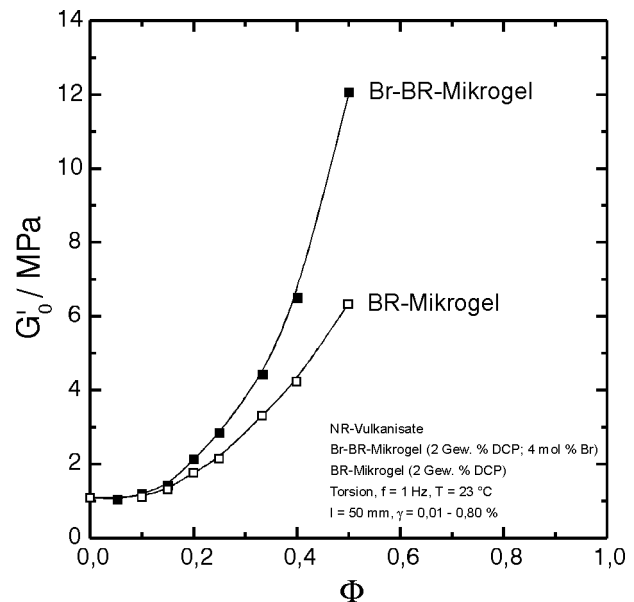


Abb 4: Einfluss der chemischen Anbindung des Füllstoffs an die Matrix.