Elastomer / Schichtsilikat Komposite:

Einfluss der Füllstoffstruktur auf mechanische, dynamische und Gasbarriere-Eigenschaften

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs Universität Freiburg im Breisgau

Vorgelegt von
Frank Schön
aus Creußen

Freiburg im Breisgau, Januar 2004

Vorsitzender des Promotionsausschusses:	Prof. Dr. G. E. Schulz
Betreuer der Arbeit:	Prof. Dr. W. Gronski
Referent:	Prof. Dr. W. Gronski
Korreferent:	Prof. Dr. Dr. C. Friedrich

Tag der Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses: 06.05.2004

Die vorliegende Arbeit wurde von Januar 2001 bis Januar 2004 am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg und am Freiburger Materialforschungszentrum in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Gronski angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Gronski für die sehr interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und die zahlreichen Anregungen, die immer den nötigen Freiraum für die Arbeit ließen.

Herrn Prof. Dr. Dr. C. Friedrich danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 428.

Bei Dr. Ralf Thomann möchte ich mich für die zahlreichen TEM-Aufnahmen bedanken. Besonders danke ich auch Wolfgang Schemionek für seine unkomplizierte und stete Hilfsbereitschaft bei messtechnischen Problemen.

Herzlichen Dank auch an Dr. Claudia Staudt-Bickel für die Möglichkeit, Permeationsmessungen in ihrer Arbeitsgruppe an der Uni Heidelberg durchführen zu können sowie an Sandra Hess für ihre große Hilfsbereitschaft.

Prof. Dr. B. Stühn und Dr. Sergej Zhukov danke ich für die SAXS-Messungen und die sehr umfangreichen Untersuchungen mittels dielektrischer Spektroskopie.

Prof. Dr. A.H.E. Müller danke ich für die Nutzungsmöglichkeit der Anionikapparatur in Bayreuth und Mabel Graf für ihre Hilfe bei der Synthese.

Prof. V.P. Privalko und seinen Mitarbeitern danke ich für die Durchführung der thermomechanischen Messungen.

Des weiteren bedanke ich mich bei Peter Wehrmann und Malte Wiemann für ihr großes Engagement im Rahmen ihrer Mitarbeiterpraktika.

Den Mitarbeitern der Mechanikwerkstatt danke ich herzlich für die Konstruktion der Permeationsapparatur.

Bei Steffen Geppert, Peter Arends, Gabriela Savin und Matthias Krause möchte ich mich für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre bedanken. Nicht zu vergessen natürlich die vielen Teestunden im Kabuff von Joseph Somprowsky.

Bei Brigitte Mayer möchte ich mich für die vielen Aufmunterungen während dieser Zeit und das Korrekturlesen der Arbeit bedanken.

Meinen Eltern ein großes Dankeschön für ihre Unterstützung während des gesamten Studiums.

Publikationen

F.Schön, W. Gronski, R.Thomann, *Macromol. Symp.*, **2002**, *189*, 105-110

“Shear Controlled Morphology of Rubber/Organoclay Nanocomposites and Dynamic Mechanical Analysis”

F.Schön, W. Gronski, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2003**, *56*, 166-171

“Filler Networking of Silica and Organoclay in Rubber Composites: Reinforcement and Dynamic-Mechanical Properties”

Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G., Schön F., Gronski W.; Staneva R., Stühn B., *Macromol. Chem. Phys.* , **2003**, *204*, 1480-85

"Structure and Thermoelastic Behavior of Synthetic Rubber/Organoclay Nanocomposites“

Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G., Schön F., Gronski W., *e-Polymers*, **2003**, *no. 038*

"Interfacial Interactions - Controlled Thermoelastic Behavior of Synthetic Rubber/Organoclay Nanocomposites“

Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G., Schön F., Gronski W., *Adv. Compos. Let.*, **2003**, *12*, 69-72

“Thermoelastic behaviour of synthetic rubber/organoclay nanocomposites at low elongations”

Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G., Schön F., Gronski W. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **2003**, *B42*, 1183-96

"Interfacial Interactions - Controlled Thermoelasticity and Stress Relaxation Behavior of Synthetic Rubber/Organoclay Nanocomposites“

Ausgewählte Vorträge

F. Schön, W. Gronski

„Rubber / Layered Silicate Nanocomposites: Shear-Controlled Morphology and DMA Investigations"
SFB 428 Doktorandenkolleg, Waldau, Dezember 2001

F. Schön, W. Gronski

„Dynamische Eigenschaften von Kautschuk/Schichtsilikat Materialien"
DKG - Forschungsprojekte-Präsentation, März 2002, Fulda

F. Schön, W. Gronski

"Filler Networking in Rubber-Composites"
SFB 428 Doktorandenkolleg, Waldau, November 2002

F. Schön, W. Gronski

"Reinforcement and Filler Networking In Rubber/Organoclay Nanocomposites"
IRC, Juli 2003, Nürnberg

F. Schön, W. Gronski

"Characterization and Properties of Organoclay Nanofillers in Rubber Composites"
Eurofillers, September 2003, Alicante (Spanien)

Poster

F. Schön, W. Gronski

"Shear Controlled Morphology of Rubber / Organoclay Nanocomposites and DMA investigations"
Polymer Processing Society (PPS) Regional Meeting, Oktober 2001 Antalya (Türkei),

F. Schön, W. Gronski, S. Zhukov, R. Staneva and B. Stühn

"Reinforcement, Barrier Properties and Confinement in Rubber / Layered Silicate Nanocomposites"
EPF Summer School, Mai 2003, Gargnano (Italien)

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 10

1.1 Kautschukmischungen 10

1.2 Verstärkung durch Füllstoffe 10

1.3 Schichtsilikate als Füllstoff 15

2 ZIELSETZUNG 21

3 HERSTELLUNG VON KAUTSCHUK/SCHICHTSILIKAT-KOMPOSITEN 22

3.1 Auswahl der Komposite 22

3.2 Compoundieren 26

3.3 Vulkanisation 26

4 ANALYSE DER FÜLLSTOFFSTRUKTUR UND –DISPERSION 28

4.1 Einleitung 28

4.2 Schichtabstand – SAXS 28

4.3 Dispersionsgrad und Aspektverhältnis – TEM 32

4.3.1 Einfluss des Schichtsilikat-Modifikators auf die Morphologie in SBR 32

4.3.2 Einfluss der Matrixpolarität 33

4.3.3 Einfluss der Scherkräfte beim Mischprozess 39

5 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER KOMPOSITE 43

5.1 Einleitung 43

5.2 SBR-Komposite mit verschiedenen Organoclays 43

5.3 SBR/OC3-Reihe 45

5.4 Eigenschaftsvergleich der SBR/OC3-Komposite mit Kieselsäure-gefüllten Kompositen (SBR/VN3) 48

5.5 CR/OC2-Reihe 51

5.6 Einfluss des Aspektverhältnisses und der Partikelgröße auf die Verstärkungseigenschaften 53

6 DYNAMISCH-MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER KOMPOSITE 56

6.1 Einleitung 56

6.2 Temperaturabhängige Messungen 56

6.3 Deformationsabhängige Messungen – Payne-Effekt 62

7 GASBARRIERE-EIGENSCHAFTEN VON SBR/OC-KOMPOSITEN 66

7.1 Einleitung 66

7.2 Messprinzip 67

7.3 Permeationseigenschaften verschiedener SBR/OC-Komposite 70

8 KETTENDYNAMIK IN POLYISOPREN/SCHICHTSILIKAT-KOMPOSITEN 72

8.1 Einleitung 72

8.2 OC-Komposit mit OH-terminiertem Polyisopren 74

8.3 PI-NMe_2-modifiziertes Schichtsilikat 76

8.3.1 Syntheseweg 76

8.3.2 Analyse der Schichtsilikatdispersion und der Schichtabstände 78

8.3.3 Dielektrische Eigenschaften von PI-NMe_2/Somasif 82

9 EXPERIMENTELLER TEIL 88

9.1 Verwendete Polymere und Füllstoffe 88

9.2 Herstellung der Kautschuk/OC-Komposite 89

9.3 Vulkanisation der Komposite 90

9.4 Anionische Polymerisation 90

9.4.1 Beschreibung der Apparatur 90

9.4.2 Verwendete Substanzen und deren Reinigung 92

9.4.3 Synthese von OH-terminiertem Polyisopren (PI-OH) 94

9.4.4 Synthese von dimethylamino-terminiertem Polyisopren (PI-NMe_2) 95

9.5 Modifizierung von Somasif ME 100 mit PI-NMe_2 96

9.6 Lösungsinterkalation von PIOH in OC3 96

9.7 Verwendete Geräte und Messmethoden 97

10 KURZZUSAMMENFASSUNG 101

11 LITERATUR 102

12 LEBENSLAUF 106

1 Einleitung

1.1 Kautschukmischungen[1]

Das Einsatzgebiet von Elastomeren ist sehr vielfältig und reicht vom Fahrzeugreifen über Schuhsohlen zu Dämpfungs- und Dichtungselementen. Dieses breite Eigenschaftsspektrum kann nur durch die Verwendung von Kautschukmischungen erreicht werden, die im allgemeinen sehr komplex aufgebaut sind und eine große Anzahl an Zuschlagstoffen beinhalten. Für die Vulkanisation werden meist Systeme aus Vulkanisiermittel (Schwefel, Peroxide, Amine, u.a.), Beschleunigern (Sulfenamide, Thiazole, Thiurame, Carbamate, u.a.), Aktivatoren (Stearinsäure und Zinkoxid) und Verzögerern (Cyclohexylthiophthalimid, u.a.) verwendet. Dabei bewirken die Vulkanisiermittel die chemische Vernetzung des Kautschuks zu einem temperaturstabilen Elastomer. Das Beschleunigersystem, dessen Effektivität durch das Aktivatorsystem verstärkt wird, regelt die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Verzögerer verlängern die Scorchzeit und werden dann eingesetzt, wenn kein Beschleunigersystem mit der gewünschten Anvulkanisationszeit gefunden wird. Daneben werden fast immer Füllstoffe zur Verstärkung (v.a. Ruß und Kieselsäure), Weichmacher, Alterungsschutzmittel und Verarbeitungshilfsmittel zugesetzt. Bei Verwendung von Kieselsäure werden außerdem zur chemischen Anbindung an die Matrix häufig Silankopplungsreagenzien eingesetzt.[2] Die Kunst des Compoundierens liegt darin, die Komponenten so auszuwählen und im richtigen Verhältnis einzusetzen, dass dabei eine Mischung entsteht, die alle chemischen und physikalischen Bedingungen für das Endprodukt erfüllt und die Verarbeitbarkeit auf den gebräuchlichen Maschinen gewährleistet.

1.2 Verstärkung durch Füllstoffe

Füllstoffe werden bei Kautschuken selten nur zur Kostensenkung eingesetzt, in den meisten Fällen werden sie verwendet, um die Kautschukmatrix zu verstärken.[3] Allgemein wird Verstärkung als Fähigkeit definiert, die Steifigkeit vulkanisierter Compounds zu erhöhen und verschiedene Eigenschaften der Vulkanisate, wie Zugfestigkeit, Abriebfestigkeit und Reißfestigkeit zu verbessern. Auch die Spannungswerte und die Härte werden durch den Zusatz von Füllstoffen erhöht, andere Eigenschaften, wie z.B. die Reißdehnung aber vermindert. Je nach

Auswirkung der Füllstoffe auf die Materialeigenschaften erfolgt dabei eine Klassifizierung in nichtverstärkende (inaktive) und verstärkende (aktive) Füllstoffe. Dabei ist die Partikelgröße der Füllstoffe von zentraler Bedeutung (Abb. 1.1).

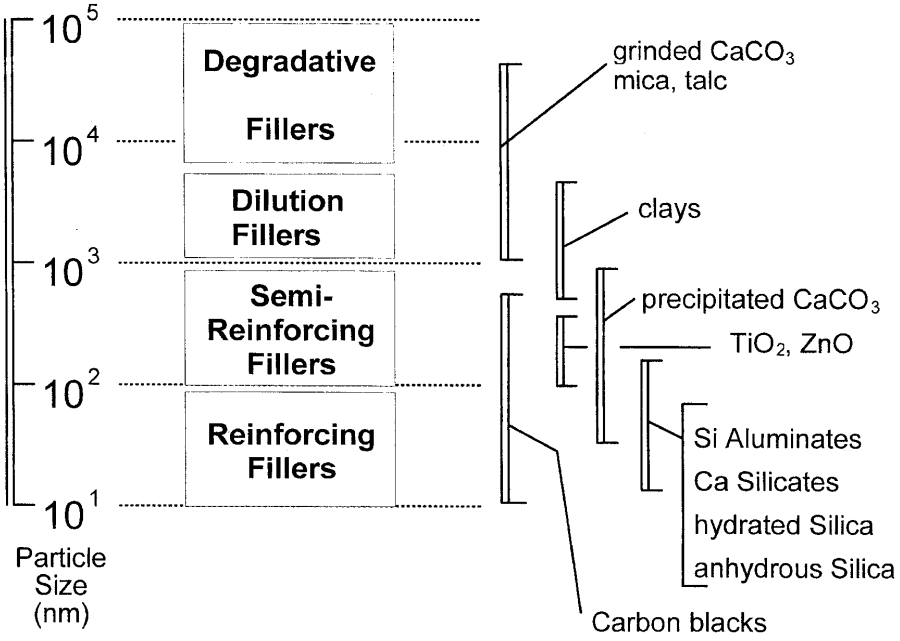


Abb. 1.1: Klassifikation der Füllstoffe nach der Partikelgröße[4]

Partikel ab einem Durchmesser von 1 µm zeigen keinen Verstärkungseffekt mehr, da ihre spezifische Oberfläche und damit die Kontaktfläche zwischen Füllstoff und Polymer mit 6 m^2/cm^3 zu gering ist, eine spezifische Oberfläche von 300-400 m^2/cm^3 stellt die obere Grenze dispergierbarer Füllstoffe dar.[5] Bei Partikelgrößen unter 100 nm spielt v.a. die Struktur, d.h. die räumliche Komplexität der Aggregate und Agglomerate eine entscheidende Rolle bei der Verstärkung. Die am häufigsten verwendeten verstärkenden Füllstoffe Ruß und Kieselsäure formen Aggregate, die sich zu Agglomeraten und Clustern zusammenlagern. In Abb. 1.2 sind die Dimensionen der Füllstoffpartikel, -aggregate und –agglomerate von Ruß und Kieselsäure im Vergleich mit den relevanten Dimensionen der Polymere dargestellt. Diese beiden Füllstoffe finden v.a. in der Reifenindustrie Verwendung. So wird die Leistung einer NR-Reifenlauffläche durch Zugabe von Ruß von ca. 2000 km auf über 50000 km gesteigert[1], auch die Modulwerte von Elastomeren werden durch den Zusatz von Füllstoffen um ein Vielfaches gesteigert. Aufgrund dieser eigenschaftsverbessernden Wirkung der Füllstoffe gibt es kaum ungefüllte Vulkanisate.

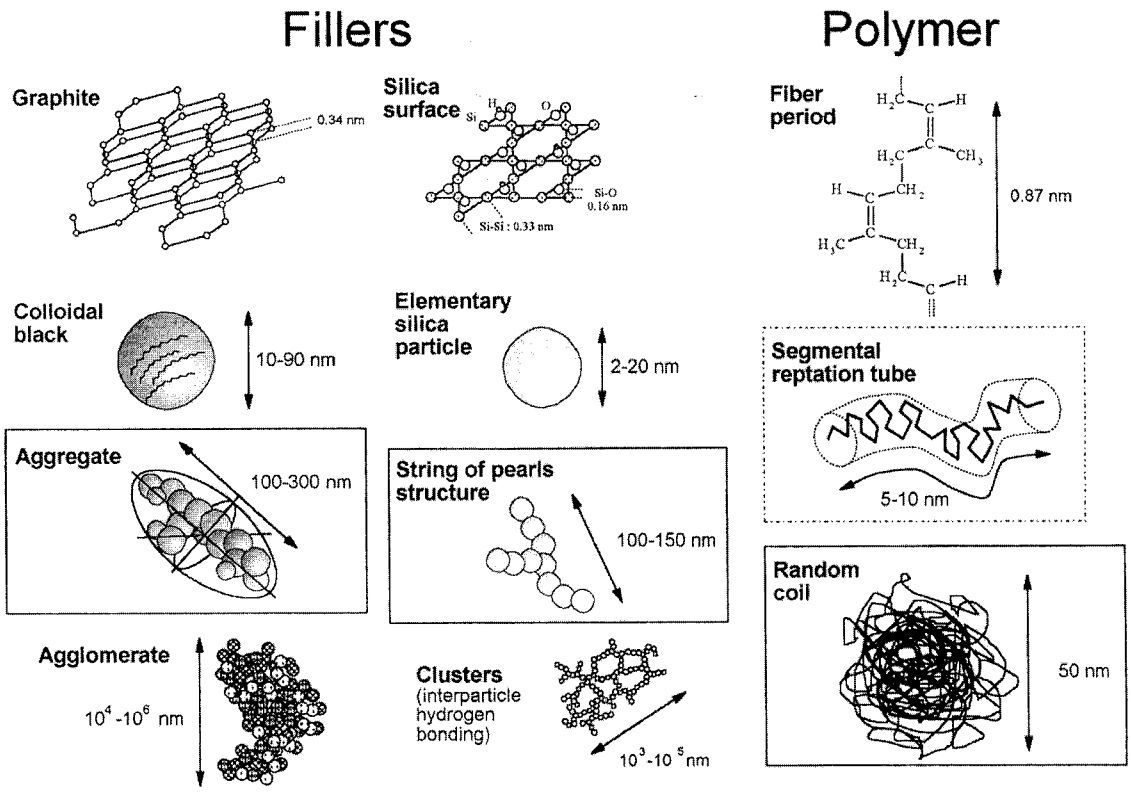


Abb. 1.2: Relevante Dimensionen für Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen[4]

Neben der Partikelgröße und deren Struktur wird die Verstärkung auch durch die Oberflächenaktivität der Partikel beeinflusst. Diese ist der entscheidende Faktor für die Füllstoff-Füllstoff- und die Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen, die von Wolff, Wang und Donnet intensiv untersucht wurden.[6-9]

Ein wichtiges Kriterium für die Verstärkung stellt die Füllstoffperkolationsschwelle dar. Unterhalb dieser liegt noch kein Füllstoffnetzwerk vor, nur die hydrodynamische Verstärkung liefert einen Beitrag zum Modul. Dieser wird durch die Smallwood-Gleichung für sphärische Partikel beschrieben:[10]

$$E = E_0(1+2{,}5\phi) \qquad (1\text{-}1)$$

Diese Gleichung wurde von Guth um einen quadratischen Term erweitert, der die Wechselwirkung zwischen Füllstoffpartikeln berücksichtigt.[11]

Des weiteren wurde der Begriff des effektiven Füllstoffvolumen eingeführt. Dort wird der Anteil des eingeschlossenen Kautschuks mit zum Füllstoff gerechnet, so dass man folgende Gleichung erhält:[12]

$$E = E_0(1+2{,}5\phi_{eff}+14{,}1\phi_{eff}^2) \qquad (1\text{-}2)$$

Für nichtsphärische Füllstoffe wird ein Formfaktor f eingeführt, der die Anisotropie der Partikel berücksichtigt.[13] Weitere Theorien zur Verstärkung von Polymeren sind in einem Übersichtsartikel von Ahmed und Jones zusammengestellt.[14]

Wird die Perkolationsschwelle des Füllstoffs überschritten, gelten obige Gleichungen nicht mehr. Während man unterhalb der Perkolationsschwelle bei Vernachlässigung des quadratischen Terms eine lineare Abhängigkeit des Excessmoduls $(E-E_0/E_0)$ von ϕ erhält, ist er oberhalb der Perkolationsschwelle nach Huber und Vilgis für fraktale Füllstoffe proportional zu ϕ^4.[15]

Bei Vorhandensein eines Füllstoffnetzwerkes werden v.a. auch die dynamischen Eigenschaften stark beeinflusst.[16,17]. Im Gegensatz zu ungefüllten Polymeren zeigen gefüllte ein stark deformationsabhängiges, also nichtlineares Verhalten. Bei gefüllten Kautschuken wird dieses Verhalten als Payne-Effekt bezeichnet.[18] Danach addieren sich die Beiträge des reinen Elastomernetzwerkes, der hydrodynamischen Verstärkung durch den Füllstoff, der Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen sowie der Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen (Füllstoffnetzwerkbeitrag) zu einem Gesamtmodul. Bei geringer Deformationsamplitude resultiert bei Vorhandensein eines Füllstoffnetzwerkes eine starke Erhöhung des Speichermoduls G', bei steigender Deformation bricht das Füllstoffnetzwerk zusammen und der Modul sinkt auf das Niveau der hydrodynamischen Verstärkung ab (Abb. 1.3).[15,19]

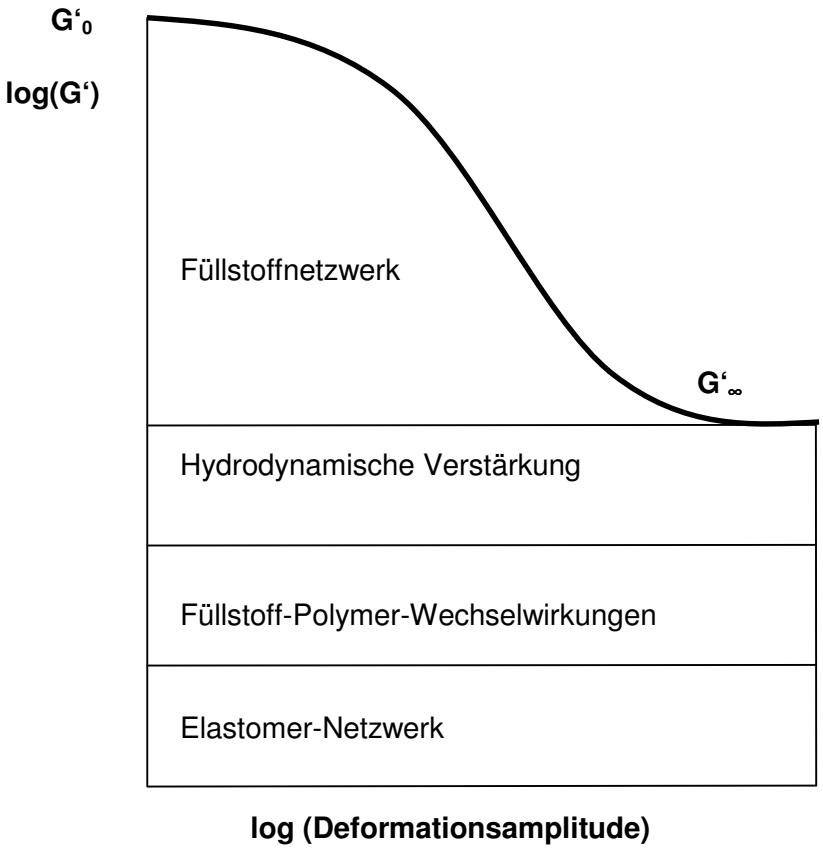


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Payne-Effekts[15]

Die Theorie über Füllstoffnetzwerke in Elastomeren, die hauptsächlich auf rußgefüllten Systemen basiert, wurde von Heinrich und Klüppel zusammengefasst.[20] Für das Auseinanderbrechen und den Wiederaufbau eines Füllstoffnetzwerkes unter dynamischer Belastung existieren verschiedene Modelle. Kraus entwickelte ein phänomenologisches Agglomerations-Deagglomerations-Modell,[21] Huber und Vilgis beschrieben den Payne-Effekt mit einem erweiterten Zener-Modell[15], außerdem wurden auch verschiedene semi-empirische Modelle entwickelt.[22,23]

Für die Reifeneigenschaften sind auch die dynamischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz sehr wichtig. Als Maß für diese Eigenschaften wird der Verlustfaktor tanδ genommen, der über das Verhältnis von gespeicherter zu dissipierter Energie definiert ist. Die Rolleigenschaften entsprechen dabei einer oszillatorischen Deformation mit geringen Frequenzen (10-100 Hz) in einem Temperaturbereich von 50-80°C, die Nassrutschfestigkeit ist abhängig von der Straßenrauhigkeit und entspricht einer dynamischen Deformation mit hohen

Frequenzen (10^4 - 10^7 Hz) bei Raumtemperatur.[16] Ziel ist es, über die Auswahl geeigneter Füllstoffe den Rollwiderstand und damit den Benzinverbrauch zu minimieren (niedrige tanδ -Werte) und das Nassrutschverhalten zu verbessern (hohe tanδ -Werte).

1.3 Schichtsilikate als Füllstoff

Schichtsilikate haben in den letzten Jahren enorme Bedeutung als Füllstoff für Polymere erlangt. Eine Übersicht über die Fülle von Artikeln wurde in verschiedenen Review-Artikeln gegeben.[24-28] Allerdings lassen sich die hydrophilen Schichtsilikate im reinen Zustand nur in wasserlöslichen Polymeren wie Polyethylenoxid[29] oder Polyvinylalkohol[30] dispergieren. Für hydrophobe Polymere werden meist organisch modifizierte Schichtsilikate, auch Organoclays genannt, verwendet. Die eingesetzten Schichtsilikate basieren meist auf Montmorollinit [$(Al_{3,2}Mg_{0,8})Si_8O_{20}(OH)_4Na_{0,8}$] oder Hectorit [$(Mg_{3,2}Li_{0,8})Si_8O_{20}(OH)_4Na_{0,8}$].[28]

Montmorollinit ist Hauptbestandteil von Bentonit, einem Gestein, das weltweit verbreitet ist und u.a. im Tertiär in Bayern im Gebiet Moosburg-Landshut-Mainburg vorkommt. [31] Hectorite kommen weitaus seltener vor und sind auch als synthetische Produkte auf dem Markt, z.B. Somasif ME 100, das durch mehrstündiges Erhitzen von Talk [$Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$] mit Na_2SiF_6 hergestellt wird.[32]. Diese quellfähigen 2:1 Schichtsilikate gehören zur Klasse der Smectite, deren Struktur in Abb. 1.4 zu sehen ist.

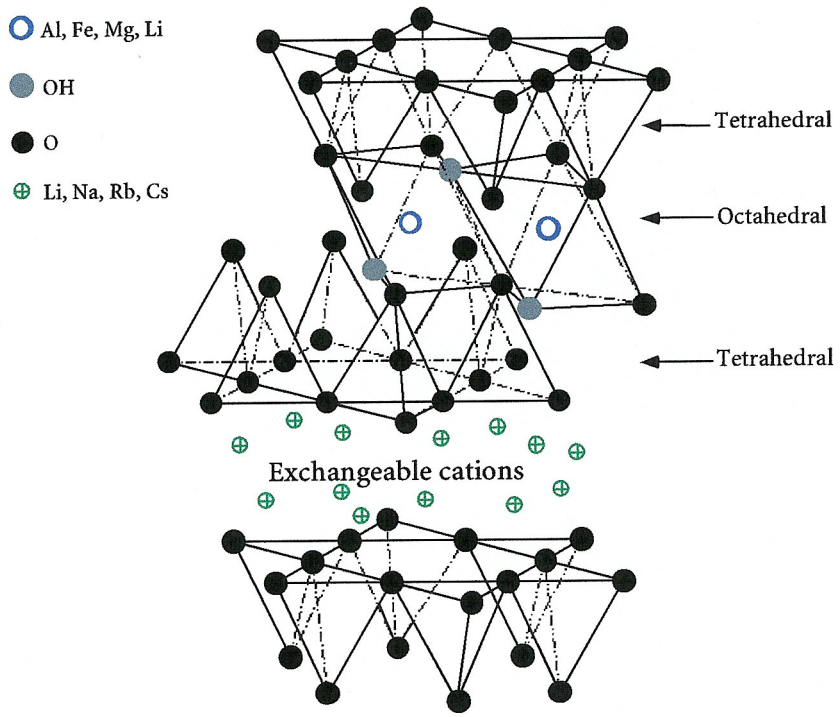
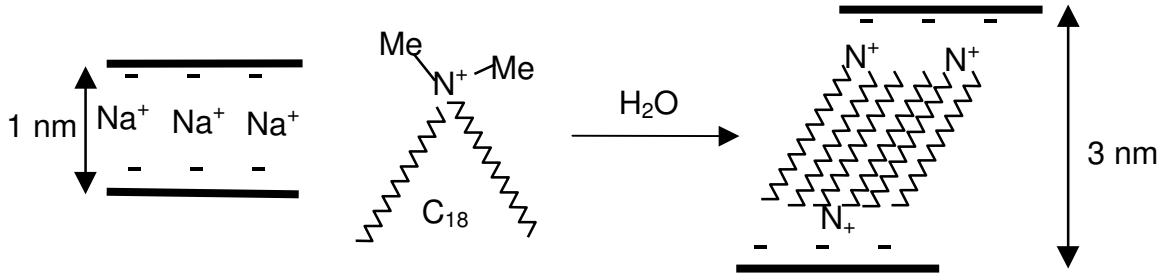


Abb. 1.4: Struktur von 2:1 Schichtsilikaten[25]

Die Struktur besteht aus [SiO_4]-Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffionen so zu Schichten verknüpft sind, dass alle Spitzen in eine Richtung weisen, und [M(O,OH)]-Oktaedern, die über Kanten zu einer Oktaederschicht verknüpft sind. Bei den Dreischichtmineralen sind 2 Tetraederschichten an eine Oktaederschicht kondensiert, so dass eine Gesamtschichtdicke von etwa 1 nm entsteht. Dabei gehören die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern an; alle Sauerstoffionen der Oktaederschicht, die nicht gleichzeitig zu einem [SiO_4]-Tetraeder gehören, liegen als OH^--Ionen vor. Beim dioktaedrischen Montmorollinit ist ein Teil der dreiwertigen Al^{3+}-Kationen in den Oktaederpositionen durch Mg^{2+}-Kationen ersetzt, woraus eine partiell negative Ladung der gesamten Schicht resultiert (mittlere Schichtladung der Formeleinheit: 0,25-0,4). Die negative Schichtladung ergibt sich beim trioktaedrischen Hectorit durch die partielle Substitution von Mg^{2+}-Ionen der Oktaeder durch einwertige Li^+-Kationen. Zum Ladungsausgleich dienen Na^+-Ionen oder Ca^{2+}-Ionen, die zwischen die Schichten eingelagert sind. Diese können durch andere Kationen ausgetauscht werden.

Diese Eigenschaft der Tonminerale macht man sich zunutze, um organische Kationen wie Alkylammonium- oder Phosphonium-Ionen zwischen die Schichten einzulagern und das Schichtsilikat dadurch mit unpolaren Polymeren verträglich zu machen (Schema 1-1).

Schema 1-1: Kationenaustausch in Schichtsilikaten



Organoclay

Meist tragen die Ammoniumverbindungen ein oder zwei Alkylketten mit 12-18 Kohlenstoffatomen. Dabei wächst der Schichtabstand mit steigender Anzahl an C-Atomen und mit wachsender Austauschkapazität c_i des Schichtsilikats. Diese ist definiert als Quotient der mittleren Schichtladung $\overline{\xi}$ und der mittleren Molmasse $\overline{M}$ der Formeleinheit:[31]

$$c_i = 1000 \frac{\overline{\xi}}{\overline{M}} \qquad (1\text{-}3)$$

Zusätzlich können diese Alkylammoniumverbindungen auch funktionelle Gruppen tragen, die mit dem Matrixpolymer reagieren oder auch als Initiatoren fungieren und somit die Wechselwirkung zwischen Polymer und Füllstoff verbessern.[28]

Bei tiefen Temperaturen nehmen die Alkylketten, die elektrostatisch an die Silikatoberfläche gebunden sind, eine all-trans Konformation ein und sind abhängig von der Anzahl der Alkylketten und deren Packungsdichte gegenüber der Flächennormalen der Silikatschichten geneigt. Wenn die Temperatur erhöht wird, kommt es zu Transformationen der Konformation von trans zu gauche und schließlich zur Ausbildung einer ungeordneten flüssigkeitsähnlichen Phase. Dies

konnte durch IR- und NMR-Messungen[33,34] sowie anhand von Computersimulationen[35] gezeigt werden.

Für die Herstellung von Polymer/Schichtsilikat-Nanokompositen gibt es im wesentlichen drei Methoden: Lösungsinterkalation von Polymeren, in situ Polymerisationsmethoden und die Interkalation von Polymeren in der Schmelze.[28]

Die Lösungsinterkalation ist vor allem für wasserlösliche Polymere wie PEO[29] und PVA[36] interessant, da diese direkt mit einer wässrigen Dispersion der Schichtsilikate gemischt werden können. Aber auch PS[37] und andere Polymere können in organischen Lösungsmitteln zwischen die Schichten eingequollen werden.[38]

Bei den in situ Polymerisationsmethoden wird das Monomer selbst oder als Lösung in das Schichtsilikat eingequollen und dann die Polymerisation gestartet. Diese Technik ist schon lange bekannt,[39] wurde aber erst in den letzten Jahren durch die Entdeckung der Verstärkungswirkung der Schichtsilikate für Polymere wieder intensiv genutzt.[40] Auf diesem Weg wurden u.a. Komposite mit Nylon 6,[41] PE,[42] Polyimid[43] und PET[44] hergestellt. Je nachdem, wie gut das Monomer zwischen die Schichten einquillt, erhält man interkalierte oder exfolierte Komposite. Eine sehr elegante Methode, bei der man sichergeht, dass die Polymerisation zwischen den Schichten abläuft, ist eine kontrollierte Polymerisation ausgehend von einer Initiatorfunktion, die über die Ammoniumverbindung beim Kationenaustausch in das Schichtsilikat gebracht wurde.[45]

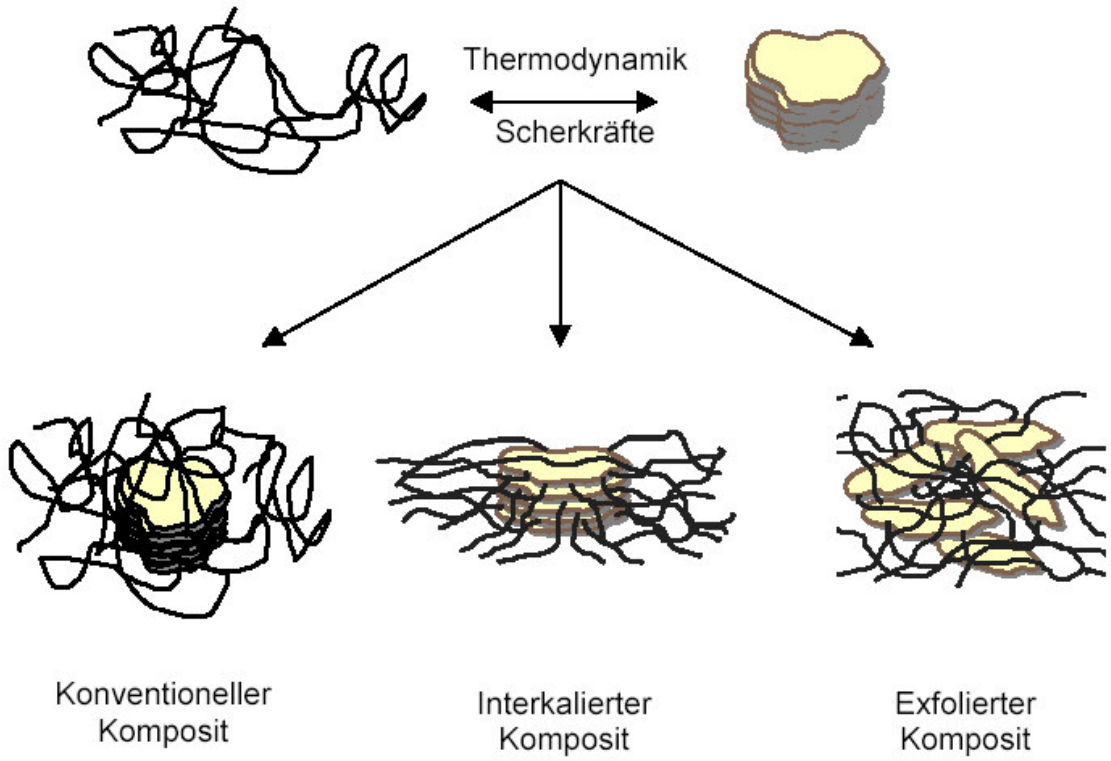
Für industrielle Anwendungen eignet sich insbesondere die Schmelzinterkalation von Polymeren, um Polymer/Schichtsilikat-Nanokomposite herzustellen, da aus ökonomischen und ökologischen Gründen die Verwendung von Lösungsmitteln möglichst zu vermeiden ist.[28] Dabei wird das Polymer in der Schmelze mit modifizierten Schichtsilikaten gemischt. Aus thermodynamischer Sicht ist es für unpolare Polymerketten in der Schmelze sehr ungünstig, zwischen die Silikatschichten einzudringen, da sie dadurch an Konformationsentropie verlieren und keine guten Wechselwirkungen mit dem polaren Schichtsilikat besitzen. Durch die Wahl eines geeigneten Modifikators kann diese Situation etwas verbessert werden, da die Modifikatorketten bei einer Schichtaufweitung an Entropie gewinnen und mit dem Polymer wechselwirken können. Vaia hat diesen

Schmelzinterkalationsprozess mit einem Gittermodell beschrieben.[46] Dabei hat er die Änderung der freien Energie durch den Mischprozess separiert in eine Energieänderung durch neue intermolekularen Polymer/Schichtsilikat- und Polymer/Modifikator-Wechselwirkungen und eine Änderung der Konformationsentropie von Polymer und Modifikator. Um den Entropieverlust mit einem Energiegewinn durch günstige Wechselwirkungen ausgleichen zu können, ist bei unpolaren Polymeren oft ein Kompatibilisator erforderlich. So wird z.B. bei PP ein mit Maleinsäureanhydrid gepfropftes PP verwendet.[47]

Die Herstellung solcher Komposite erfolgt meist in einem Extruder, dort herrschen sehr hohe Scherkräfte, die eine Dispersion der Schichtsilikate erleichtern. Der Einfluss der Herstellungsbedingungen auf die Füllstoffdispersion durch Variation der Extrudertypen und -Konfiguration wurde von Dennis et al. untersucht.[48] Die Scherkräfte sind umso höher, je größer das Molekulargewicht ist. Dadurch wird eine Exfolierung der Silikatschichten erleichtert, aber die Partikel werden auch stärker zerkleinert.[49]

Prinzipiell können drei Grenzfälle von Kompositstrukturen realisiert werden: konventionelle Komposite, bei denen die Polymerketten nicht zwischen die Schichten der Silikatstapel eindringen, interkalierte Komposite, bei denen die Polymerketten zwischen den Schichten eingelagert sind und den Schichtabstand dadurch vergrößern und exfolierte Komposite, bei denen einzelne Silikatschichten homogen im Komposit vorliegen (Schema 1-2). Um eine Exfolierung der Schichtstapel zu erreichen, sind demnach zum einen die Wechselwirkungen zwischen Polymer, Schichtsilikat und Modifikator, zum anderen die Scherkräfte beim Herstellungsprozess zu optimieren.

Schema 1-2: Polymerinterkalation in der Schmelze



Die Methode der Schmelzinterkalation zur Herstellung von Polymer/Schichtsilikat-Nanokompositen wird für eine Vielzahl von Thermoplasten verwendet. U.a. werden auf diese Weise Komposite mit PS,[50,51] PEO,[38,52] Nylon 6,[49,53] PP,[47,54,55] und PET[56] hergestellt.

Die Verwendung von Schichtsilikaten bzw. Organoclays als Füllstoff ist deswegen so interessant, weil sie aufgrund ihres hohen Aspektverhältnisses, insbesondere wenn die Schichten exfoliert sind (Länge: mehrere 100 nm, Dicke: 1 nm), schon bei geringer Konzentration die mechanischen Eigenschaften des Polymers erheblich verbessern. Außerdem werden auch Hitzebeständigkeit,[41] Flammschutz,[57,58] Gasbarriereeigenschaften,[59,60] u.a. optimiert. Dies macht sie auch als Füllstoff für Elastomere interessant. Dabei wurden bisher v.a. Elastomer-Komposite auf der Basis von PDMS,[61-65] Naturkautschuk[66-69] und SBR[70-75] untersucht, daneben wurden auch synthetisches Polyisopren,[76,77] EPDM,[78] epoxidierter Naturkautschuk,[79] NBR[80] u.a. als Matrixpolymer verwendet.

2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll der Einfluss der Dispersion organisch modifizierter Schichtsilikate, sog. Organoclays (OCs), in verschiedenen Elastomer/OC-Kompositen auf die mechanischen und dynamisch-mechanischen Eigenschaften sowie die Gasbarriereeigenschaften untersucht werden. Dabei soll die Auswirkung der anisometrischen Geometrie dieses Füllstoffs auf die Kompositeigenschaften im Vergleich zu isotroper Kieselsäure als konventionellem Füllstoff für Elastomere herausgearbeitet werden. Des weiteren soll die Füllstoffnetzwerkbildung in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses (Länge/Dicke) des Füllstoffs diskutiert werden.
Durch Variation der Schichtsilikatmodifizierung und der Verarbeitungsbedingungen beim Compoundieren kann die Dispersion der Organoclays in der Kautschukmatrix gesteuert werden. Um anschließend Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufstellen zu können, muss die Füllstoffmorphologie im Elastomer-Komposit genau analysiert werden. Mittels Röntgenkleinwinkeluntersuchungen (SAXS) wird aus den Bragg-Reflexen der Schichtabstand erhalten, und durch TEM-Analyse kann das mittlere Aspektverhältnis des Füllstoffs bestimmt werden, was auch Rückschlüsse auf die Füllstoffdispersion zulässt.
Aus der Abhängigkeit des Exzessmoduls, der auf den Füllstoff zurückzuführen ist, von der Füllstoffvolumenkonzentration soll die Netzwerkbildung des Füllstoffs untersucht werden. Sowohl unterhalb als auch oberhalb der Perkolationsschwelle sollen die mechanischen Eigenschaften wie E-Modul, Reißspannung und –dehnung sowie Hysterese, dynamisch-mechanische Eigenschaften und Gasbarriere-Eigenschaften in Abhängigkeit der Füllstoffdispersion diskutiert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es, einen interkalierten Polyisopren-Komposit herzustellen und die Kettendynamik in eingeschränkter Geometrie zwischen den Silikatschichten zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, das Polyisopren aus Lösung zwischen die Schichten zu bringen, da beim Compundieren im Innenmischer und auf der Walze das Molekulargewicht teilweise abgebaut wird (Mastikation). Hierfür sollen verschiedene synthetische Ansätze getestet werden und die Komposite mit dielektrischer Spektroskopie untersucht werden.

3 Herstellung von Kautschuk/Schichtsilikat-Kompositen

3.1 Auswahl der Komposite

In der ersten Versuchsreihe wurden SBR/Schichtsilikat–Komposite mit verschiedenen Organoclays, aber gleichem Anteil hergestellt, um unterschiedliche Füllstoffmorphologien zu erhalten (Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: SBR- Komposite mit verschiedenen Organoclays

Komposit	**SBR** [phr]	**OC1** [phr]	**OC2** [phr]	**OC3** [phr]	**Stearin-säure**[phr]	**ZnO** [phr]	**Schwefel** [phr]	**CBS** [phr]
SBR/OC1	100	30			2	4	1,5	2,5
SBR/OC2	100		30		2	4	1,5	2,5
SBR/OC3	100			30	2	4	1,5	2,5

Von dem System mit der besten Füllstoffdispersion (SBR/OC3) wurde eine Konzentrationsreihe angefertigt, um die Perkolationsschwelle des Füllstoffs zu ermitteln und die Eigenschaften unter- und oberhalb dieser zu untersuchen (Tabelle 3-2). Da die Theorien zur Verstärkung von gefüllten Polymeren auf Volumenprozent des Füllstoffs bezogen sind, sind die Füllstoffanteile von der in der Kautschukindustrie üblichen Einheit phr (parts per hundred rubber) auf Volumenprozent anorganischen Anteils (SiO_2) umgerechnet. Dazu wurde beim Organoclay der Anteil des organischen Modifikators (35 Gew%) abgezogen, als Dichte des Polymers wurde1 g/ml angenommen und für SiO_2 2,65 g/ml verwendet.

Tabelle 3-2: SBR/OC3-Reihe

Komposit	**SBR** [phr]	**OC3** [phr]	**SiO_2** [vol%]	**Stearin-säure**[phr]	**ZnO** [phr]	**Schwefel** [phr]	**CBS** [phr]
SBR	100	0	0	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-0,5	100	2	0,5	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-1,2	100	5	1,2	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-2,3	100	10	2,3	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-3,4	100	15	3,4	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-4,4	100	20	4,4	2	4	1,5	2,5
SBR/OC3-6,2	100	30	6,2	2	4	1,5	2,5

Um die Einflüsse der anisotropen Struktur der Schichtsilikate besser herauszustellen, wurde als Vergleichssystem eine Serie von SBR-Compounds hergestellt, die mit gefällter Kieselsäure (VN3, Degussa) gefüllt sind. Die Menge an VN3 richtet sich somit nach dem SiO_2-Gehalt der SBR/Organoclay-Komposite.

Tabelle 3-3: SBR/VN3-Reihe

Komposit	**SBR** [phr]	**VN3** [phr]	**VN3** [vol%]	**Stearin-säure**[phr]	**ZnO** [phr]	**Schwefel** [phr]	**CBS** [phr]
SBR	100	0	0	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-2,3	100	6,3	2,3	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-4,4	100	12,1	4,4	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-6,2	100	17,6	6,2	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-7,9	100	22,9	7,9	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-9,5	100	27,7	9,5	2	4	1,5	2,5
SBR/VN3-10,8	100	32,3	10,8	2	4	1,5	2,5

Als etwas polarerer Kautschuk wurde Polychloropren eingesetzt, um durch eine bessere Wechselwirkung mit dem Schichtsilikat eine feinere Dispergierung des Füllstoffs zu erreichen. Dazu wurde eine Konzentrationsreihe mit OC2 als Füllstoff hergestellt (Tabelle 3-4).

Tabelle 3-4: CR/OC2-Reihe

Komposit	**CR** [phr]	**OC2** [phr]	**SiO_2** [vol%]	**Stearin-säure**[phr]	**ZnO** [phr]	**ETU** [phr]	**MgO** [phr]
CR	100	0	0	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-0,6	100	2,5	0,6	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-1,2	100	5	1,2	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-1,7	100	7,5	1,7	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-2,3	100	10	2,3	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-2,8	100	12,5	2,8	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-3,4	100	15	3,4	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-4,4	100	20	4,4	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-6,2	100	30	6,2	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-7,9	100	40	7,9	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-9,5	100	50	9,5	0,5	5	0,5	4
CR/OC2-10,8	100	60	10,8	0,5	5	0,5	4

Eine weitere Möglichkeit, die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Schichtsilikat zu verbessern, ist die Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden EPDM/OC-Komposite (Tabelle 3-5) und EP-g-MSA/OC-Komposite (Tabelle 3-6) hergestellt. Letztere wurden nicht vernetzt, da die gepfropften Polymere nur die Funktion eines Kompatibilisators übernehmen und in andere Compounds eingemischt werden.

Tabelle 3-5: EPDM/OC2-Reihe

Komposit	**EPDM** [phr]	**OC2** [phr]	**Stearin-säure**[phr]	**ZnO** [phr]	**MBT-80** [phr]	**TMTD-80** [phr]	**S-80** [phr]
EPDM	100	0	1	5	0,63	1,25	1,88
EPDM/OC2-10	100	10	1	5	0,63	1,25	1,88
EPDM/OC2-15	100	15	1	5	0,63	1,25	1,88
EPDM/OC2-20	100	20	1	5	0,63	1,25	1,88
EPDM/OC2-30	100	30	1	5	0,63	1,25	1,88

Tabelle 3-6: EP-g-MSA/OC2-Reihe

Komposit	**EP-g-MSA** [phr]	**OC2** [phr]
EP-g-MSA	100	0
EP-g-MSA -10	100	10
EP-g-MSA -15	100	15
EP-g-MSA -20	100	20
EP-g-MSA -30	100	30

3.2 Compoundieren

Der Mischprozess erfolgte bei allen SBR- und CR-Kompositen in einem Innenmischer (Haake Rheocord 90), der auf 80 °C temperiert war. Beim Compoundieren heizt sich die Mischung abhängig von der Drehzahl der Knethaken auf. Dabei wurde darauf geachtet, dass eine Temperatur von 90 °C nicht überschritten wurde. Die Mischzeit betrug 10 Minuten, wobei die Vulkanisationschemikalien erst 3 Minuten vor Ende der Mischzeit zugegeben wurden, damit es nicht zu einer Vorvernetzung der Komposite kommt. Zur besseren Dispergierung des Füllstoffs wurden die Proben auf einem Dreiwalzenstuhl (Exakt 80S) bei Temperaturen zwischen 60 und 80 °C gewalzt. Alle Proben wurden dreimal durch den kleinsten Walzenabstand gewalzt.
Die EPDM-Proben wurden bei 130 °C gemischt, die EP-g-MSA-Proben bei 100 °C.

3.3 Vulkanisation

Zunächst wurde in einem spannungskontrollierten Rheometer (Paar Physica UDS 200) mit Platte/Platte-Geometrie die Vulkanisationskinetik der Komposite bestimmt. Dazu wurden die Proben bei 80 °C ins Rheometer eingelegt und dann auf 160 °C erhitzt. Dabei wurde der Verlauf des komplexen Moduls G* verfolgt. In Abb. 3.1 sind die Vulkanisationskinetiken von Kompositen mit jeweils 10 phr Füllstoff (2,3 vol% SiO_2) gezeigt. Der Modul fällt aufgrund der Temperaturerhöhung zunächst einmal ab, steigt danach mit einsetzender Vernetzung wieder an, bis ein Plateau erreicht wird. Dabei ist bei den mit Organoclay gefüllten Kompositen im Vergleich zum SBR/Kieselsäure-Komposit ein stark beschleunigter Anstieg des komplexen Moduls zu sehen. Dies ist auf die überschüssigen Ammoniumsalze zurückzuführen, welche die Vulkanisation beschleunigen.[68] Die Werte des komplexen Moduls G* im Plateaubereich können bei dieser Messmethode nicht als Absolutwerte betrachtet werden, da sich die Probengeometrie während des Aufheizens verändert; es soll nur die Vulkanisationszeit bestimmt werden.

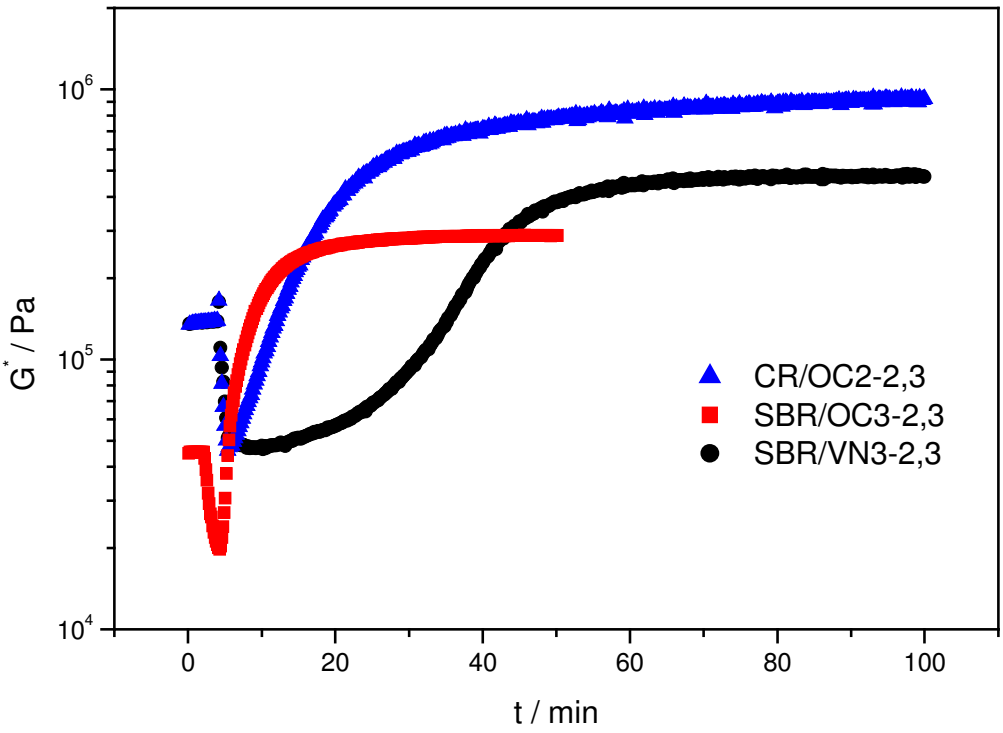


Abb. 3.1: Vulkanisationskinetik ausgewählter Komposite

Da der Modul nach Erreichen des Plateaus nicht wieder absinkt, ist sichergestellt, dass bei längeren Vulkanisationszeiten kein Abbau der Schwefelbrücken stattfindet. Dementsprechend wurden alle Komposite einheitlich 50 Minuten bei 160 °C in einer Vakuumpresse vulkanisiert und für alle Komposite eine ähnliche Netzwerkdichte erhalten.

4 Analyse der Füllstoffstruktur und –dispersion

4.1 Einleitung

Da die mechanischen Eigenschaften eines gefüllten Kautschuks stark mit der Dispergierung des Füllstoffs korreliert sind, muss diese genau analysiert werden. Zwei Faktoren spielen bei Schichtsilikaten als Füllstoff eine wesentliche Rolle; zum einen der Schichtabstand, der sich durch das Eindringen von Polymerketten zwischen die Schichten vergrößert, zum anderen das Aspektverhältnis (Länge/Dicke) der Silikatstapel. Im Idealfall liegen einzelne exfolierte Schichten vor.

4.2 Schichtabstand – SAXS

Zunächst ist es wichtig, den Schichtabstand der verwendeten Schichtsilikate zu kennen. Da diese unterschiedlich modifiziert sind, variieren auch die Schichtabstände. Die Schichtabstände (Periodizitäten) werden aus den 100-Braggreflexen der Röntgenkleinwinkel-(SAXS) oder Röntgenweitwinkel- (WAXS) Streukurven der Organoclays bzw. der Komposite nach d=1/s ermittelt; der Betrag des Streuvektors ist als $s=2/\lambda \sin\theta/2$ definiert (λ: Röntgenwellenlänge, θ: Streuwinkel). In Tabelle 4-1 sind die verwendeten Organoclays näher spezifiziert.

Tabelle 4-1: Verwendete Organoclays

Bezeichnung	Herstellerbezeichnung	Modifikation	Füllstoffbasis
OC1	DEA	2-Diethylaminomethyl-4-nonylphenol	Fluorhectorit
OC2	Nanofil 15 (Süd-Chemie)	Dimethyldistearylammonium	Montmorollinit
OC3	Nanomer I.42E (Nanocor)	Dimethyldistearylammonium	Montmorollinit

OC1 liegt dabei ein synthetischer Fluorhektorit (Somasif ME 100) zugrunde, der in salzsaurer Lösung mit 2-Diethylaminomethyl-4-nonylphenol modifiziert wurde.[81] OC2 und OC3 sind kommerziell modifizierte Bentonite, deren Hauptbestandteil Montmorollinit ist. Der aus den SAXS-Messungen ermittelte Schichtabstand nimmt von OC1 (2.7 nm) über OC2 (3.1 nm) nach OC3 (3.6 nm) zu (Abb. 4.1).

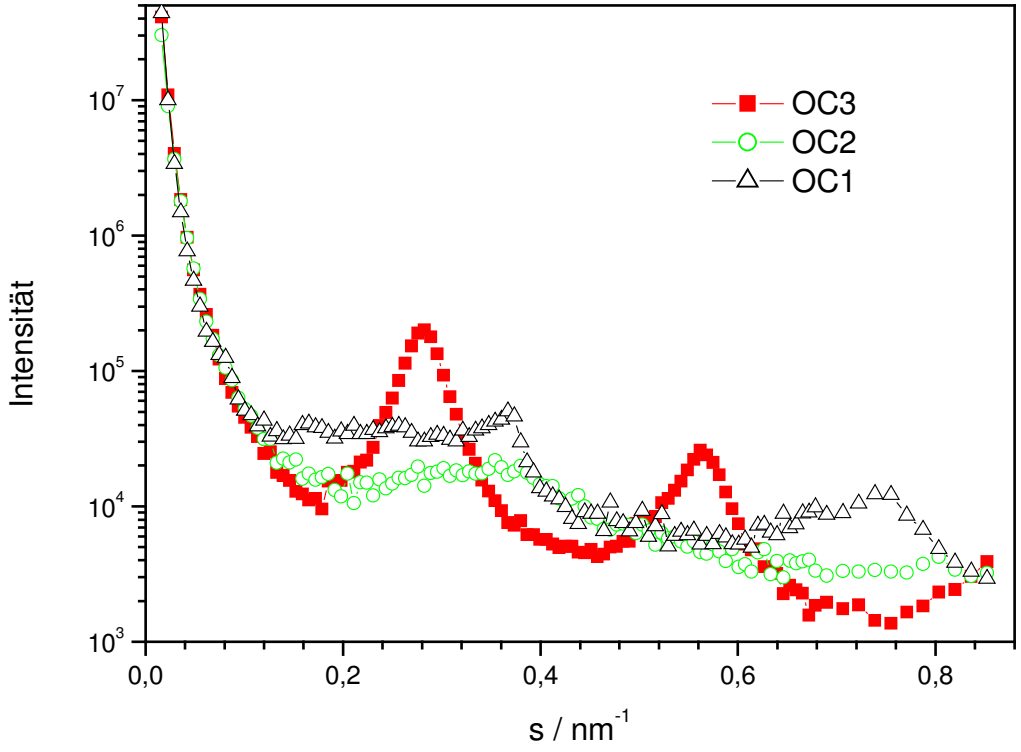


Abb. 4.1: SAXS-Kurven der eingesetzten Organoclays

Obwohl OC2 und OC3 identisch modifiziert sind, hat OC3 dennoch den größeren Schichtabstand, was zum einen auf den unterschiedlichen Herkunftsort und damit auf die unterschiedliche Zusammensetzung und Struktur des Schichtsilikats zurückzuführen ist, zum anderen sind die genauen Herstellungsbedingungen der Firmen nicht bekannt. Im Vergleich zu OC1 zeigen die Streukurven von OC2 und OC3 nicht so scharfe Maxima, was auf eine breitere Verteilung der Schichtabstände in natürlichen Schichtsilikaten zurückzuführen ist.

Nach dem Mischprozess mit SBR (jeweils 30 phr OC; 6,2 vol% SiO_2) erhöht sich der Schichtabstand durch das Eindringen von Polymerketten zwischen die Schichten bei OC1 auf 3,1 nm, bei OC2 auf 4,2 nm und bei OC3 auf 4,8 nm. (Abb. 4.2). Der Modifikator von OC1 ist demnach am wenigsten geeignet, das Polymer zwischen die Schichten zu bringen, obwohl der aromatische Ring eigentlich für gute Wechselwirkungen mit dem Styrolanteil im SBR sorgen sollte. Die Alkylkette am Ring ist mit 9 C-Atomen aber offensichtlich zu kurz, um einen geeigneten Schichtabstand zu erreichen. Bei OC2 und OC3 erhöht sich der Schichtabstand durch das Mischen

mit SBR jeweils um etwa 1,2 nm, die größte Schichtaufweitung wird demnach mit OC3 erreicht.

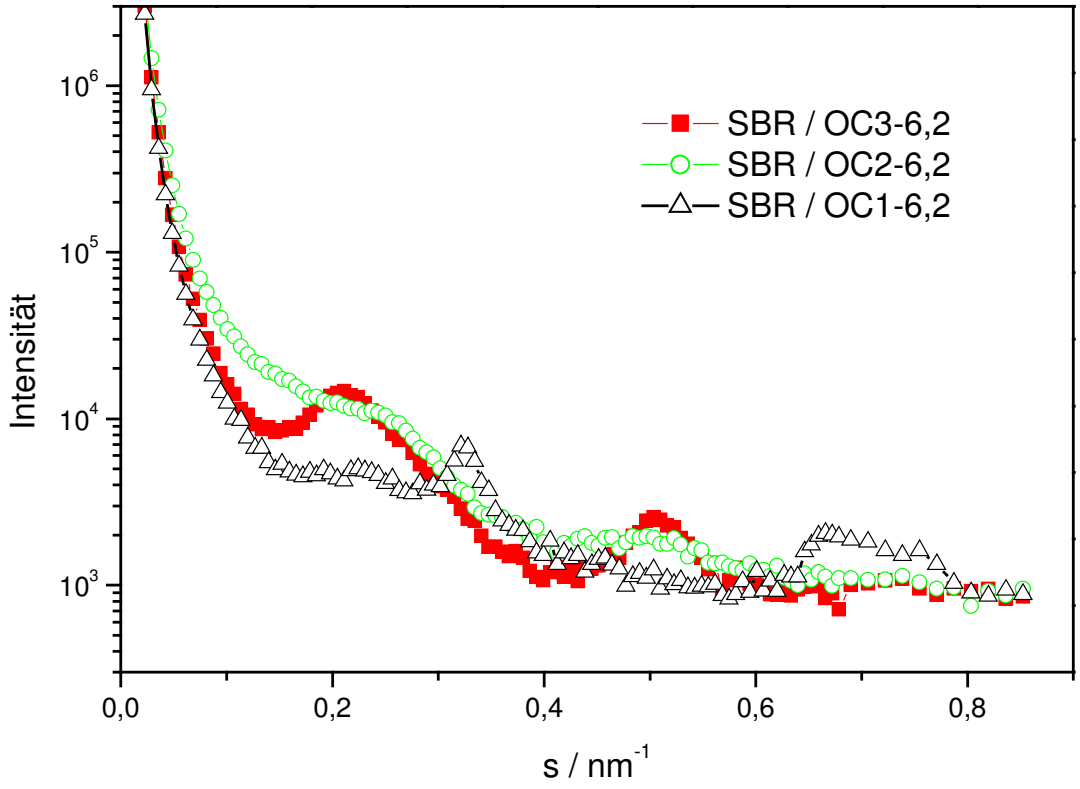


Abb. 4.2: SAXS-Kurven der SBR-Komposite

Außerdem ist zu beobachten, dass bei Variation des Füllstoffanteils bei SBR/OC3 der Schichtabstand nicht konstant bleibt, der Komposit mit 2,3 vol% SiO_2 zeigt dabei die größte Schichtaufweitung (Abb. 4.3). Sowohl bei Kompositen mit geringerer Füllstoffkonzentration also auch bei höher gefüllten Kautschuken ist der Schichtabstand kleiner.

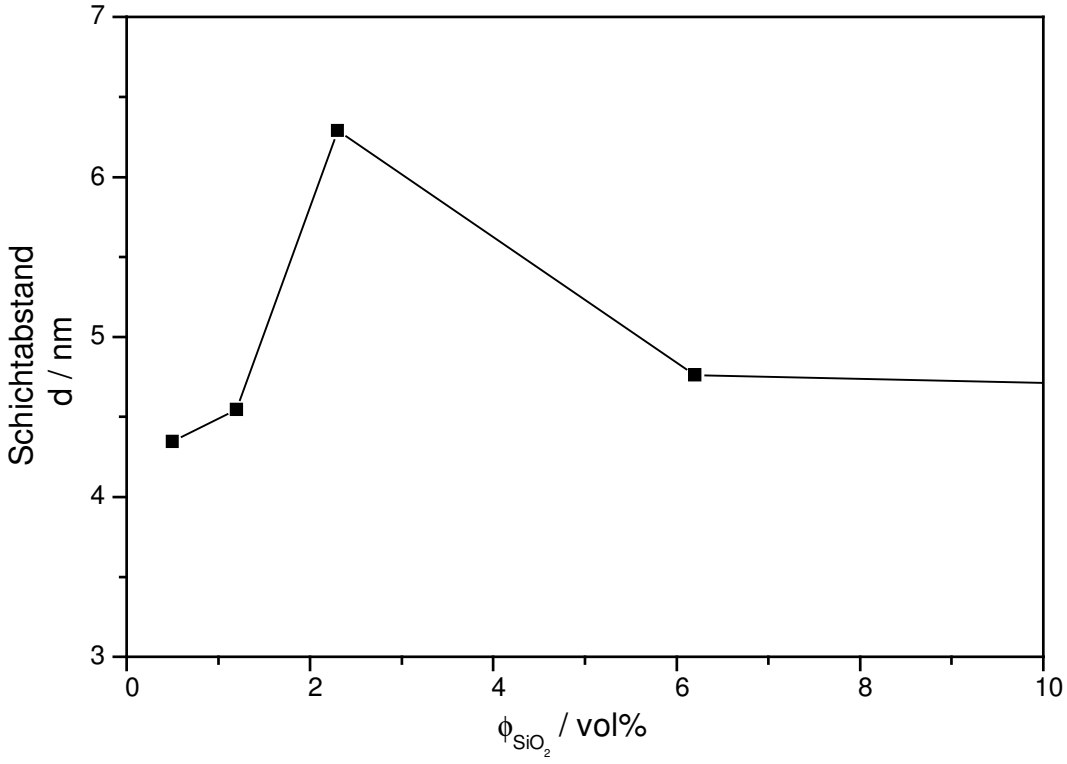


Abb. 4.3 Schichtabstand für verschiedene SBR/OC3-Komposite

4.3 Dispersionsgrad und Aspektverhältnis – TEM

Da aus dem Schichtabstand noch keine Aussage über die Dispergierung des Füllstoffs gemacht werden kann, muss die Morphologie des Füllstoffs im Komposit zusätzlich mittels TEM untersucht werden. Dies geschieht an sehr dünnen Schnitten, die durch Kryo-Ultramikrotomie angefertigt werden. Die Füllstoffverteilung im Polymer hängt dabei von thermodynamischen Aspekten, d.h. von den Wechselwirkungen zwischen Polymer, Modifikator und Schichtsilikat, sowie von den Mischungsbedingungen und den damit verbundenen Scherkräften ab. Diese Einflussmöglichkeiten auf die Morphologie werden nachfolgend diskutiert.

4.3.1 Einfluss des Schichtsilikat-Modifikators auf die Morphologie in SBR

Die quartären Ammoniumsalze, die als Modifikatoren für die Schichtsilikate eingesetzt werden, dienen der Kompatibilisierung des polaren Füllstoffs mit dem unpolaren SBR-Kautschuk. Wie schon in Kapitel 1.3 besprochen, sind für eine gute Dispergierung des Füllstoffs oder möglicherweise sogar dessen Exfolierung günstige Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff notwendig. Diese werden stark durch den eingesetzten Modifikator beeinflusst. Man kann also durch die Wahl des Modifikators diese Wechselwirkungen und somit die Tendenz zur Exfolierung gezielt steuern.

Wichtige Voraussetzungen sind eine Alkylkettenlänge von mindestens 12 C-Atomen, besser 18 C-Atome[82], um eine ausreichend große Schichtaufweitung im Organoclay sowie gute Verträglichkeit mit dem Polymer zu gewährleisten. Wie in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 zu sehen ist, erhält man durch die Variation des Füllstoffmodifikators sehr unterschiedliche Morphologien. Im Fall von OC1 (Abb. 4.4) sind große Taktoide zu erkennen, die kaum von Polymer durchdrungen sind. Dies wird auch durch die geringe Schichtaufweitung nach dem Mischprozess bestätigt. Dagegen zeigt Abb. 4.5 einen SBR/OC3-Komposit, bei dem sowohl interkalierte Schichtstapel als auch exfolierte Schichten vorliegen. Die beiden C18-Alkylketten des Modifikators von OC2 und OC3 sorgen für eine sehr viel bessere Dispergierung des Schichtsilikats im Vergleich zu OC1. Dort ist die Nonylkette am Phenolring offensichtlich zu kurz und der Entropieverlust für das Polymer zu groß, um zwischen die Schichten einzudringen.

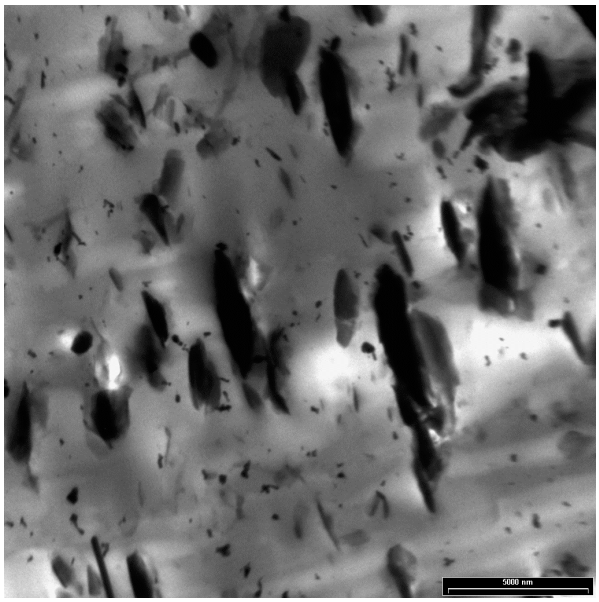


Abb. 4.4: TEM-Aufnahme von SBR/OC1-6,2; Skalenbalken: 5000nm

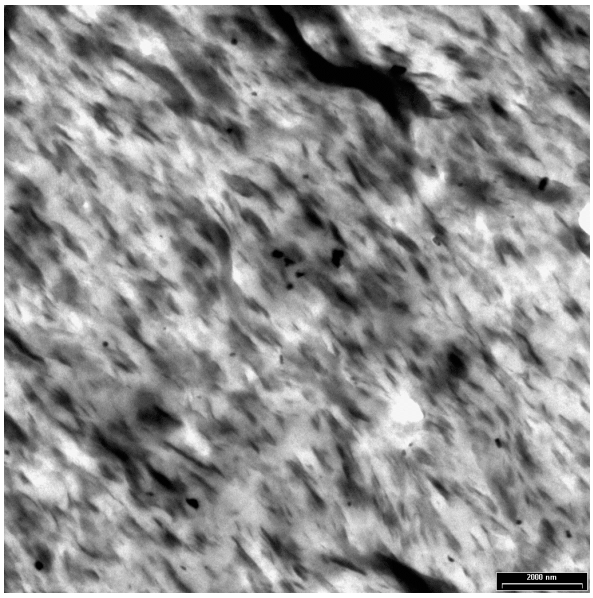


Abb. 4.5: TEM-Aufnahme von SBR/OC3-6,2; Skalenbalken: 2000nm

4.3.2 Einfluss der Matrixpolarität

Durch den Einsatz von polareren Polymeren wird die Dispergierbarkeit des Füllstoffs durch die besseren Polymer/Füllstoff-Wechselwirkungen erleichtert und die Tendenz zur Exfolierung erhöht. Um dies zu untersuchen, wurde eine Reihe von CR/OC2-Kompositen hergestellt (OC3 stand nicht in ausreichender Menge zur Verfügung). Wenn man die TEM-Aufnahmen eines SBR/OC3-Komposits (Abb. 4.6) mit einem CR/OC2-Komposit (Abb. 4.7) vergleicht, erkennt man rein qualitativ eine etwas bessere Verteilung des Füllstoffs bei CR als Matrixpolymer, obwohl das reine OC2 die geringere Schichtaufweitung besitzt. Dies zeigt deutlich, dass die Polymer/Füllstoff-Wechselwirkungen im Fall von Polychloropren besser sind als bei SBR als Matrix. Für ein CR/OC3-Komposit ist eine noch bessere Exfolierung der Schichten zu erwarten, da OC3 den größeren Schichtabstand aufweist.

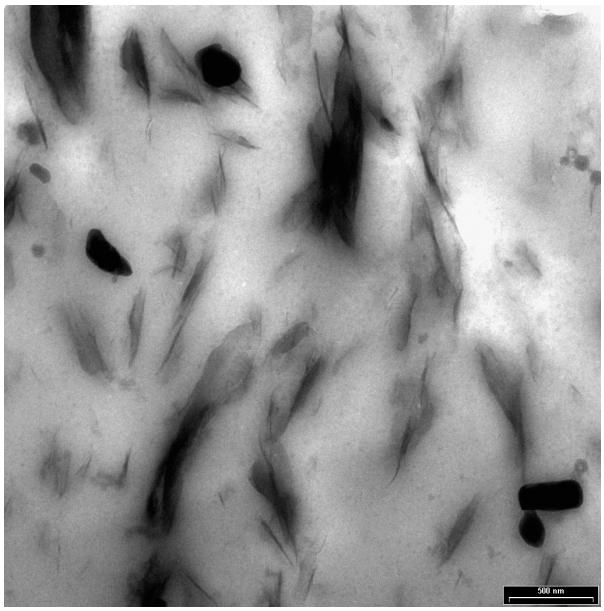


Abb. 4.6: TEM-Aufnahme von SBR/OC3-2,3; Skalenbalken: 500 nm

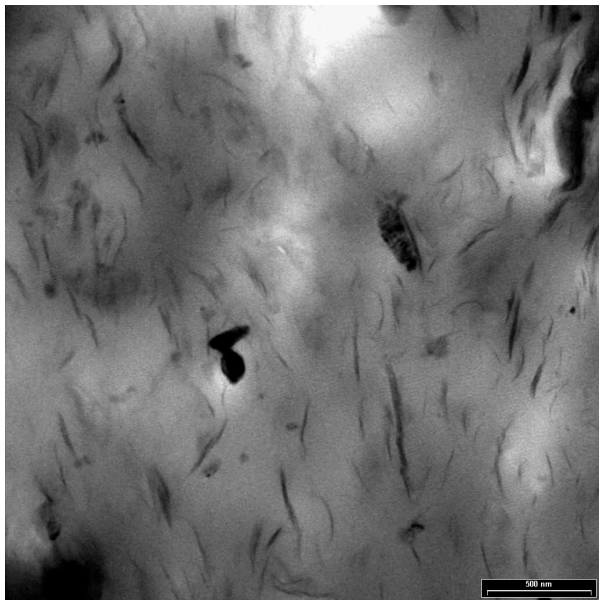


Abb. 4.7: TEM-Aufnahme von CR/OC2-2,3; Skalenbalken: 500 nm

Um die Morphologie später mit den mechanischen Eigenschaften der Komposite korrelieren zu können, reicht eine qualitative Aussage über die Dispergierung des Füllstoffs nicht aus. Bei Schichtsilikaten als anisotropem Füllstoff beeinflusst das Aspektverhältnis die Verstärkungseigenschaften des Komposits in hohem Maße. Dieses ist aus den TEM-Aufnahmen zugänglich, indem man die Dicke und die Länge einer ausreichend großen Teilchenzahl bestimmt. Dabei muss darauf geachtet werden, dass nur Füllstoffteilchen gemessen werden, die senkrecht zur Schnittrichtung stehen, damit korrekte Ergebnisse erhalten werden. Es ist allerdings nicht auszuschließen, auch schräg stehende Partikel mit zu erfassen, die Werte sind dann etwas zu hoch. So erhält man jeweils eine mittlere Dicke und eine mittlere Länge der Schichtstapel. Wenn man die Histogramme für die Dickenverteilung von SBR/OC3 (Abb. 4.8) und von CR/OC2 (Abb. 4.9) vergleicht, wird der qualitative Eindruck bestätigt, dass die Schichtstapel im CR-Komposit dünner sind. Die Histogramme für die Längenverteilung (Abb. 4.10 und Abb. 4.11) zeigen ebenso, dass die Silikatstapel im CR-Komposit kürzer sind. Daher ist die spezifische Oberfläche des Füllstoffs in CR höher als bei SBR als Matrix.

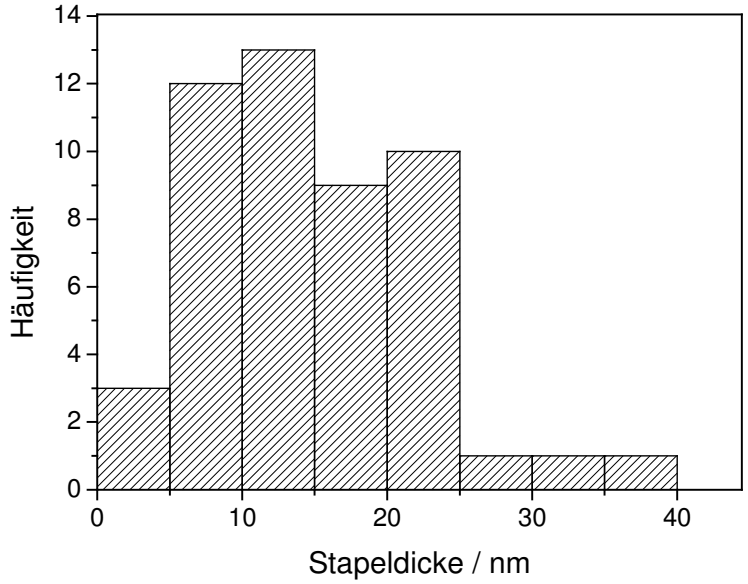


Abb. 4.8: Dickenverteilung bei SBR/OC3

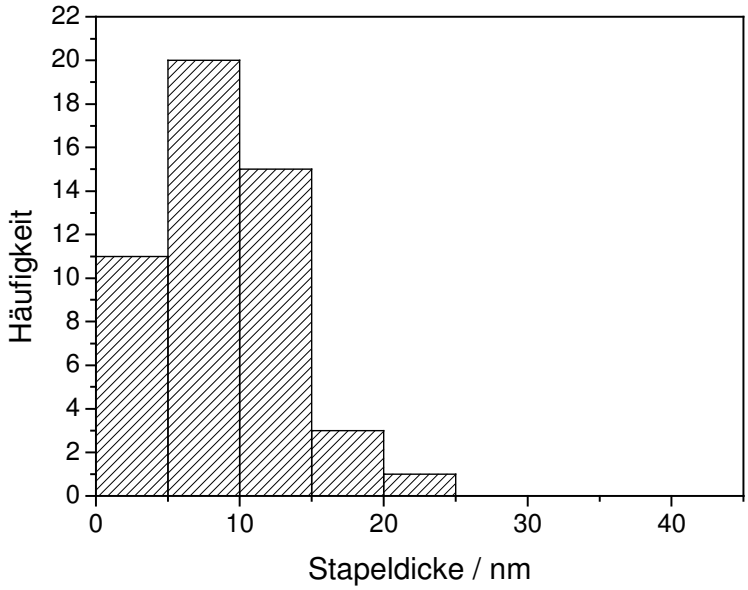


Abb. 4.9: Dickenverteilung bei CR/OC2

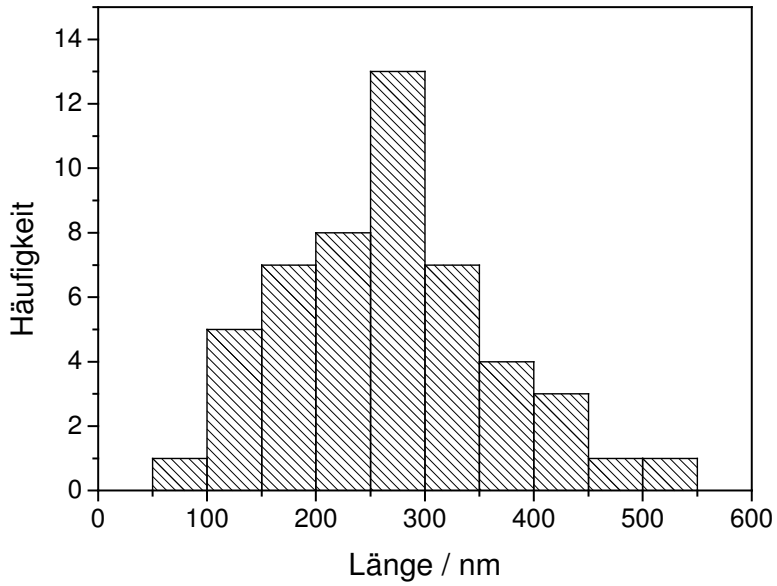


Abb. 4.10: Längenverteilung bei SBR/OC3

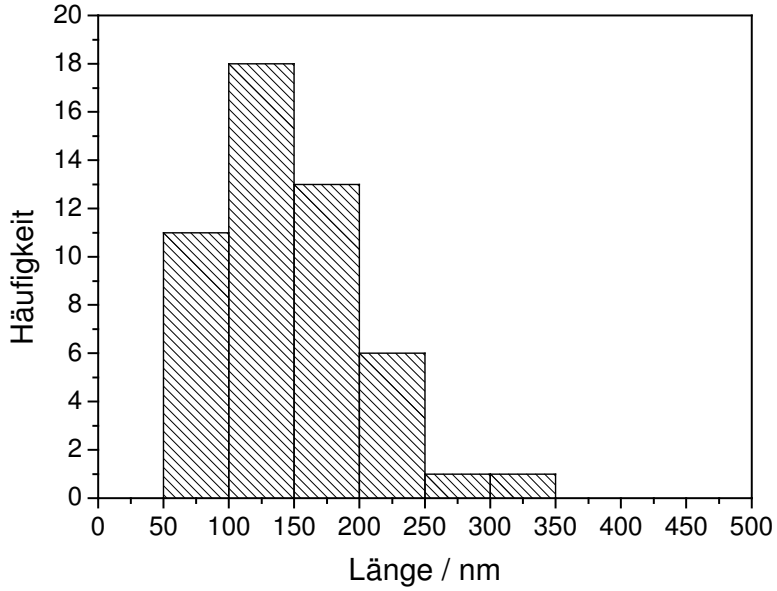


Abb. 4.11: Längenverteilung bei CR/OC2

Da die Dicke mit der Länge korreliert (dicke Partikel sind in der Regel auch länger), wird das Verhältnis aus beidem für jedes Partikel einzeln gebildet und anschließend der Mittelwert berechnet, um das mittlere Aspektverhältnis zu erhalten.

Diese Analyse wurde für verschiedene Füllstoffkonzentrationen durchgeführt. Grenzen der Methode liegen bei kleinem Füllstoffanteil, da dann zu wenige Partikel gezählt werden können, und bei hohen Füllgraden, wo bereits ein ausgeprägtes Füllstoffnetzwerk vorliegt und man die einzelnen Partikel nicht mehr messen kann. Daher wurden Proben mit mittlerem Füllstoffgehalt in der Nähe der Perkolationsschwelle ausgewertet. Da die Theorien zur Verstärkung von Polymeren auf Volumenanteilen an Füllstoff basieren, wird der Füllstoffanteil immer auf vol% SiO_2 bezogen. Abb. 4.12 zeigt Länge, Dicke und Aspektverhältnis der Silikatstapel in Abhängigkeit des Füllstoffanteils in SBR als Matrixpolymer. Die Perkolationsschwelle des Füllstoffs ist als schwarze Linie bei ϕ_c = 2,7 vol% SiO_2 eingezeichnet. Am stärksten schwankt dabei die Länge der Schichtsilikatstapel, das Aspektverhältnis bleibt aber in etwa konstant bei einem mittleren Wert von 18,1.

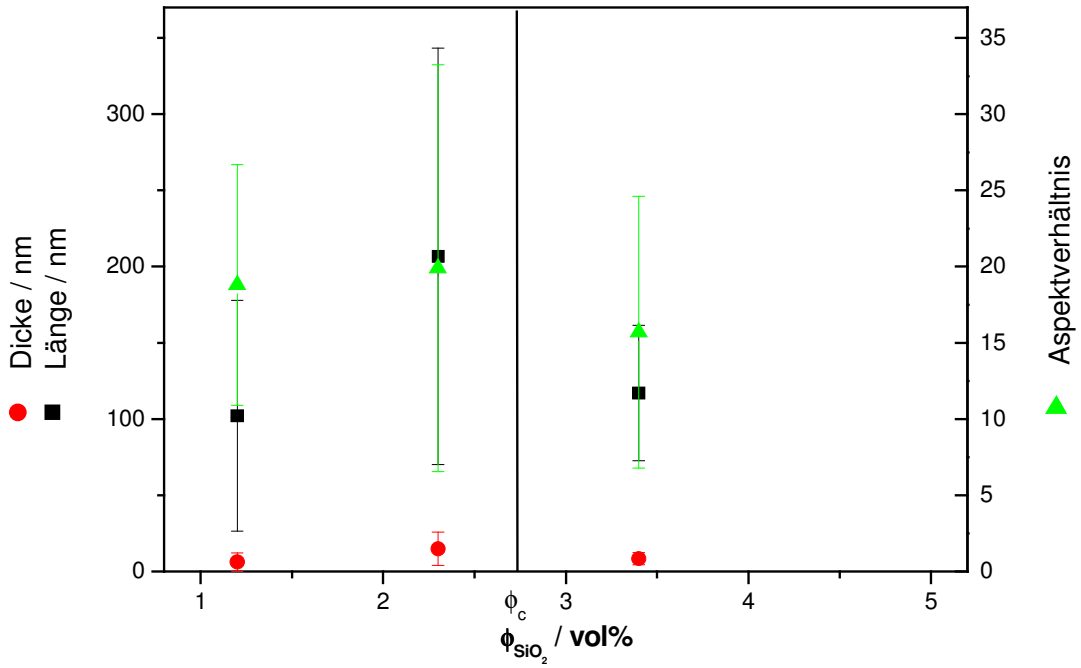


Abb. 4.12: TEM-Analyse der Silikatstapel in SBR/OC3

Bei CR als Matrixpolymer ergibt sich ein ähnliches Bild (Abb. 4.13). Auch hier bleibt das Aspektverhältnis in der Nähe der Perkolationsschwelle (ϕ_c = 2,3 vol% SiO_2) fast konstant, der mittlere Wert liegt bei 17,3. Die Teilchengrößen der Schichtsilikatstapel sind allerdings bei CR als Polymermatrix kleiner, d.h. die spezifische Oberfläche des Füllstoffs ist dort größer. Dies wirkt sich auch auf die mechanischen Eigenschaften aus (siehe Kapitel 5).

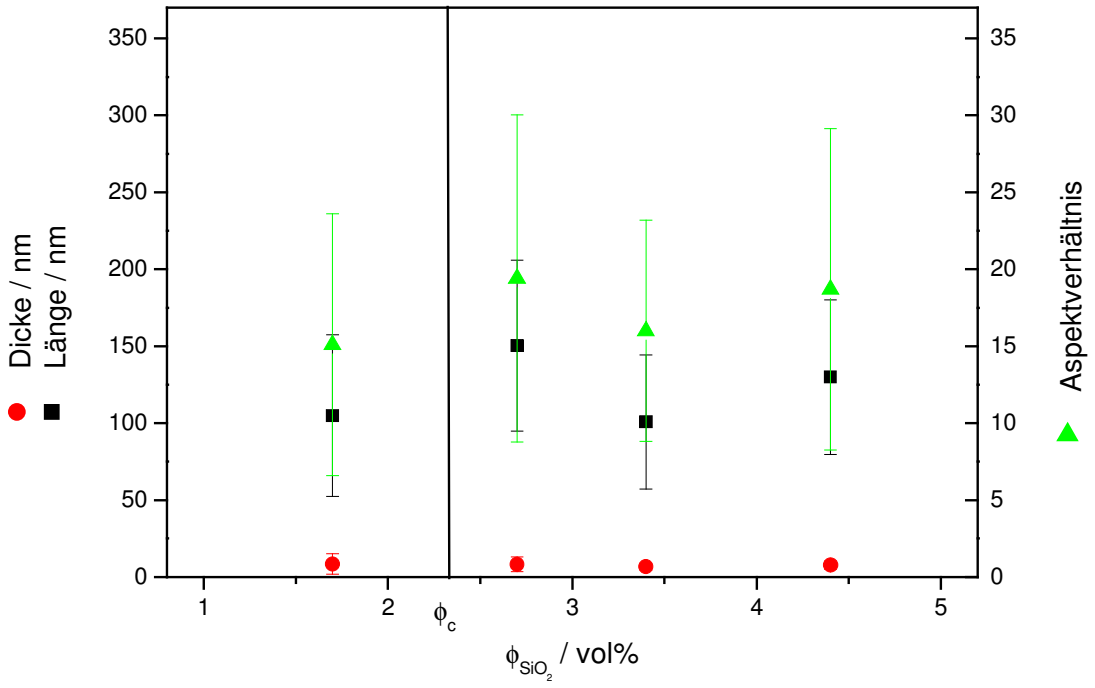


Abb. 4.13: TEM-Analyse der Silikatstapel in CR/OC2

Wenn die Dispergierbarkeit der Schichtsilikate in einem bestehenden System verbessert werden soll, kommen häufig sog. Kompatibilisatoren zum Einsatz. Häufig sind dies mit Maleinsäureanhydrid (MSA) gepfropfte Polymere, v.a. PP-g-MSA. Durch die Einführung dieser funktionellen Gruppen wird die Polarität des Polymers und damit dessen Wechselwirkung mit dem Schichtsilikat verbessert. Dieser Effekt wurde an einem EPDM-Kautschuk untersucht. In Abb. 4.14 ist eine TEM-Aufnahme eines EPDM/OC2-Komposits mit hauptsächlich interkalierten Schichtsilikaten zu sehen. Ein mit 2% MSA gepfropftes EP liefert dagegen eine fast vollständig exfolierte Morphologie des Füllstoffs (Abb. 4.15). Dieses gepfropfte Polymer ist also geeignet, um als Kompatibilisator für EPDM-Kautschuk eingesetzt zu werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieses Projekt allerdings nicht weiterverfolgt.

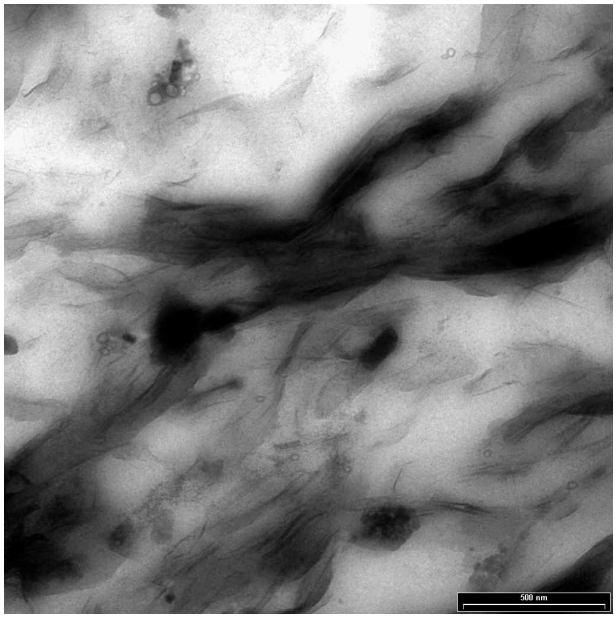


Abb. 4.14: TEM- Aufnahme von EPDM /OC2-6,2; Skalenbalken: 500 nm

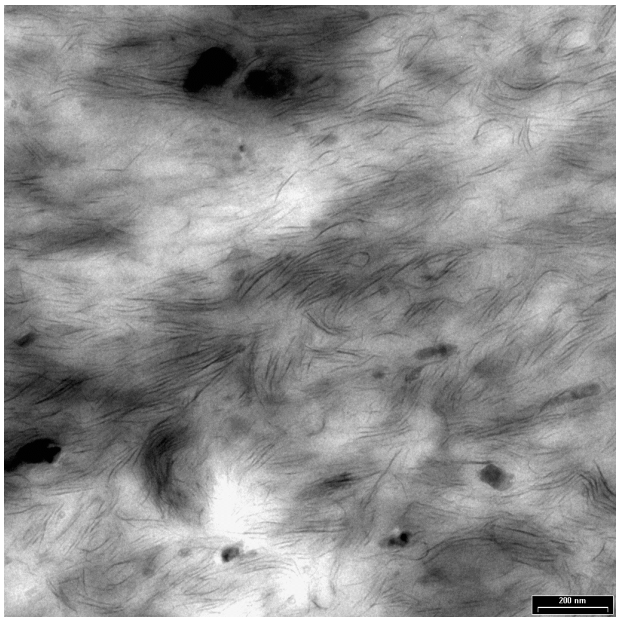


Abb. 4.15: TEM- Aufnahme von EP-g-MSA / OC2-4,4; Skalenbalken: 200 nm

4.3.3 Einfluss der Scherkräfte beim Mischprozess

Neben den thermodynamischen Faktoren beeinflussen die Scherkräfte beim Compoundieren die Füllstoffmorphologie in hohem Maße. Besonders große Scherspannungen treten beim Walzprozess auf. Zunächst kommt es zu einer Zerkleinerung großer Füllstoffpartikel in kleinere Aggregate. Anschließend lösen sich die Schichten von außen durch Zusammenwirken von Diffusion der Polymerketten zwischen die Schichten und den Scherkräften einzeln ab. Fornes et al. haben dafür einen Mechanismus postuliert, der schematisch in Abb. 4.16 dargestellt ist.[49]

TEM-Aufnahmen nach unterschiedlichen Mischprozessen zeigen, dass nach dem Compoundieren im Innenmischer noch relativ große Schichtstapel vorliegen (Abb. 4.17), nach dem Walzen sind solche großen Partikel bereits zerkleinert (Abb. 4.18). In der TEM-Aufnahme von Abb. 4.19 ist sehr gut zu erkennen, wie sich die Schichten einzeln ablösen und eine fächerartige Übergangsstruktur bilden. Diese beiden Befunde stützen den postulierten Mechanismus.

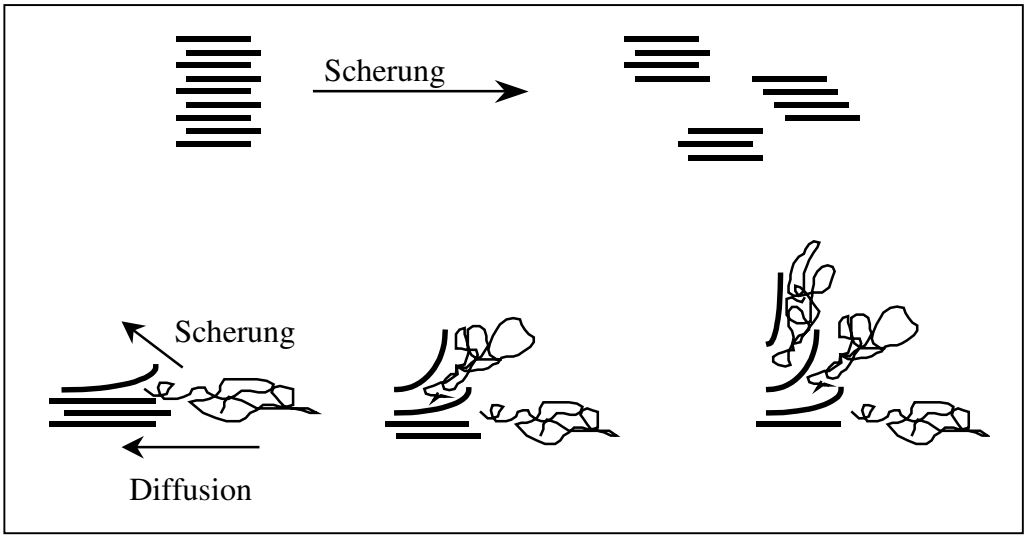


Abb. 4.16: Mechanismus für die Exfolierung unter Scherung[49]

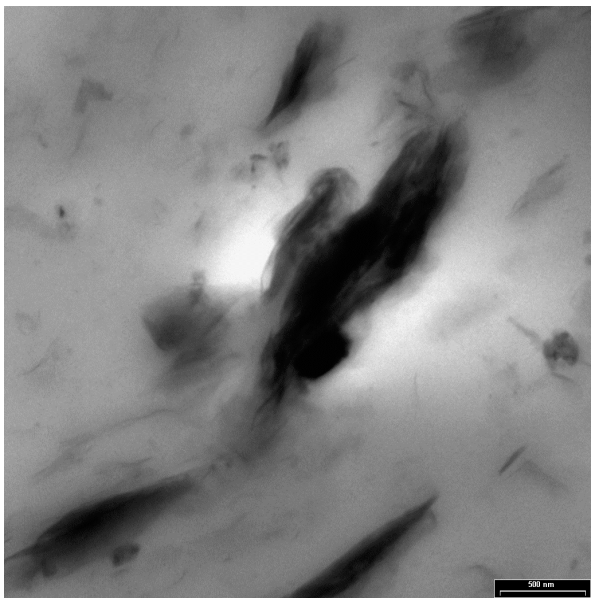


Abb. 4.17: TEM-Aufnahme von SBR/OC2-2,3; geknetet, Skalenbalken: 500 nm

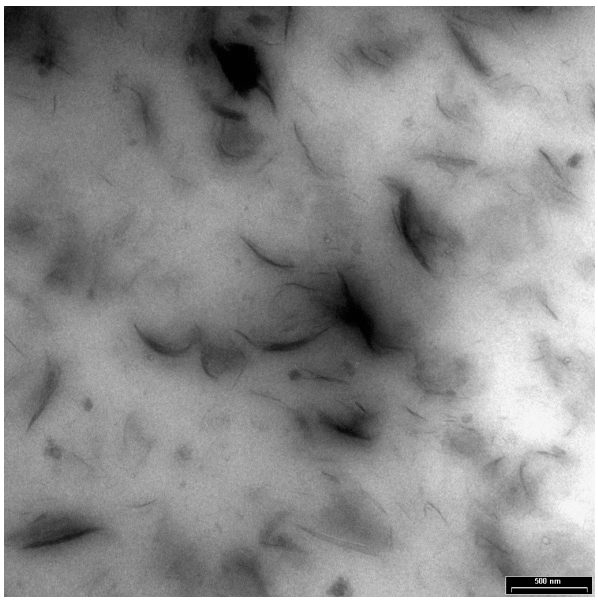


Abb. 4.18: TEM-Aufnahme von SBR/OC2-2,3; gewalzt, Skalenbalken: 500 nm

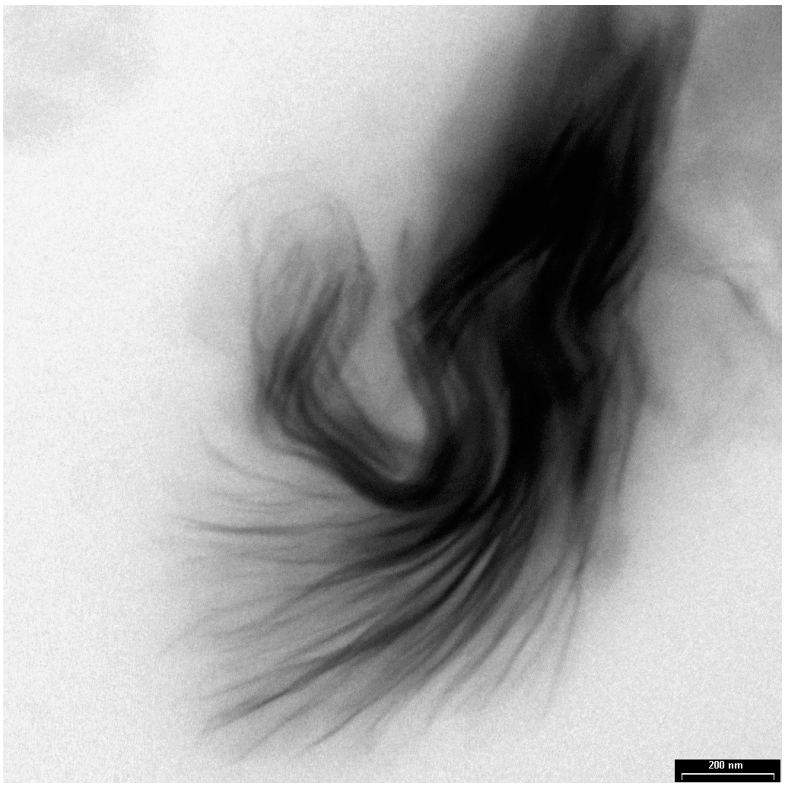


Abb. 4.19: Fächerartige Übergangsstruktur, Skalenbalken: 200 nm

Bei dem mit 2% MSA gepfropftem EP sind die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Schichtsilikat so gut, dass bereits nach dem Mischprozess im Innenmischer eine fast vollständige Exfolierung der Silikatschichten erreicht wird (Abb. 4.20). Dabei haben die einzelnen Silikatschichten keine Vorzugsorientierung und sind statistisch im Polymer verteilt. Wird dieser Nanokomposit gewalzt, so erhält man durch die hohen Scherkräfte eine starke Orientierung der einzelnen Schichten (Abb. 4.21).

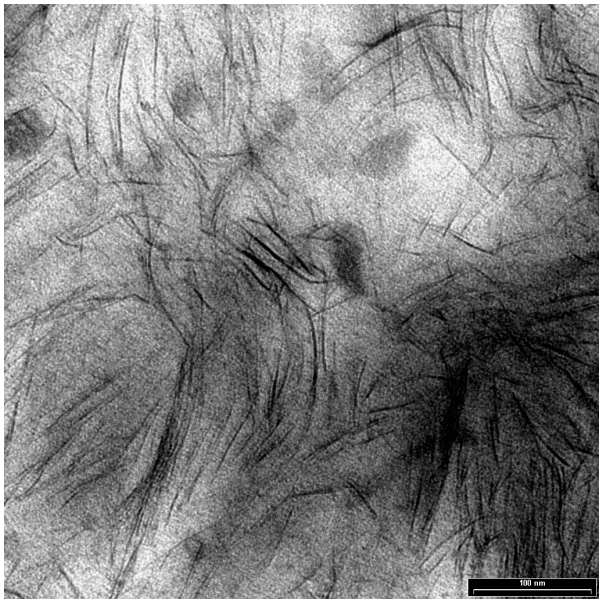


Abb. 4.20: EP-g-MSA/Nanofil-4,4; geknetet, Skalenbalken: 100 nm

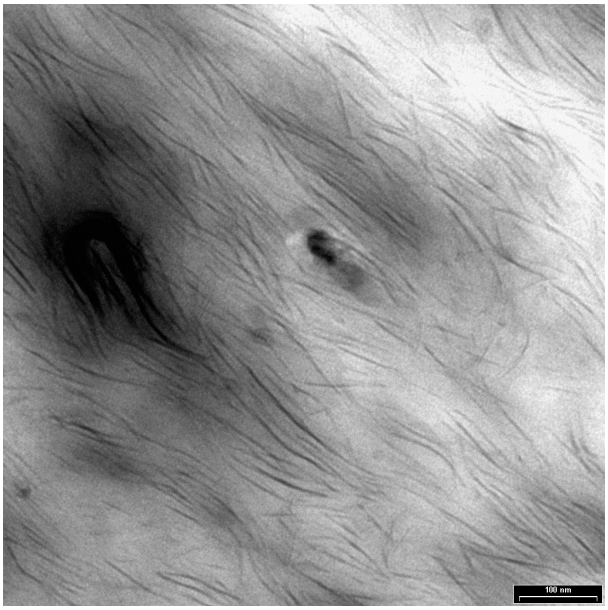


Abb. 4.21: EP-g-MSA/Nanofil-4,4; gewalzt, Skalenbalken: 100 nm

5 Mechanische Eigenschaften der Komposite

5.1 Einleitung

Um den Einfluss der Füllstoffmorphologie auf die mechanischen Eigenschaften der Komposite zu untersuchen, wurden im Zugversuch Reißspannung und Reißdehnung bestimmt. Aus dem linearen Anfangsbereich der Zugdehnungskurven wurde der E-Modul ermittelt, der ein Maß für die Verstärkung ist. Zudem wurde die Hysterese der einzelnen Komposite aus dem zyklischen Dehnversuch analysiert.

5.2 SBR-Komposite mit verschiedenen Organoclays

In Abb. 5.1 sind die Versagenswerte der SBR-Komposite mit unterschiedlich modifizierten Schichtsilikaten dargestellt, deren Dispergierung von OC1 über OC2 zu OC3 zunimmt (vgl. TEM-Untersuchungen).

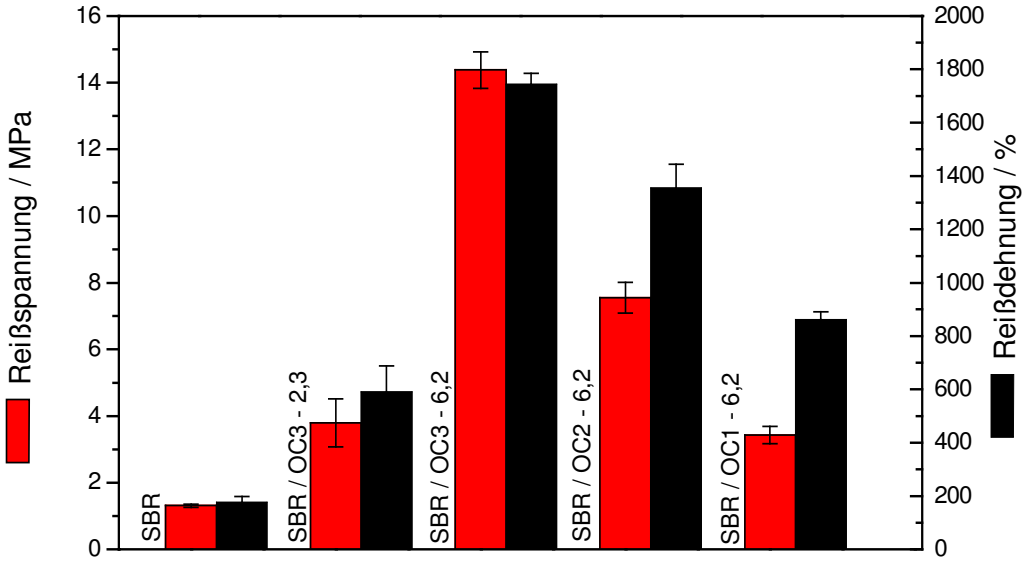


Abb. 5.1: Reißspannung und Reißdehnung verschiedener SBR/OC-Komposite

Der Einfluss der Füllstoffdispergierung auf die Versagenswerte der Komposite ist sehr deutlich zu sehen; bei einem Füllstoffanteil von 6,2 vol% SiO_2 hat der SBR/OC3-Komposit mit Abstand die höchsten Werte für Reißspannung und –dehnung, gefolgt von OC2 und OC1. Der Reißspannungswert von SBR/OC1-6,2 wird sogar von dem mit nur 2,3 vol% SiO_2 gefüllten SBR/OC3-2,3-Komposit übertroffen. Während die Schichtstapel von OC1 nicht von Polymerketten durchdrungen sind und als große

Partikel (laterale Dimensionen bis 2 µm, Dicke: ca. 500 nm) einzeln im Komposit vorliegen, liegen OC2 und OC3 feiner dispergiert vor, sind von Polymerketten interkaliert und bilden bei den gezeigten Konzentrationen ein Füllstoffnetzwerk aus. Sowohl die feinere Dispergierung, die bessere Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen bewirkt, als auch die guten Füllstoff-Füllstoff-Wechselwirkungen im Netzwerk sind für die starke Verbesserung der Versagenswerte v.a. bei OC3 verantwortlich.

Für die Spannungswerte bei 50 % Dehnung und die Hysterese ist der gleiche Trend zu beobachten (Abb. 5.2). Die Hysterese eines Dehnungszyklus ist dabei der Anteil an dissipierter Energie an der Energie, die zum Auseinanderziehen der Probe benötig wurde. Der Hystereseversuch wird bis 50 % Dehnung bei langsamer Dehngeschwindigkeit (10 mm/min) durchgeführt, insgesamt werden 3 Zyklen gefahren.

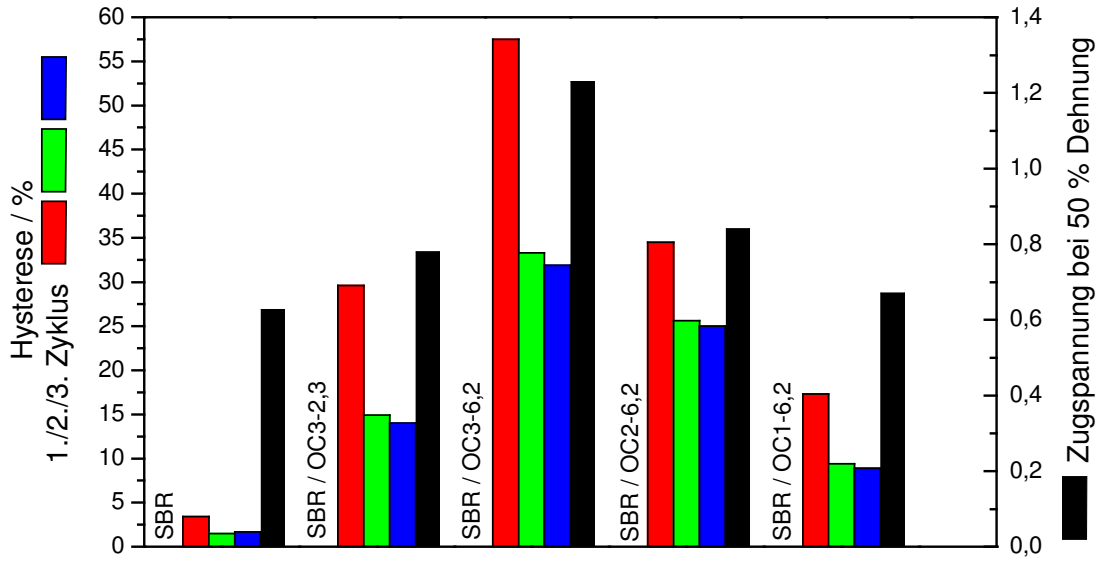


Abb. 5.2: Hysterese und Spannungswert bei 50% Dehnung für verschiedene SBR/OC-Komposite

Mit zunehmender Dispergierung des Füllstoffs nimmt auch die Hysterese stark zu. Der Energieverlust wird dabei durch Abgleitprozesse der Polymerketten von der Silikatoberfläche und durch Orientierungsprozesse der Schichtsilikatpartikel hervorgerufen. Dieser Orientierungsprozess der Schichtstapel wurde von M. Ganter im zyklischen Dehnversuch mittels WAXS untersucht.[75] Durch Zusatz eines Silankopplungsreagenz zur chemischen Anbindung des Polymers an den Füllstoff kann die Hysterese reduziert werden.[75] Da dadurch aber auch die mechanischen

Eigenschaften modifiziert werden, wurde in dieser Arbeit auf die chemische Anbindung verzichtet, um den Einfluss des Füllstoffnetzwerkes exakt zu untersuchen.

5.3 SBR/OC3-Reihe

Von dem am besten dispergierten System SBR/OC3 wurde eine Konzentrationsreihe angefertigt, um die Komposit-Eigenschaften unter- und oberhalb der Perkolationsschwelle des Füllstoffs zu untersuchen. Dazu wird der E-Modul der Komposite bei kleinen Dehnungen im linearen Regime ermittelt. Bei geringen Füllstoff-Anteilen unterhalb der Perkolationsschwelle nimmt der Modul mit zunehmenden Füllgrad nur schwach zu. Wird eine Konzentration erreicht, bei der die einzelnen Füllstoffpartikel oder Aggregate in Kontakt kommen und ein Füllstoffnetzwerk aufbauen, ist die Zunahme des E-Moduls mit der Konzentration sehr viel größer. Durch eine logarithmische Auftragung des Excess-Moduls $E\text{-}E_0$, der auf den Füllstoff zurückzuführen ist, relativ zum Modul E_0 des ungefüllten Vulkanisats gegen die Füllstoffvolumenkonzentration $\phi(SiO_2)$ kann die Perkolationsschwelle ϕ_c bestimmt werden. Sie liegt bei 2,7 vol% SiO_2 (Abb. 5.3).

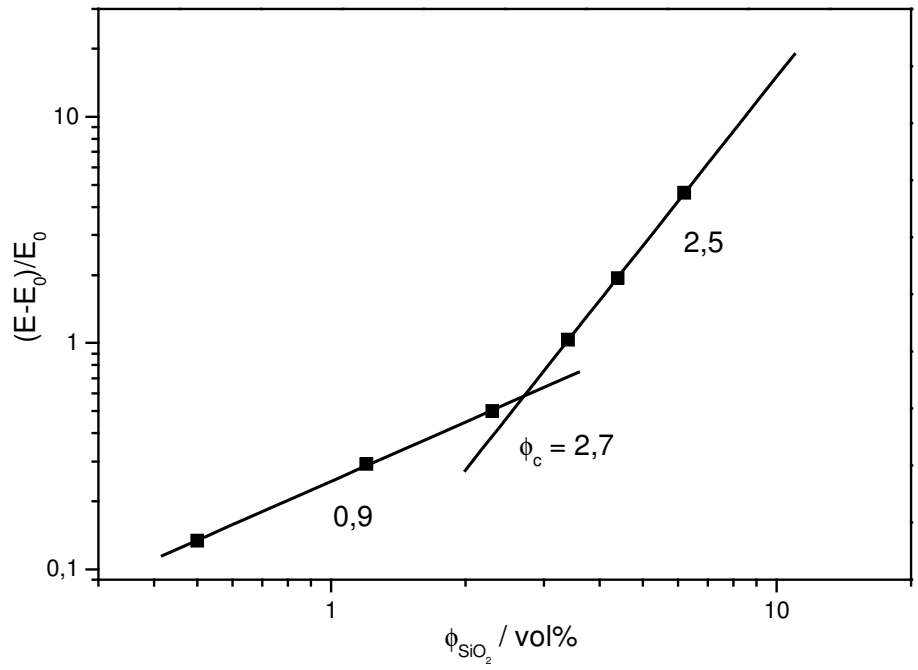


Abb. 5.3: Füllstoff-Beitrag zum E-Modul ($E\text{-}E_0$) bei SBR/OC3 relativ zum Modul E_0 des ungefüllten Vulkanisats in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration – Bestimmung der Perkolationsschwelle

Sowohl unterhalb als auch oberhalb von ϕ_c ist ein Potenzverhalten zu beobachten. Bei Erreichen der Perkolationsschwelle nimmt der Excess-Modul stark zu, der Exponent, der aus der Steigung der Geraden resultiert, erhöht sich von 0,9 auf 2,5. Theorien zur Füllstoffnetzwerkbildung sind auf der Basis rußgefüllter Elastomere entwickelt worden, dort bilden die Füllstoffaggregate fraktale Strukturen aus. Basierend auf dem Modell von DLA (diffusion limited aggregation) - Clustern wird unterhalb ϕ_c ein lineares Skalierungsverhalten gefunden und für $\phi>\phi_c$ ein Potenzgesetz mit dem Exponenten 4.[15] Der Exponent von 2,5 bei dem SBR/OC3-Komposit hängt möglicherweise mit der unterschiedlichen Struktur des Füllstoffnetzwerks zusammen.

Wenn sich ein Füllstoffnetzwerk ausbildet, verbessern sich dadurch auch die Versagenswerte der Komposite. In Abb. 5.4 sind die Versagenswerte der SBR/OC3-Serie aufgetragen.

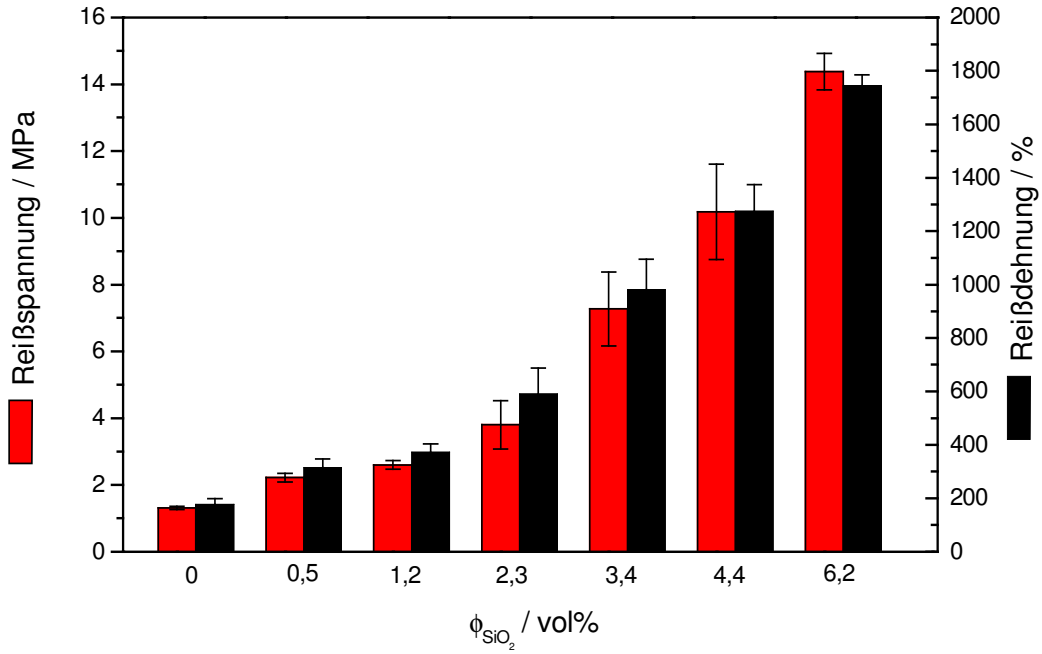


Abb. 5.4: Reißspannung und Reißdehnung der SBR/OC3-Reihe

Oberhalb der Perkolationsschwelle von 2,7 vol% SiO_2 nehmen Reißspannung und -dehnung deutlich zu. Bei 6,2 vol% SiO_2 vervierfacht sich der Spannungswert gegenüber dem Komposit mit 2,3 vol% SiO_2 fast, und die Reißdehnung ist dreimal so hoch.

Die Spannungswerte bei 50 % Dehnung und die Hysterese nehmen oberhalb der Perkolationsschwelle ebenfalls stark zu (Abb. 5.5).

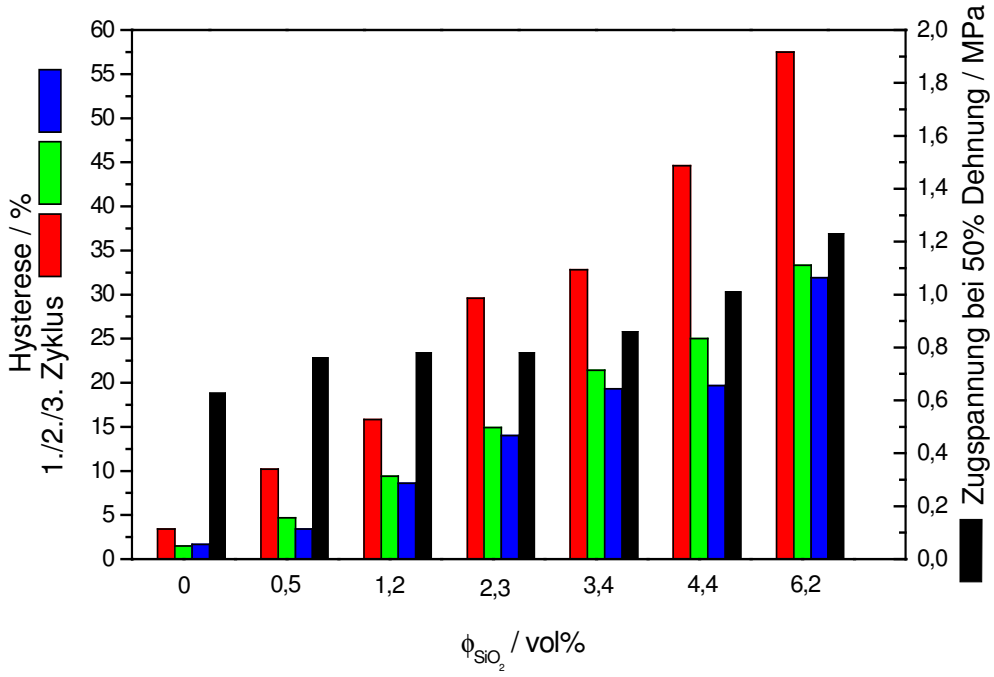


Abb. 5.5: Hysterese und Spannungswert bei 50% Dehnung der SBR/OC3-Reihe

Wie schon erwähnt, hängt der starke Anstieg der Hysterese hauptsächlich mit den Abgleit- und Orientierungsprozessen der anisotropen Schichtsilikatpartikel zusammen. Dabei sind die Orientierungsprozesse v.a. im ersten Zyklus ausschlaggebend, so dass bei hohem Füllgrad Werte über 50 % erhalten werden.

5.4 Eigenschaftsvergleich der SBR/OC3-Komposite mit Kieselsäure-gefüllten Kompositen (SBR/VN3)

Vergleicht man die Eigenschaften der SBR/OC3-Komposite mit Kieselsäure-gefüllten Kompositen (SBR-VN3), so wird der Einfluss der unterschiedlichen Füllstoffstruktur sehr deutlich. Die Absolutwerte des E-Moduls liegen bei den OC3-Kompositen sehr viel höher, da die Polymerketten teilweise zwischen den Silikatschichten interkaliert sind und so als zusätzlicher Füllstoff zur Verstärkung beitragen können. Außerdem wird die Perkolationsschwelle bei den Schichtsilikaten aufgrund ihrer anisotropen Geometrie bei wesentlich kleineren Werten erreicht, ϕ_c = 2,7 vol% SiO_2 im Vergleich zu 7,6 bei SBR/VN3 (Abb. 5.6).

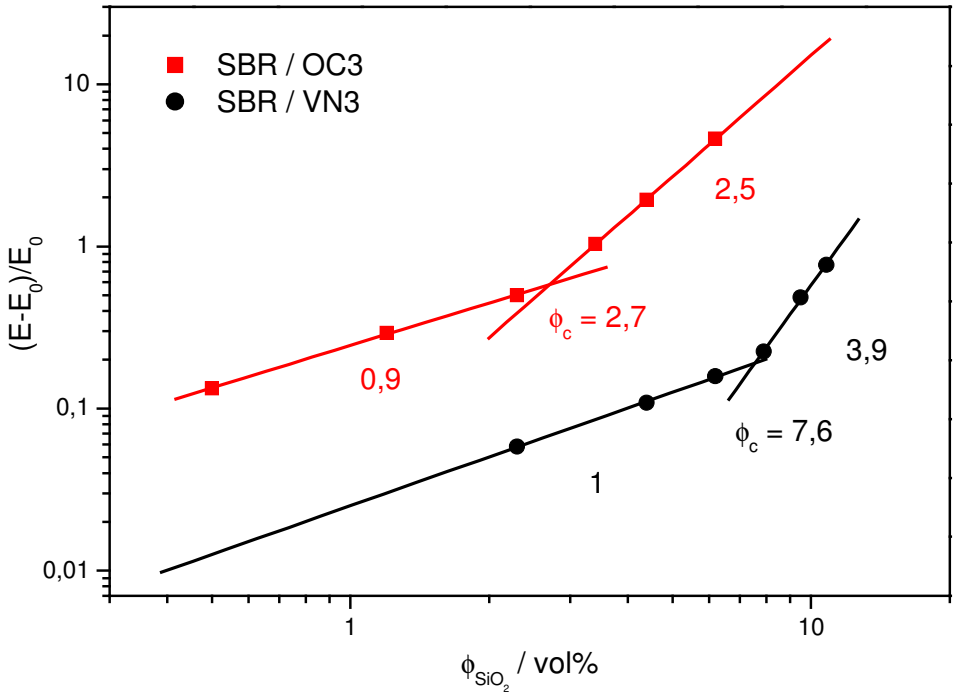


Abb. 5.6: Füllstoff-Beitrag zum E-Modul ($E-E_0$) relativ zum Modul E_0 des ungefüllten Vulkanisats in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration – Vergleich OC3-VN3

Es wird sehr viel weniger Organoclay benötigt, um die gleiche Verstärkungswirkung wie mit Kieselsäure zu erreichen. Das Skalierungsverhalten von $(E-E_0)/E_0$ bei SBR/VN3 entspricht dabei dem Potenzgesetz, das aus dem Model für rußgefüllte erhalten wurde (Exponent 1 für $\phi < \phi_c$ und 4 für $\phi > \phi_c$)[15], wohingegen bei den SBR/OC3-Kopositen oberhalb ϕ_c mit 2,5 ein kleinerer Exponent gefunden wird.

Vergleicht man SBR/OC- und SBR/VN3-Komposite nun hinsichtlich der Versagenswerte und der Hysterese bei gleichem Füllstoffanteil, liegt bei OC3 im Konzentrationsbereich von 2,7 bis 7,6 vol% SiO_2 bereits ein Füllstoffnetzwerk vor, während die Perkolationsschwelle für VN3 noch nicht erreicht ist. Daher erscheint es sinnvoll, die Eigenschaften der Komposite bei gleicher Verstärkung (SBR/VN3-9,5 u. SBR/OC3-2,3) oder gleichem Abstand von der Perkolationsschwelle (SBR/VN3-9,5 u. SBR/OC3-4,4) zu vergleichen. In Abb. 5.7 sind die Versagenswerte der SBR/OC- und SBR/VN3-dargestellt.

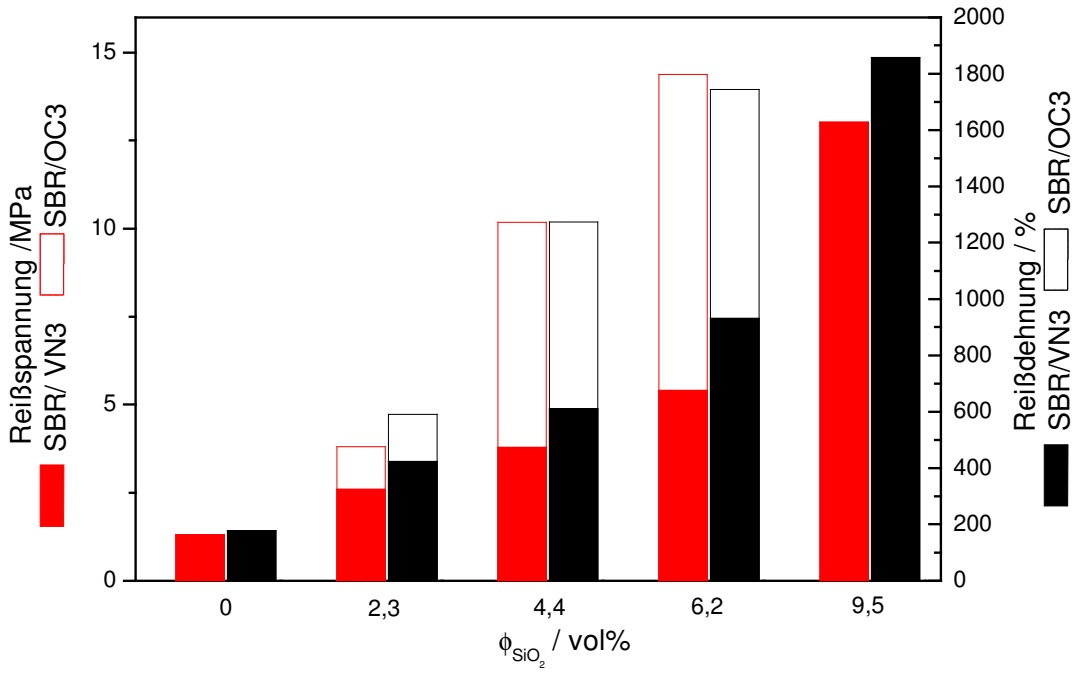


Abb. 5.7: Reißspannung und Reißdehnung – Vergleich OC3-VN3

Bei gleichem Füllstoffanteil zeigen die OC-Komposite oberhalb der Perkolationsschwelle (2,7 vol% SiO_2) annähernd doppelt so hohe Werte für Reißspannung und -dehnung wie VN3-gefülltes SBR. Wenn man die Versagenswerte des OC-Komposits mit 2,3 vol% SiO_2 denen des VN3-Komposits mit etwa gleichem Verstärkungsniveau (9,5 vol% SiO_2) gegenüberstellt, schneidet der gering gefüllte OC-Komposit schlecht ab. Bei gleichem Abstand von der Perkolationsschwelle sind die Versagenswerte des OC-Komposits (4,4 vol% SiO_2) schon deutlich besser, erreichen das Niveau des VN3-Komposits (9,5 vol% SiO_2) aber nicht ganz.

Diese Betrachtungsweise wird auch für die Hysterese- und Zugspannungswerte bei 50 % Dehnung benutzt, um die Ergebnisse auszuwerten (Abb. 5.8).

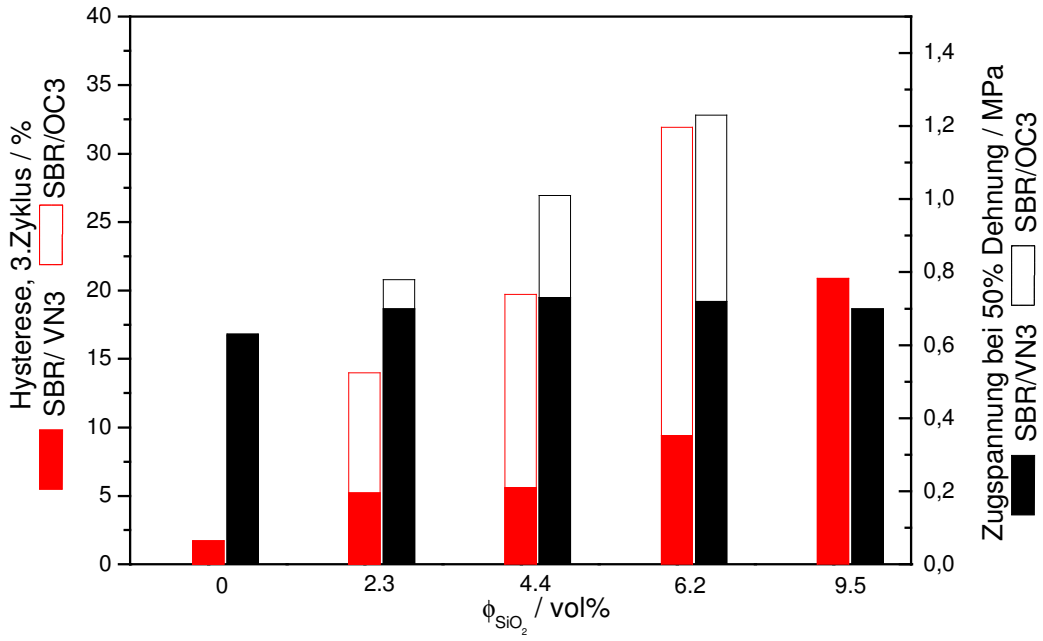


Abb. 5.8: Hysterese und Spannungswert bei 50% Dehnung – Vergleich OC3-VN3

Bei gleichem Füllstoffgehalt liegen die Spannungswerte der OC-Komposite über denen der VN3-Komposite, die bei dieser geringen Dehnung im gesamten Konzentrationsbereich annähernd konstant bleiben. Zugleich ist aber auch die Hysterese (aus Übersichtsgründen ist hier nur der 3. Zyklus dargestellt) bei den OC-Kompositen deutlich größer. Bei gleicher Verstärkung ist die Hysterese des OC-Komposits bei etwas erhöhtem Spannungswert dagegen geringer als beim Kieselsäure-gefüllten Komposit. Auch bei gleichem Abstand von der Perkolationsschwelle liegt die Hysterese auf gleichem Niveau, und der Spannungswert des OC-Komposits bei 50 % Dehnung ist gegenüber dem VN3-Komposit deutlich größer.

5.5 CR/OC2-Reihe

Mit Polychloropren wurde ein polarerer Kautschuk verwendet, um die Dispergierung des Füllstoffs zu verbessern. Die Perkolationsschwelle wurde auf die gleiche Weise wie bei der SBR-Reihe bestimmt, sie liegt bei ϕ_c = 2,3 vol% SiO_2. Die Unterschiede zu SBR/OC3 hinsichtlich Füllstoffperkolation und Verstärkung werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die Versagenswerte der CR/OC2-Komposite nehmen wie bei den SBR/OC3-Kompositen zunächst mit steigendem Füllstoffanteil zu. Die Reißdehnung wird oberhalb 4,4 vol% SiO_2 aber wieder geringer, da bei hohen Füllgraden die Elastizität abnimmt. Die Reißspannung bleibt dagegen ab einem Füllstoffgehalt von 4,4 vol% SiO_2 konstant (Abb. 5.9).

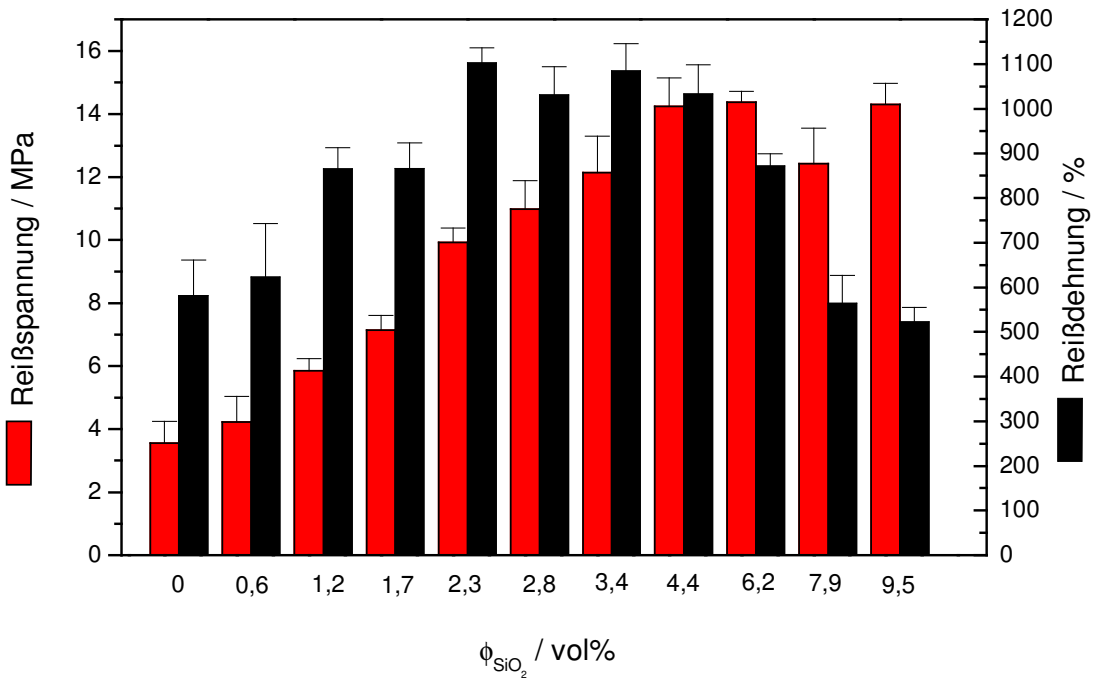


Abb. 5.9: Reißspannung und Reißdehnung der CR/OC2-Reihe

Auch bei der zyklischen Dehnung nehmen in Analogie zur SBR/OC3-Serie der Spannungswert bei 50 % Dehnung und v.a. auch die Hysterese stark zu (Abb. 5.10). Die Diskussion dieser Ergebnisse ist identisch mit der für die SBR-Komposite.

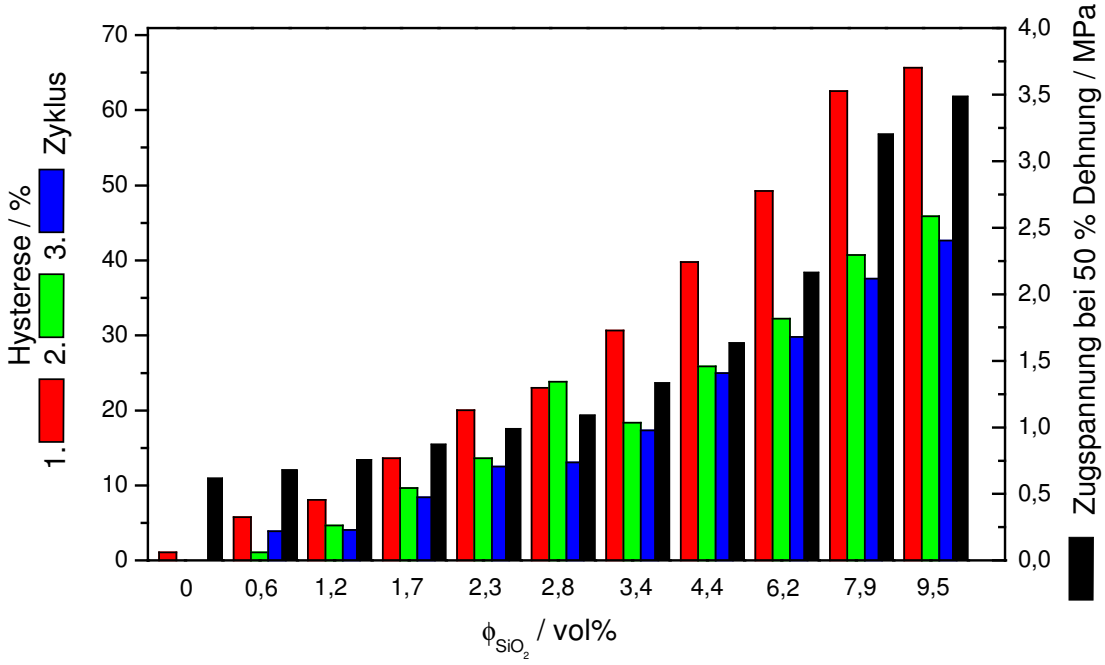


Abb. 5.10: Hysterese und Spannungswert bei 50% Dehnung der CR/OC2-Reihe

5.6 Einfluss des Aspektverhältnisses und der Partikelgröße auf die Verstärkungseigenschaften

Die Füllstoffperkolation und damit die Verstärkungseigenschaften der OC-Komposite sind an die Dispergierung der Silikatschichten und an das Aspektverhältnis geknüpft. Die TEM-Analyse ergab in etwa das gleiche Aspektverhältnis der Schichtsilikate in SBR und CR, Dicke und Länge der Partikel waren aber im Fall von CR als Matrix kleiner. Dadurch ergibt sich eine größere Oberfläche der Füllstoffpartikel und damit auch eine größere spezifische Oberfläche (m^2/g OC) des Füllstoffs im Polymer, was sich positiv auf die Verstärkung auswirkt (Abb. 5.11).

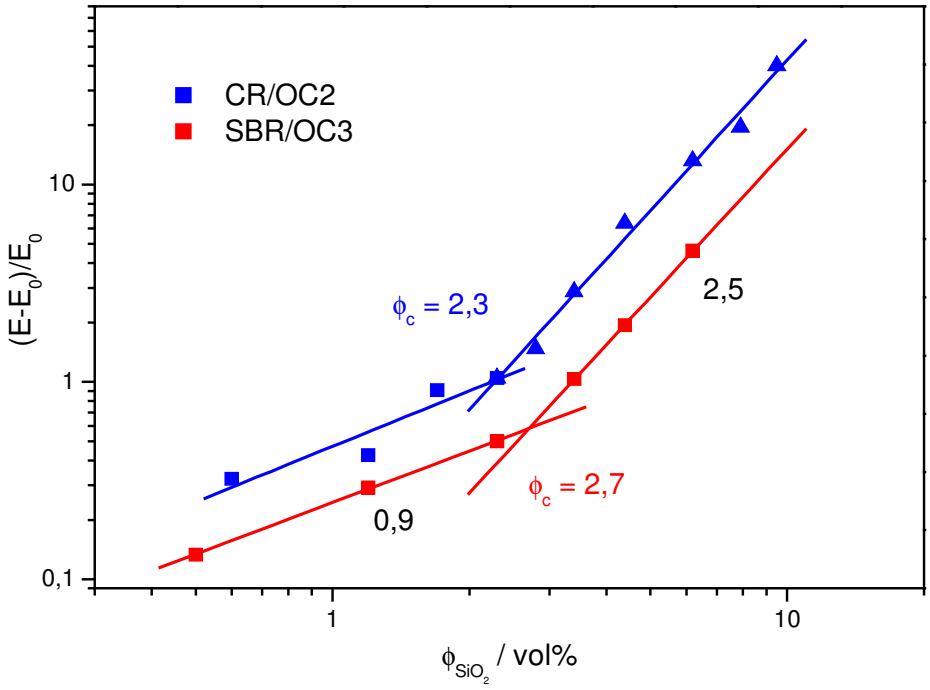


Abb. 5.11 Füllstoff-Beitrag zum Modul $E-E_0$ relativ zum Modul E_0 des ungefüllten Vulkanisats in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration – Vergleich SBR/OC3 - CR/OC2

Die Perkolationsschwelle ist durch die feinere Dispergierung in CR zu etwas geringerer Konzentration verschoben und liegt bei 2,3 vol% SiO_2. Die Steigungen der Geraden unterhalb und oberhalb der Perkolationsschwelle sind bei SBR und CR identisch.

Trägt man $(E-E_0)/E_0$ bei geringen Füllstoffkonzentrationen unterhalb ϕ_c linear gegen $\phi(SiO_2)$ auf, so liegen die Messpunkte auf einer Geraden, deren Steigung durch die Füllstoffgeometrie und die Oberfläche beeinflusst wird. Dabei nimmt die Steigung der Geraden von Kieselsäure-gefülltem SBR über SBR/OC3 zu CR/OC2 zu (Abb. 5.12).

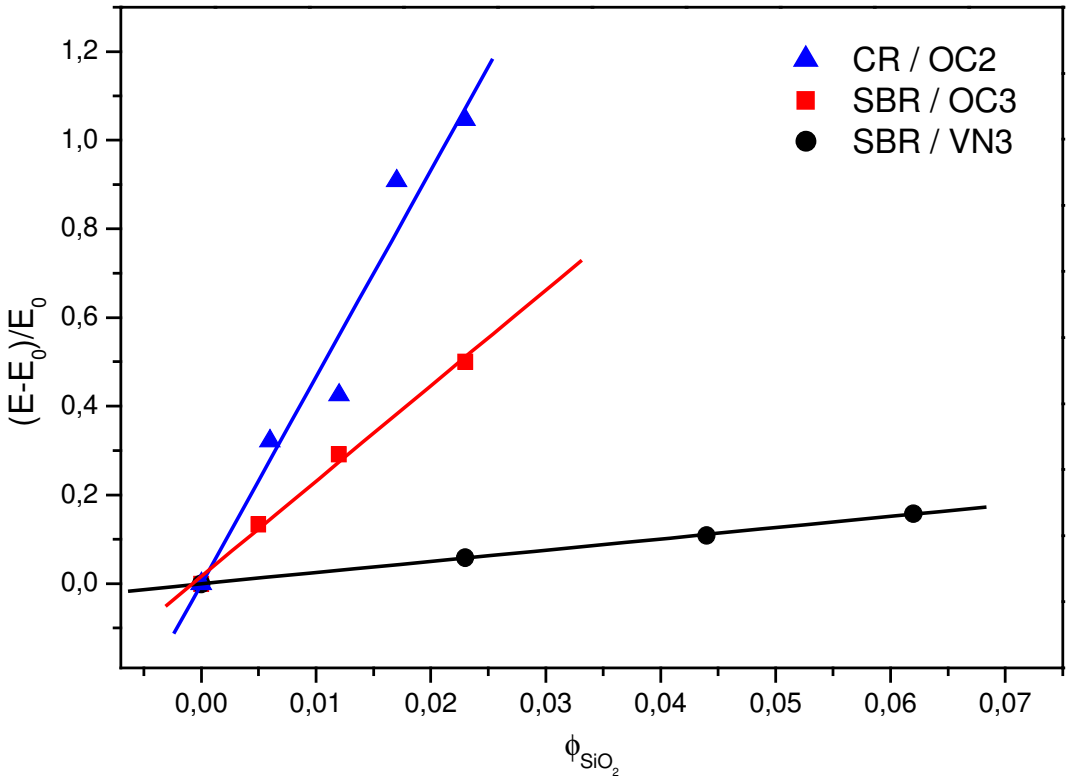


Abb. 5.12: Hydrodynamische Verstärkung ausgewählter Komposite

Die hydrodynamische Verstärkung durch sphärische Füllstoffe unterhalb der Perkolationsschwelle wird theoretisch mit der Smallwood–Gleichung beschrieben.[10]

$$E = E_0(1+2{,}5\phi) \qquad (5\text{-}1)$$

Bei isotroper Kieselsäure als Füllstoff erhält man bei obiger Auftragung eine Steigung von 2,5. Die OC-Komposite weisen dagegen aufgrund ihrer anisotropen Struktur eine höhere Steigung auf. In der theoretischen Beschreibung kann diesem Aspekt durch Einführung eines Formfaktors f Rechnung getragen werden. Zudem wird Gleichung (5-1) meist durch einen quadratischen Term erweitert, um die

Wechselwirkungen zwischen den Füllstoffpartikeln zu berücksichtigen. Guth erhielt für nicht-sphärische Partikel folgenden Ausdruck:[11]

$$E = E_0(1+0{,}67f\phi+1{,}62f^2\phi^2) \tag{5-2}$$

Medalia führte schließlich noch das effektive Volumen ein, um dem sog. „trapped rubber“, der in den Füllstoffaggregaten eingeschlossen ist, sowie dem „bound rubber“, der fest an der Oberfläche gebunden ist, Rechnung zu tragen.[12]

$$E = E_0(1+2{,}5\phi_{eff}+14{,}1\phi_{eff}^2) \tag{5-3}$$

Da bei der Auftragung in Abb. 5.12 die Messwerte jeweils auf einer Geraden liegen, kann der quadratische Term vernachlässigt werden. Durch Einführen einer Funktion g, in die das Aspektverhältnis f und die spezifische Oberfläche A eingehen, kann folgende einfache Gleichung aufgestellt werden:

$$E = E_0(1+2{,}5g(f,A)\ \phi) \tag{5-4}$$

Bei SBR/OC3 ergibt sich für g ein Wert von 8,7 und für CR/OC2 18,7. Die TEM-Analyse ergab in beiden Fällen ein etwa gleiches Aspektverhältnis, so dass die größere spezifische Oberfläche der feiner dispergierten Schichtsilikate in CR für die größere Steigung der Geraden und damit für die bessere Verstärkung verantwortlich ist.

In Abb. 5.12 ist gemäß Gleichung 5-4 die relative Modulerhöhung gegen $\phi(SiO_2)$ aufgetragen. Genauer wäre, analog zu Gleichung 5-3, den effektiven Volumenbruch ϕ_{eff} zu verwenden, der den Anteil des im Organoclay enthaltenen Modifikators und des interkalierten Polymers berücksichtigt. Im Prinzip kann ϕ_{eff} aus der TEM-Analyse in Verbindung mit der aus SAXS bestimmten Schichtaufweitung berechnet werden. Dies würde die absoluten g-Werte verändern, das Verhältnis aber im wesentlichen unverändert lassen. Bemerkenswert ist, dass sich für Kieselsäure (VN3) bei dieser Auftragung im hydrodynamischen Bereich unterhalb ϕ_c der für sphärische Teilchen erwartete Faktor 2,5 ergibt. Das effektive Volumen und das Volumen des anorganischen Anteils scheinen demnach für VN3 identisch zu sein.

6 Dynamisch-mechanische Eigenschaften der Komposite

6.1 Einleitung

Um den Einfluss des Füllstoffnetzwerkes auf die Verstärkung der Komposite und die dissipativen Prozesse genauer zu verstehen, wurden die dynamisch-mechanischen Eigenschaften temperaturabhängig untersucht. Zudem wurde der für gefüllte Elastomere typische Payne-Effekt[18] durch deformationsabhängige Messungen analysiert.

6.2 Temperaturabhängige Messungen

Die oszillatorischen Dehnungsexperimente werden mit einer „film fixture“-Geometrie in einem Temperaturintervall von –100 °C bis +100 °C durchgeführt. Gemessen werden der dynamischen Speichermodul E’, der Verlustmodul E’’ sowie tanδ als Verhältnis von E’’ zu E’. In Abb. 6.1 ist der temperaturabhängige Verlauf des Speichermoduls E’ der SBR-Komposite mit verschiedenen Organoclays dargestellt.

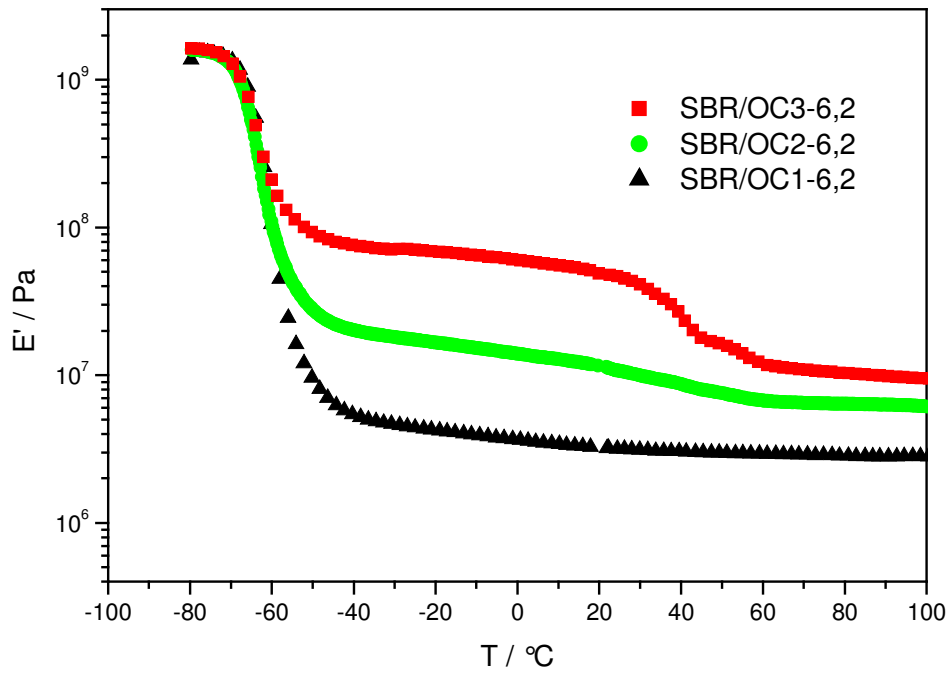


Abb. 6.1: E’ in Abhängigkeit von der Temperatur für SBR-Komposite mit unterschiedlichen Organoclays

Unterhalb T_g ist E' für alle drei Komposite annähernd gleich. Im Glasübergangsbereich kommt es aufgrund einsetzender Segmentbeweglichkeit zu einem Abfall des Moduls, der dann in das sog. Kautschukplateau übergeht. Dort unterscheiden sich die Werte für E' deutlich. Der OC3-Komposit hat im Temperaturbereich von –40 °C bis 20 °C einen stark erhöhten Wert. Dies ist auf die Verstärkung durch das Füllstoffnetzwerk zurückzuführen, das sich bei Füllstoffkonzentrationen oberhalb der Perkolationsschwelle ausbildet (siehe Kapitel 5.4). Das Netzwerk ist bei OC3 am besten ausgebildet, bei OC1 sind die großen Füllstoffaggregate nicht miteinander in Kontakt. Bei Temperaturen oberhalb von 40 °C bricht auch bei OC3 aufgrund der höheren Kettenbeweglichkeit und des Aufbrechens von direkten Kontakten zwischen Füllstoffteilchen das Füllstoffnetzwerk zusammen, und der Modul sinkt auf das Niveau hydrodynamischer Verstärkung ab.

Der Einfluss des Füllstoffes auf den Glasübergang ist in Abb. 6.2 anhand des Kurvenverlaufs von tanδ dargestellt.

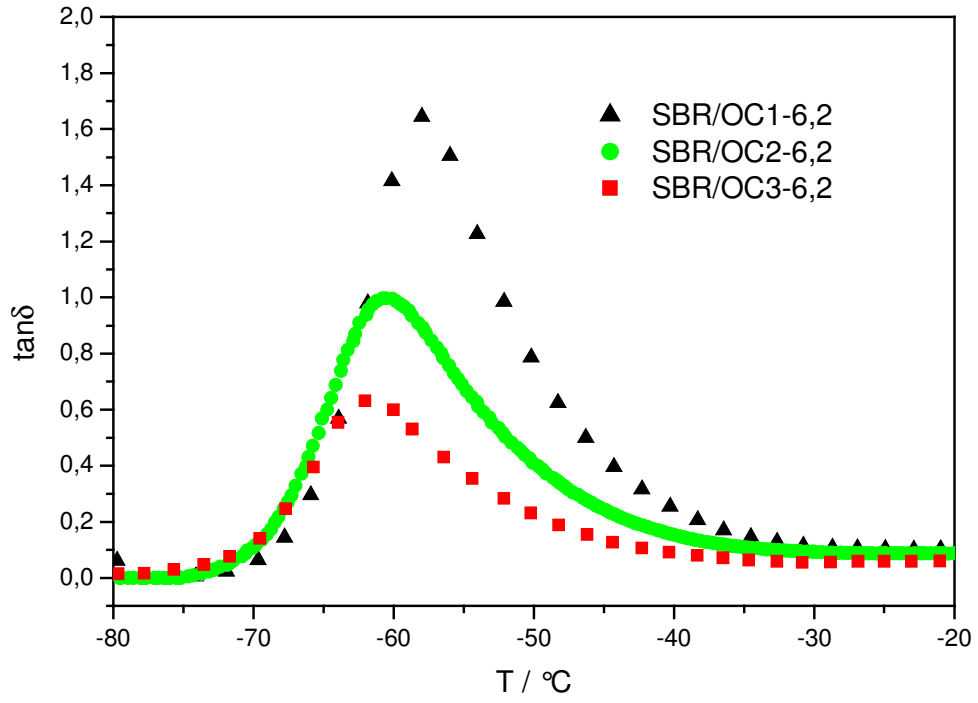


Abb. 6.2: tanδ in Abhängigkeit von der Temperatur für SBR-Komposite mit unterschiedlichen Organoclays im Glasübergangsbereich

Es sind zwei Effekte zu beobachten. Zum einen geht die Intensität des Peaks mit zunehmendem Exfolierungsgrad von OC1 über OC2 zu OC3 stark zurück, zum

anderen verschiebt sich das Peakmaximum mit steigender Füllstoffdispergierung zu etwas tieferer Temperatur. Die Peakintensität ergibt sich aus dem Verhältnis von E'' zu E', d.h. ein tieferer Wert für tanδ lässt sich entweder durch niedrigeres E'' und/oder höheres E' in diesem Temperaturbereich erklären. Die Intensitätsunterschiede der drei Komposite treten im Temperaturintervall von –65 °C bis –40 °C auf. Betrachtet man den Verlauf der E'-Kurven in diesem Bereich (Abb. 6.1), so ist klar zu erkennen, dass sich die Werte beim Übergang ins Kautschukplateau stark unterscheiden und von OC1 über OC2 zu OC3 zunehmen. Durch die bessere Dispergierung der Silikatschichten trägt OC3 demnach am besten zur Verstärkung bei. Dies liegt am erhöhten Kautschukanteil, der fest (physikalisch) an der Oberfläche gebunden ist („bound rubber") und als zusätzlicher Füllstoffanteil gezählt werden kann.
Ähnliches tanδ-Verhalten wurde auch von Mélé et al.[83] bei der Untersuchung von mit nanodisperser kolloidaler Kieselsäure gefülltem Polybutylmethacrylat gefunden. Sie konnten ihre Ergebnisse über ein mikromechanische Modell erklären, wonach die Verschiebung von T_g zu tieferen Temperaturen nicht mit einer Erhöhung der molekularen Kettenbeweglichkeit, sondern mit einem mechanischen Kopplungseffekt erklärt wird.

In Abb. 6.3 ist der Verlauf von E'' temperaturabhängig dargestellt. Die Intensität des E''-Maximums ist für alle OCs gleich, so dass die geringeren tanδ-Werte von OC2 und OC3 im Vergleich zu OC1 durch die höheren Werte des Speichermoduls in diesem Temperaturintervall zu erklären sind. Die Verbreiterung der E''-Kurven mit steigender Füllstoffdispergierung ist auf zunehmende Breite der Relaxationszeitverteilung im Komposit zurückzuführen. Dies resultiert aus dem Gradienten der Kettenbeweglichkeit in der Umgebung der Füllstoffpartikel. Daraus ergibt sich bei gegebener Temperatur und Frequenz ein zusätzlicher Beitrag zum Verlustmodul relativ zur Polymermatrix ohne Füllstoff. E'' ist ein Maß für die durch mechanische Erregung hervorgerufene Energiedissipation und damit von der Lage der mittleren Frequenz der Kettenbewegung zur Erregerfrequenz abhängig.

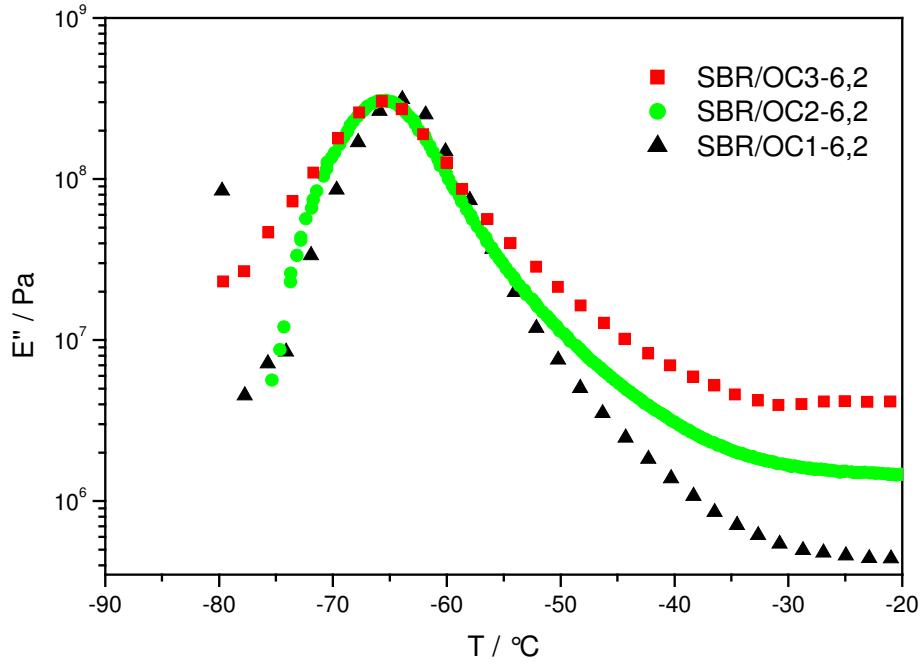


Abb. 6.3: E'' in Abhängigkeit der Temperatur für SBR-Komposite mit unterschiedlichen Organoclays im Glasübergangsbereich

Bei höheren Temperaturen tritt in der tanδ-Kurve ein zweiter Relaxationsprozess mit relativ breitem Maximum auf. Die Lage dieses Maximums verschiebt sich dabei mit zunehmender Dispergierung des Füllstoffs zu höheren Temperaturen (Abb. 6.4).

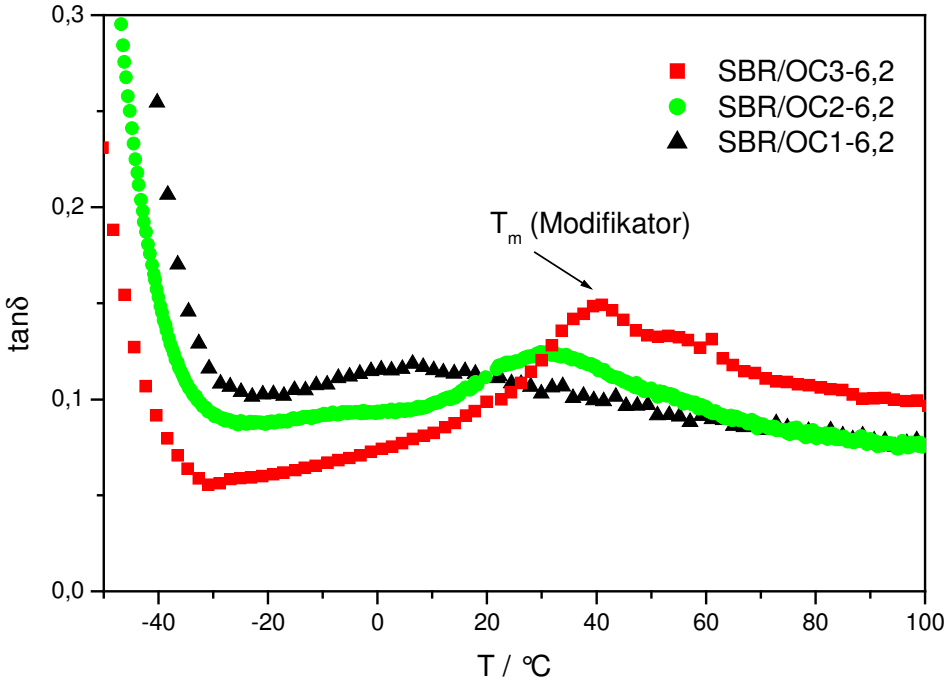


Abb. 6.4: Füllstoffnetzwerkrelaxation verschiedener SBR/OC-Komposite

Dieser Relaxationsprozess wird als Relaxation des Füllstoffnetzwerkes betrachtet, das teilweise zusammenbricht und sich wieder zurückbildet.[74,84] Bei OC3 mit dem höchsten Exfolierungsgrad ist dieser Prozess am stärksten ausgebildet und zur höchsten Temperatur verschoben; der Prozess wird aber durch das Schmelzen des Modifikators bei 40 °C überlagert. Auch hier zeigt sich, dass das Füllstoffnetzwerk bei OC3 am stabilsten ist. Bei OC1 liegt kein Füllstoffnetzwerk, sondern nur Füllstoffcluster vor, die Peakintensität ist folglich am niedrigsten, und das Maximum liegt bei der tiefsten Temperatur.

Bei Kieselsäure-gefüllten Kompositen muss der Füllstoffanteil wesentlich größer sein, um diesen Relaxationsprozess zu beobachten[17], die Perkolationsschwelle liegt aber auch viel höher. In Abb. 6.5 sind zum Vergleich tanδ-Kurven von SBR/OC3- und Kieselsäure-gefüllten SBR-Kompositen dargestellt.

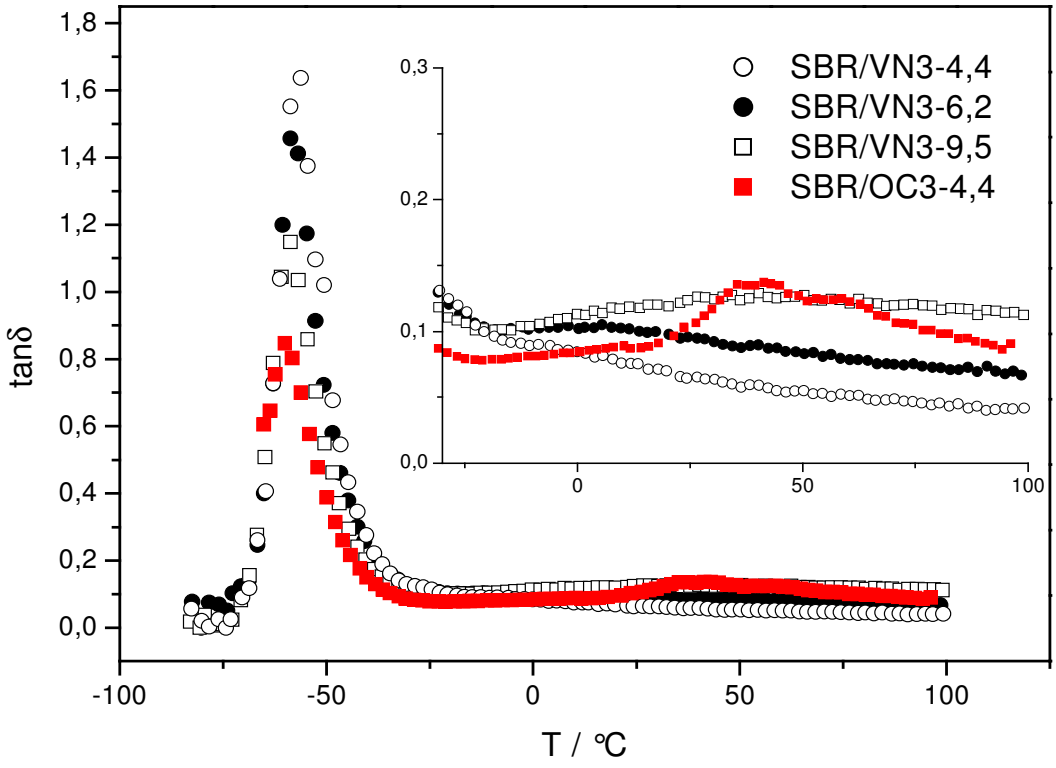


Abb. 6.5: tanδ in Abhängigkeit von der Temperatur für SBR/OC- und SBR/VN3-Komposite, oben: Vergrößerung des Relaxationsprozesses bei höherer Temperatur

Wenn man die Kurven im Glasübergangsbereich vergleicht, wird deutlich, dass bei den Kieselsäure-gefüllten Kompositen die Peakintensität nicht so stark wie bei den

OC-Kompositen abnimmt. Der SBR/OC3-4,4-Komposit hat aber auch eine bessere Verstärkung als SBR/VN3-9,5. Dadurch ist E' beim Übergang ins Kautschukplateau beim SBR/OC3-Komposit höher und tanδ niedriger.

Der zweite Relaxationsprozess ist bei den Kieselsäure-gefüllten Kompositen sehr breit und entspricht damit den Ergebnissen anderer Untersuchungen.[17,85] Dieser Verlustprozess wird von Wang durch erhöhte innere Reibung erklärt.[17] Vergleicht man wieder SBR/OC3-4,4 mit SBR/VN3-9,5 (beide haben gleichen Abstand von der Perkolationsschwelle), sieht man deutlich, dass die Füllstoffnetzwerke unterschiedliches Relaxationsverhalten zeigen. Während das Kieselsäuresystem eine sehr breite tanδ-Kurve zeigt, besitzt die Kurve des OC-Komposits ein definiertes Maximum bei 60 °C, wenn der Schmelzprozess des Modifikators bei 40 °C vernachlässigt wird. Sowohl unterhalb als auch oberhalb dieses Maximums ist der Reibungsbeitrag des Silikatnetzwerkes zu tanδ für den SBR/OC-Komposit geringer. Dieses unterschiedliche dynamisch-mechanische Verhalten hängt offensichtlich mit der unterschiedlichen Netzwerkstruktur zusammen. Im Kieselsäure-Netzwerk sind die Aggregate bzw. Cluster der isotropen Partikel durch multiple Kontakte verbunden, was unter dynamischer Deformation zu einer breiten Verteilung der Bindungsstärke und der Aggregations/Deaggregationsgeschwindigkeit im Netzwerk führt. Die Schichtstapel der Organoclays sind dagegen hauptsächlich über einzelne Kontakte verknüpft und sind im Gegensatz zu den Kieselsäureaggregaten sehr flexibel, was die höhere Stabilität des Netzwerkes bei tieferen Temperaturen erklärt. Wenn die Kontakte zwischen den Silikatschichten einmal gebrochen sind, bildet sich das Netzwerk nicht so schnell wieder zurück wie bei den Kieselsäure-Aggregaten mit den multiplen Bindungsstellen.

Der Relaxationsprozess oberhalb T_g wird bei gefüllten Polymeren häufig auch als Relaxationsprozess von an der Oberfläche adsorbierten und damit weniger mobilen Polymerketten gedeutet.[79,85,86] Da der Relaxationsprozess in dieser Studie mit steigendem Exfolierungsgrad zu höheren Temperaturen verschoben wird, kann er besser mit der unterschiedlichen Netzwerkrelaxation in Verbindung gebracht werden.

6.3 Deformationsabhängige Messungen – Payne-Effekt

Auch der deformationsabhängige Verlauf des Speichermoduls wird durch das Füllstoffnetzwerk in starkem Maße beeinflusst. Während ungefüllter SBR unabhängig von der Deformationsamplitude lineares Verhalten zeigt, tritt bei den gefüllten Proben stark nichtlineares Verhalten auf. Dies ist bei gefüllten Kautschuken allgemein als Payne-Effekt[18] bekannt. In Abb. 6.6 ist der deformationsabhängige Verlauf von E' für unterschiedlich gefüllte SBR/OC3-Komposite gezeigt.

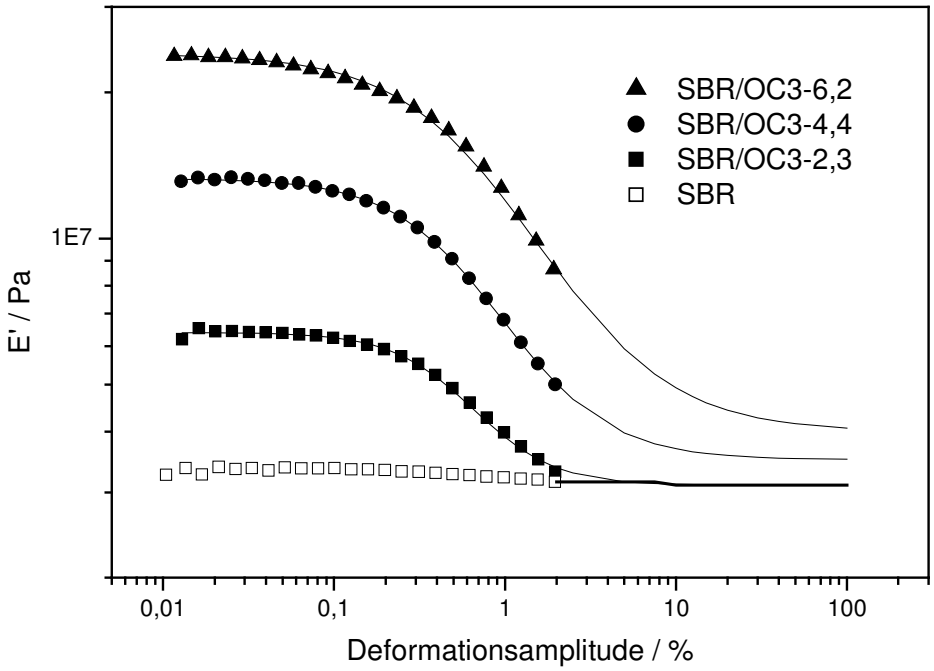


Abb. 6.6: Deformationsabhängigkeit des Speichermoduls E' für die SBR/OC3-Serie; durchgezogene Linien: Fits nach Gl. 6-1

Der durch das Füllstoffnetzwerk verursachte Verstärkungseffekt ist bei kleinen Deformationsamplituden am stärksten ausgebildet und nimmt mit wachsendem Füllstoffgehalt insbesondere oberhalb der Perkolationsschwelle deutlich zu. Ab einer kritischen Deformationsamplitude brechen die Kontakte des Füllstoffnetzwerkes auseinander und E' fällt auf ein Niveau bei hoher Deformation ab, das durch die hydrodynamische Verstärkung und die Elastizität der Matrix gekennzeichnet ist.

Das erste Modell für den Payne-Effekt wurde von Kraus auf der Basis eines Agglomerations/Deagglomerations-Mechanismus entwickelt.[21] Dieses wurde von verschiedenen Autoren durch Einführen von spezifischen strukturellen Konzepten

erweitert.[20] Die experimentellen Daten dieser Arbeit wurden mit Hilfe einer Gleichung gefittet, die von Huber und Vilgis für rußgefüllte Systeme entwickelt wurde:[15]

$$\frac{E'(a) - E'_{\infty}}{E'_0 - E'_{\infty}} = \frac{1}{1 + K^2 a^{2m}} \tag{6-1}$$

Dabei ist a die Deformationsamplitude, E'_0 der Speichermodul bei geringer Deformationsamplitude und E'_{∞} der abgeschätzte Plateaumodul bei großen Deformationsamplituden. Die Konstante K schließt die Geschwindigkeitskonstanten für Zusammenbrechen und Wiederherstellung der Füllstoffkontakte ein, und der Parameter m berücksichtigt strukturelle Eigenschaften der Füllstoffe. Wenn Ruß als Füllstoff verwendet wird, besteht das Füllstoffnetzwerk aus Clustern von Aggregaten mit fraktaler Struktur, wobei m definiert ist als:

$$m = 1/(C-d_f+2) \tag{6-2}$$

C ist der Konnektivitäts-Exponent und d_f eine fraktale Dimension. In diesem Modell wird m als Konstante mit dem Wert 0,66 angegeben. Die experimentellen Daten der SBR/OC3-Serie konnten mit diesem Modell sehr gut angepasst werden, m beträgt etwa 1,0. Ein Grund für diese Abweichung könnte in der ungenauen Abschätzung der E'_{∞}-Werte liegen, da die Werte bei so hohen Deformationsamplituden experimentell nicht zugänglich waren. Andererseits unterscheidet sich die Struktur bei Organoclays deutlich von der Ruß-Aggregatstruktur, die sich auch auf den Parameter m auswirken kann.

Bei der Untersuchung der SBR-Komposite mit unterschiedlichen Organoclays (Abb. 6.7) zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Füllstoffdispergierung. Je besser die Dispergierung, desto höher sind die Modulwerte bei geringer Deformationsamplitude, desto stärker ist demnach das Füllstoffnetzwerk. Der Einfluss der Füllstoffstruktur auf den Parameter m müsste in einer weiteren Studie noch genauer untersucht werden, um klare Aussagen machen zu können. Dabei wäre es sinnvoll, an einem Gerät zu messen, bei dem höhere Deformationsamplituden realisiert werden können und es so möglich ist, bis zum Plateau bei hoher Deformationsamplitude zu messen.

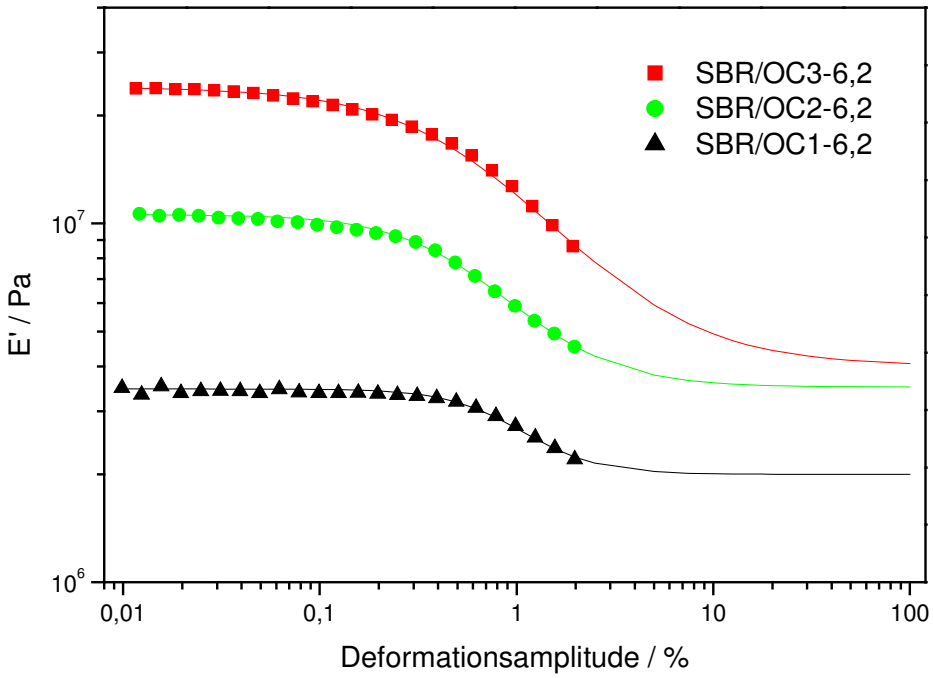


Abb. 6.7: Deformationsabhängigkeit des Speichermoduls E' für verschiedene SBR/OC-Komposite

Vergleicht man das deformationsabhängige Verhalten des Speichermoduls von SBR/OC-Kompositen mit dem von Kieselsäure-gefülltem SBR, ist auch hier die Perkolationsschwelle des Füllstoffs von entscheidender Bedeutung. Wie schon diskutiert, baut sich das Füllstoffnetzwerk bei den OC-Kompositen im Vergleich zu Kieselsäure-gefüllten Kompositen schon bei viel geringerer Füllstoffkonzentration auf. So wird beim SBR/OC3-2,3-Komposit bei kleiner Deformationsamplitude annähernd das E'-Niveau von SBR/VN3-9,5 erreicht (Abb. 6.8); für diese Komposite wurde auch aus dem E-Modul das gleiche Verstärkungsniveau abgeleitet. Dagegen zeigt der SBR/OC3-4,4-Komposit bei gleichem Abstand von der Perkolationsschwelle deutlich höhere E'-Werte als der SBR/VN3-9,5-Komposit, bevor die Zerstörung des Füllstoffnetzwerkes einsetzt. Dies steht in Einklang mit den erhöhten Verstärkungswerten, die sich aus dem E-Modul-Messungen ergeben hatten.

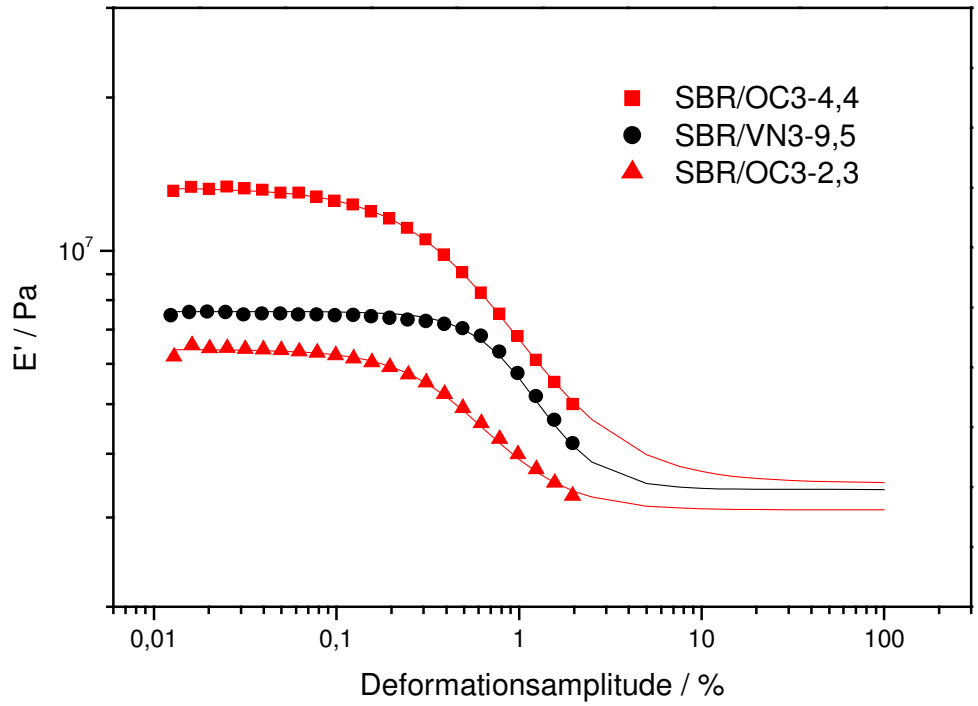


Abb. 6.8: Deformationsabhängigkeit des Speichermoduls E' für Kieselsäure- und OC-gefüllte SBR Komposite

7 Gasbarriere-Eigenschaften von SBR/OC-Kompositen

7.1 Einleitung

Durch den Einsatz von gasundurchlässigen Füllstoffen wird der Permeationsweg durch den Komposit verlängert; damit werden die Barriereeigenschaften erhöht. Die plättchenförmige Geometrie der Schichtsilikate ist dafür sehr gut geeignet. Insbesondere wenn die Silikatschichten senkrecht zur Diffusionsrichtung des Gases angeordnet sind, verlängert sich dadurch der Permeationsweg des Gases durch die Membran. Dies ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt.

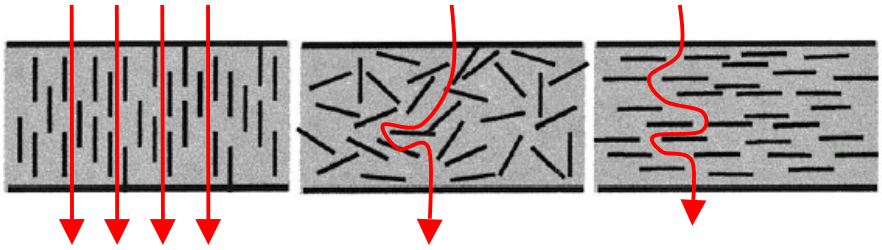


Abb. 7.1: Permeationsweg bei Schichtsilikat-Kompositen mit unterschiedlicher Orientierung[60]

Der Permeationsweg und damit die Barrierewirkung werden umso größer, je besser die Silikatschichten orientiert sind (senkrecht zur Diffusionsrichtung) und je größer das Aspektverhältnis der einzelnen Teilchen ist. Nielsen hat die Permeabilität von gefüllten Polymeren 1967 theoretisch behandelt[87], Bharadwaj hat diese Gleichungen auf Polymer/Schichtsilikat-Komposite übertragen und den Einfluss von Orientierung und Exfolierungsgrad auf die Barriereeigenschaften herausgestellt.[60]

Zunächst wird ein „tortuosity factor“ τ definiert als Verhältnis des Permeationsweges durch das gefüllte Polymer d’ zu dem im ungefüllten Polymer d.

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2D}\phi_{SiO_2} \qquad (7\text{-}1)$$

L/D ist dabei das Aspektverhältnis der Schichtsilikate.

Die Permeabilität des Komposits P im Verhältnis zu der des ungefüllten Polymers P_0 ist gegeben durch:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\phi_{SiO_2}}{\tau} \tag{7-2}$$

7.2 Messprinzip

Das Messprinzip der Permeationsmessungen ist sehr einfach. Die Membran wird auf einer Seite mit einem vorgewählten Druck eines Gases belastet (Feed-Seite) und auf der anderen evakuiert (Permeatseite). Anschließend wird der Druckanstieg im Permeatraum bis zum stationären Druckanstieg mit einem x-t-Schreiber zeitlich verfolgt. Aus der Steigung im linearen Bereich kann die Permeabilität P errechnet werden, das ist der Volumenstrom durch die Membran bezogen auf die Querschnittsfläche und die Dicke der Membran bei gegebenem Druckgefälle.

$$P = \frac{\Delta p_P}{\Delta t \cdot (p_F - p_P)} \frac{V_P}{RT} \frac{\delta_M}{A} V_m \tag{7-3}$$

p_P = Permeatdruck
p_F = Feeddruck
V_P = Permeatvolumen (313,7 ml)
R = Gaskonstante (8,314 J/mol K)
δ_M = Membrandicke
A = effektive Membranfläche (12,57 cm²)
V_m = Molvolumen

Angegeben wird die Permeabilität in der Einheit Barrer:

$$1 \ \ Barrer = 10^{-10} \frac{cm^3 cm}{cm^2 s \ cmHg}$$

In Abb. 7.2 ist der Aufbau der Apparatur schematisch dargestellt. Die Messzelle befindet sich in einem temperierbaren Schrank, um die Messung bei definierter Temperatur zu ermöglichen. Über einen Drucksensor wird der Feed-Druck gemessen, der Sensor auf der Permeatseite ist an einen x-t-Schreiber gekoppelt und ermöglicht die zeitabhängige Aufzeichnung des Druckanstieges.

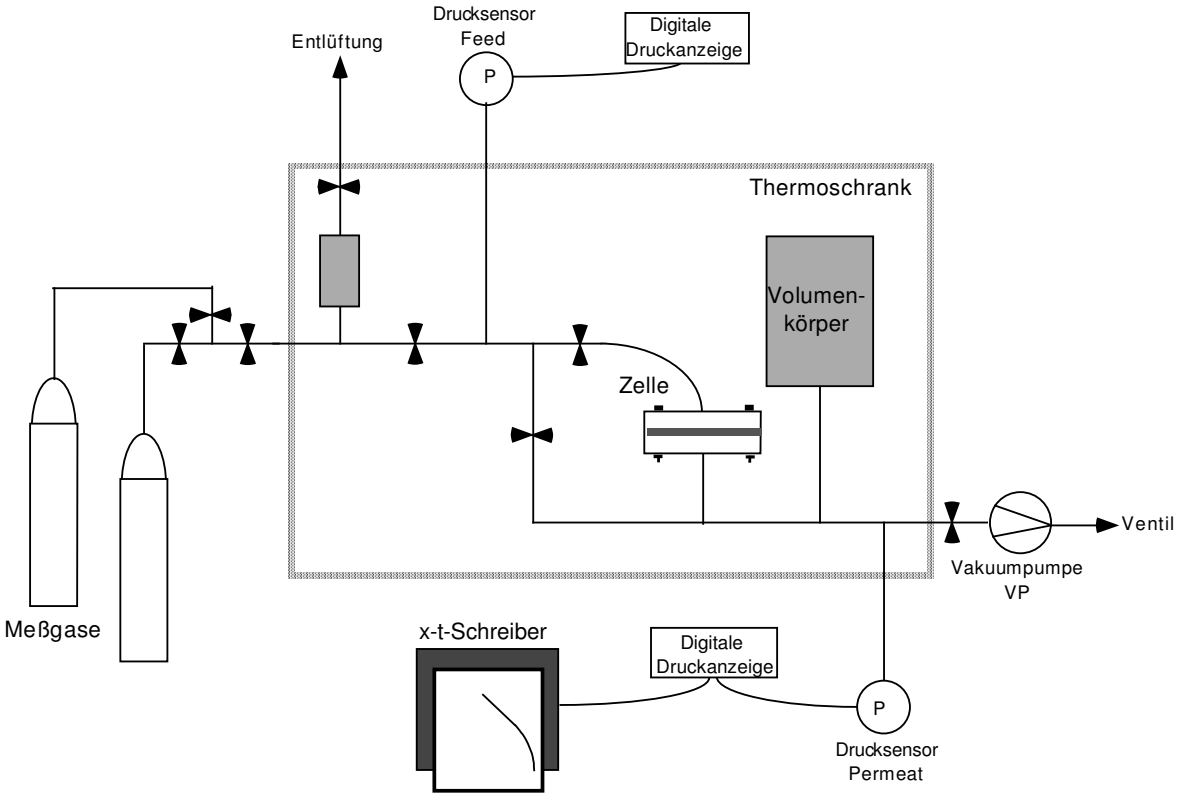


Abb. 7.2: Schematischer Aufbau der Apparatur für Permeationsmessungen

Die Messzelle als zentrales Element der Apparatur ist in Abb. 7.3 genauer dargestellt. Im Unterteil befindet sich eine 5 mm starke Metallsinterplatte aus Cr-Ni-Stahl mit einem Durchmesser von 47 mm und einer Porengröße von 1 µm. Auf diese Sinterplatte wird die Membran gelegt und mit einem O-Ring abgedichtet.

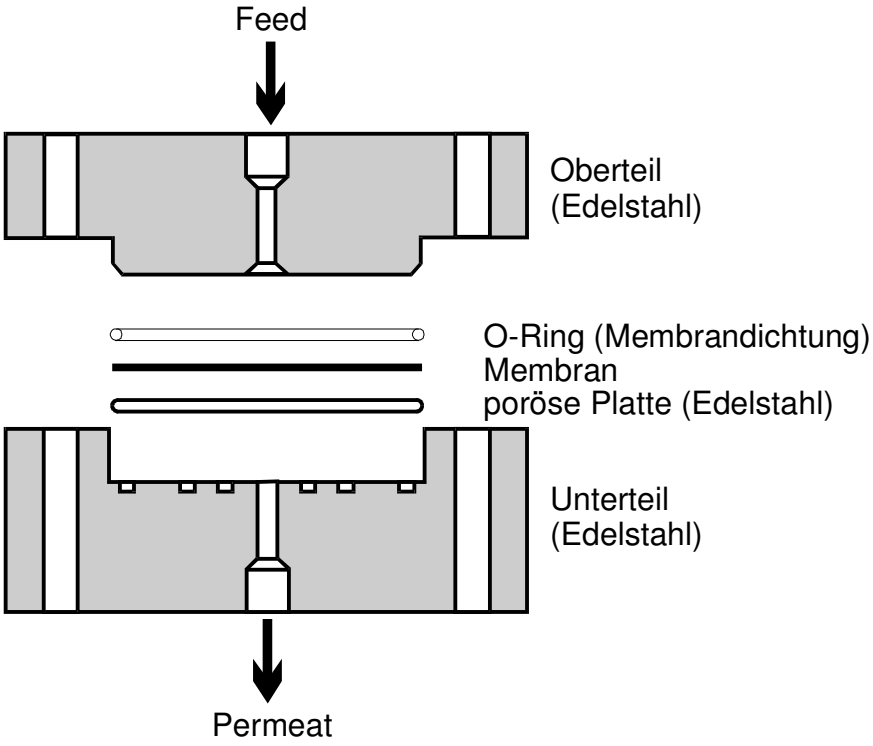


Abb. 7.3: Schematischer Aufbau der Messzelle

7.3 Permeationseigenschaften verschiedener SBR/OC-Komposite

Die Permeationsmessungen wurden mit einer Serie von SBR/OC3-Kompositen durchgeführt, zudem wurden OC1 und OC2-Komposite mit 6,2 vol% SiO_2 sowie der SBR/OC2-9,5-Komposit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7-1 zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Luft-Permeabilität für verschiedene SBR/OC-Komposite

Füllstoff	Füllstoffkonzentration / vol% SiO_2	Permeabilität P / Barrer	relative Permeabilität P/P_0
-	-	14,9	1
OC1	6,2	10,4	0,7
OC2	6,2	8,2	0,55
OC2	9,5	6,6	0,44
OC3	2,3	9,8	0,66
OC3	3,4	8,8	0,59
OC3	4,4	8,0	0,53
OC3	6,2	6,4	0,43

Die relative Permeabilität P/P_0 ist in einer dreidimensionalen Darstellung in Abhängigkeit der Füllstoffkonzentration und des Aspektverhältnisses aufgetragen (Abb. 7.4).

Mit steigender Füllstoffkonzentration und wachsendem Aspektverhältnis nimmt die Barriereeigenschaft der Komposite deutlich zu. Die SBR/OC3-Komposite zeigen aufgrund der besten Füllstoffdispergierung (siehe Kapitel 4.3.1) die geringste Permeabilität, da der Permeationsweg für die Gasmoleküle umso länger wird, je höher die Füllstoffkonzentration ist, je besser dispergiert die Plättchen vorliegen und je höher deren Aspektverhältnis ist. Dieses kann allerdings bei hohen Füllgraden nicht quantitativ erfasst werden, so dass aus den TEM-Aufnahmen nur qualitativ eine Reihe (OC1<OC2<OC3) mit steigendem Aspektverhältnis aufgestellt werden kann. Der OC3-Komposit mit 6,2 vol% SiO_2 zeigt sogar bessere Barriereeigenschaften als der mit 9,5 vol% SiO_2 gefüllte SBR/OC2-Komposit.

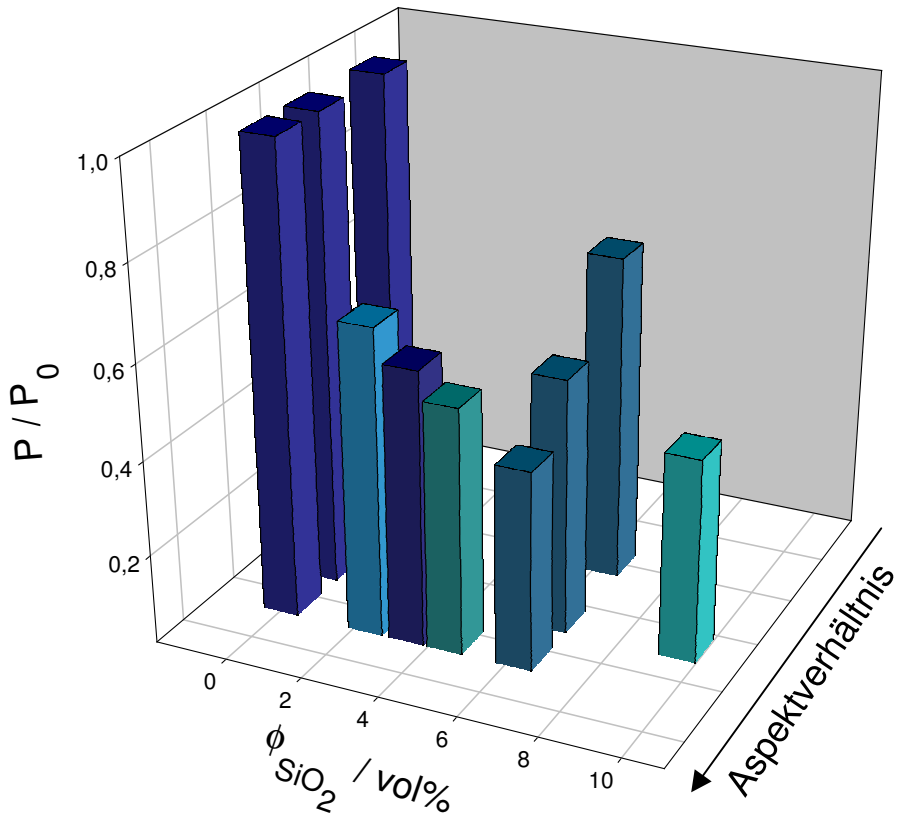


Abb. 7.4: Relative Permeabilität P/P_0 von Luft für verschiedene SBR/OC-Komposite

8 Kettendynamik in Polyisopren / Schichtsilikat-Kompositen

8.1 Einleitung

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist, den Einfluss des Schichtsilikats auf die Kettendynamik von Polyisopren als Matrixpolymer in eingeschränkter Geometrie zu untersuchen. Ein Übersichtsartikel von Giannelis, Krishnamoorti und Manias fasst den „Confinement-Effekt“ in Polymer/Schichtsilikat-Nanokompositen zusammen.[25] Zur Untersuchung der Kettendynamik eignen sich NMR,[88] dielektrische Spektroskopie[89] und DSC[90,91] als Messmethoden sowie Computersimulationen.[92] Dabei wurden sowohl langsamere als auch schnellere Relaxationsmoden gefunden.[25,90]

Für Polyisopren-Komposite ist die dielektrischer Spektroskopie als Untersuchungsmethode besonders geeignet, da Polyisopren ein Dipolmoment parallel zur Kette aufweist. Voraussetzung für diese Messtechnik ist nämlich, dass das Polymer polarisierbare Gruppen enthält.[93] Dabei steht das mittlere quadratische Dipolmoment $<\mu^2>$ der Kette in Zusammenhang mit der Messgröße, der komplexen dielektrische Konstante $\varepsilon^*(\omega)$, die definiert ist als

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \tag{8-1}$$

$\varepsilon'(\omega)$ ist die Dielektrizitätskonstante und $\varepsilon''(\omega)$ der dielektrische Verlustfaktor. Durch das elektrisches Wechselfeld werden bei bestimmten Frequenzen Kettenbewegungen auf bestimmten Längenskalen angeregt. Die damit verbundene Polarisationsrelaxation (Reorientierung der Dipole) wird durch die Fourier-Transformierte der Zeitkorrelationsfunktion $\Phi_\mu(t)$ beschrieben. Diese Relaxationsprozesse äußern sich als Maxima in einer Auftragung von ε'' gegen die Frequenz. Außerdem steigt der Wert von ε'' bei niedrigen Frequenzen an, da man dort im Bereich der Leitfähigkeit ist.

Bei hohen Frequenzen treten lokale Rotationsfluktuationen des Dipolvektors auf, die von lokalen Teilen der Hauptkette oder von Seitengruppen hervorgerufen werden.

Diese Relaxation wird auch als β-Relaxation bezeichnet, wobei die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate mit einer Arrhenius-Gleichung beschrieben werden kann:

$$f_p = f_\infty \exp(E_A/k_B T) \tag{8-2}$$

Aus der Steigung der Geraden, die sich aus der logarithmischen Auftragung der Relaxationsrate gegen die inverse Temperatur ergibt, kann die Aktivierungsenergie dieses Prozesses bestimmt werden. Sie liegt üblicherweise bei 20-50 kJ/mol.
Die Segmentalmodenrelaxation, auch α-Relaxation genannt, tritt bei niedrigeren Frequenzen als die β-Relaxation auf. Sie beruht auf der kooperativen Bewegung von Polymersegmenten mit ihrer Umgebung und steht in Zusammenhang mit der thermischen Glasübergangstemperatur.
Polymere mit einem Dipolmoment parallel zur Kette, wie z.B. Polyisopren, zeigen bei noch tieferer Frequenz die Normalmodenrelaxation (α'-Relaxation). Da dies die Relaxation der gesamten Kette ist, hängt sie stark vom Molekulargewicht ab.
Sowohl Segmental- als auch Normalmodenrelaxtion zeigen in der Arrhenius-Auftragung nicht-lineares Verhalten. Die Temperaturabhängigkeit wird daher mit der phänomenologischen Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)-Gleichung beschrieben:

$$\tau = A \exp\left(\frac{B}{T - T_V}\right) \tag{8-3}$$

A, B und T_v sind dabei die VFT Parameter, τ die Relaxationszeit.
Der breite Frequenzbereich (10^{11} Hz - 10^{-6} Hz), der durch die dielektrische Spektroskopie zugänglich ist, wird von keiner anderen Messtechnik erreicht und ist damit der große Vorteil dieser Methode.

Um die Dynamik der Polyisoprenketten im Komposit mit der im Bulk vergleichen zu können, muss gewährleistet werden, dass das Molekulargewicht durch den Mischprozess nicht verändert wird. Daher soll der Komposit aus Lösung hergestellt werden, da das Molekulargewicht von Polyisopren beim Compoundieren in der Schmelze durch die hohen Scherkräfte abgebaut wird. Reines PI lässt sich aufgrund seiner unpolaren Natur allerdings schlecht in Schichtsilikate einquellen. Durch Einführen polarer Gruppen können die Wechselwirkungen zwischen Polymer und

Schichtsilikat aber verbessert werden. Daher wurden über anionische Polymerisation zwei verschiedene Polyisoprene mit funktionellen Endgruppen hergestellt. Zum einen wurde ein OH-funktionalisiertes PI synthetisiert und in Lösung mit einem organisch modifizierten Schichtsilikat gemischt, zum anderen wurde ein NMe_2-terminiertes PI hergestellt, mit dem anschließend der Kationenaustausch im synthetischen Schichtsilikat (Somasif ME100) durchgeführt wurde.

8.2 OC-Komposit mit OH-terminiertem Polyisopren

Für Polydimethylsiloxan (PDMS) wurde in der Literatur beschrieben, dass bei Vorhandensein einer OH-Endgruppe eine Schichtaufweitung im Organoclay erreicht werden kann (siehe Abb. 8.1).[65]

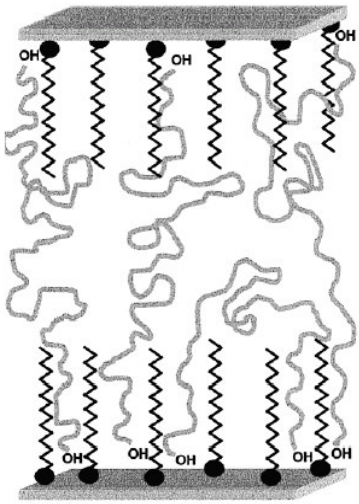
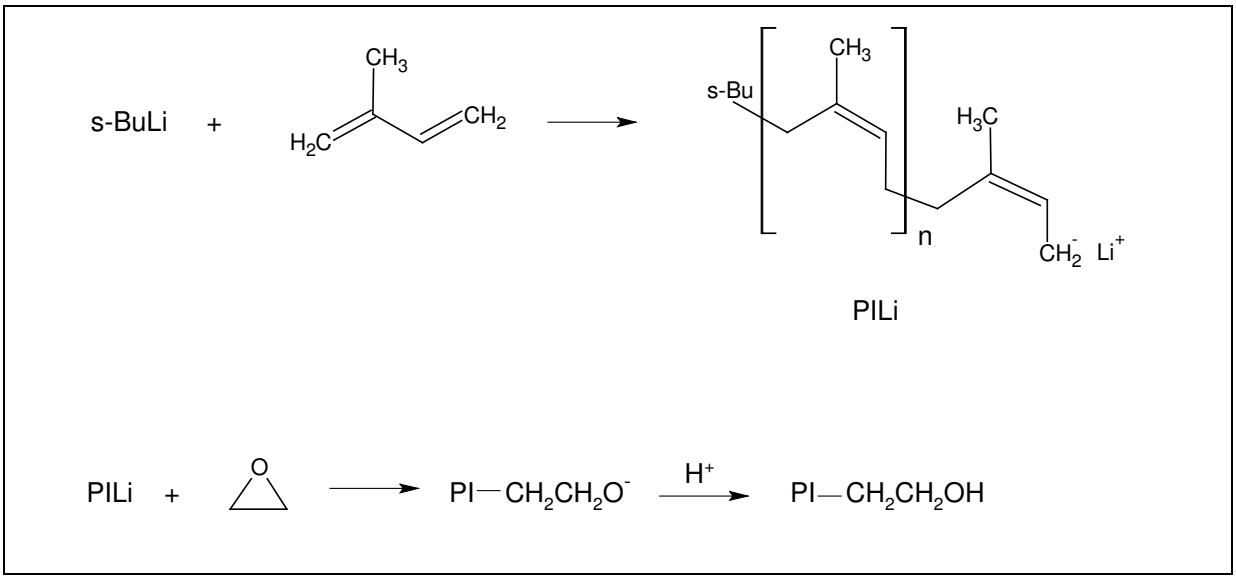


Abb. 8.1: OH-terminiertes PDMS zwischen Silikatschichten

Der erste Ansatz war folglich, dieses Konzept auf Polyisopren zu übertragen und ein OH-funktionalisiertes PI herzustellen, um dieses anschließend in ein organisch modifiziertes Schichtsilikat einzuarbeiten. Schema 8-1 zeigt die Synthesestrategie: anionische Polymerisation von Isopren und Kettenabbruch mit Ethylenoxid.

Schema 8-1: Synthese eines OH-funktionalisierten PI



Das Vorhandensein der OH-Gruppe im Polymer konnte durch NMR (^{1}H: -C**H$_2$**-OH, δ = 3,5 ppm, ^{13}C: : -**C**H$_2$-OH, δ = 61 ppm) bestätigt werden, $M_{n,GPC}$ = 35000 g/mol, PD = 1,03.

Dieses OH-funktionalisierte PI (PI-OH) wurde anschließend in Lösung mit einem organisch modifizierten Schichtsilikat (OC3) gemischt und zur besseren Dispergierung mit Ultraschall behandelt. Die Untersuchung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung ergab, dass der Schichtabstand in den Silikatstapeln nicht vergrößert werden konnte.

Auch in der dielektrischen Spektroskopie wurde für das PI-OH im Komposit die gleichen Relaxationszeiten ermittelt wie für das reine Polymer. Abb. 8.2 zeigt, dass sowohl die Normalmoden- als auch die Segmentalmodenrelaxation von PI-OH im Bulk und im Komposit identisch sind. Die drei Relaxationsprozesse, die dem Füllstoff zugeschrieben werden, entsprechen der Relaxation der Kationen zwischen den Schichten (schnellster Prozess), der Relaxation von Modifikatorgruppen und der Maxwell-Wagner-Relaxation.

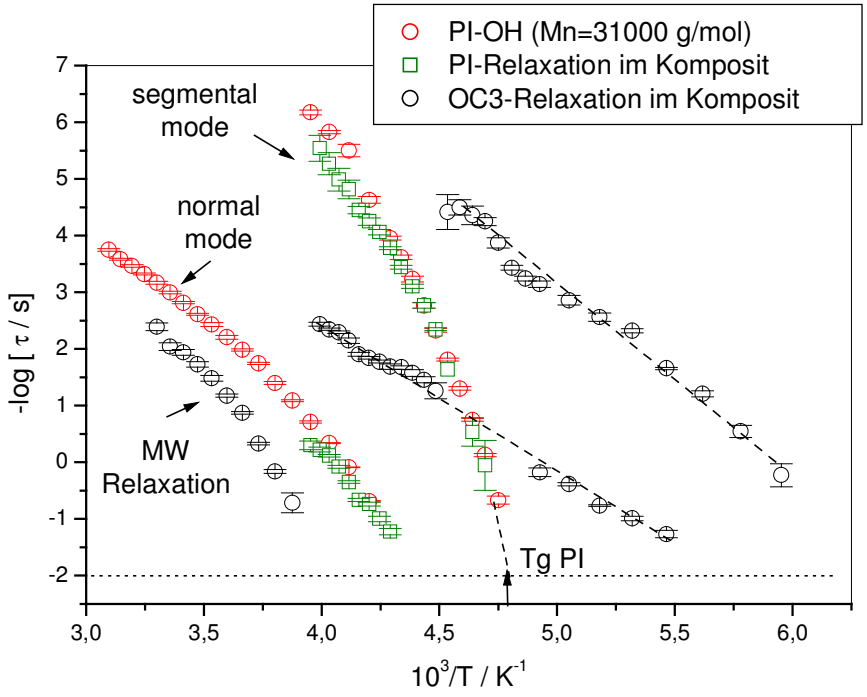


Abb. 8.2: Relaxationsrate als Funktion der inversen Temperatur

Dass die Ketten nicht zwischen die Silikatschichten eingedrungen sind, kann zwei Gründe haben. Entweder das Konzept ist nicht ohne weiteres auf Polyisopren übertragbar oder das Molekulargewicht, das mit M_n = 35000 g/mol deutlich über dem Entanglement-Molekulargewicht gewählt wurde, war zu hoch; in der Arbeit von LeBaron wurde ein niedermolekulareres Polymer (M_n = 4200 g/mol) verwendet.[65]
Da die Anionik-Apparatur nicht für die Verwendung von Ethylenoxid geeignet ist, wurde darauf verzichtet, weitere OH-terminierte Polyisoprene mit niedrigerem Molekulargewicht herzustellen. Stattdessen wurde eine weitere Synthesestrategie erarbeitet.

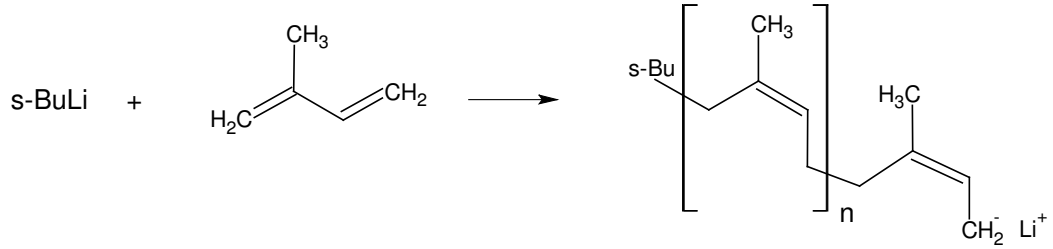
8.3 PI-NMe_2-modifiziertes Schichtsilikat

8.3.1 Syntheseweg

Ziel dieser Strategie war es, dimethylamino-terminiertes PI herzustellen und mit der protonierten Form den Kationenaustausch im Schichtsilikat durchzuführen. Bei diesem Ansatz wird das PI in Gegenwart von LiCl quantitativ mit 3-Dimethylaminopropylchlorid terminiert[94] und anschließend protoniert. Danach erfolgt der Kationenaustausch in einem THF/Wasser-Gemisch (Schema 8-2).

Schema 8-2: Synthese von dimethylamino-termierten Polyisopren (PI-NMe_2)

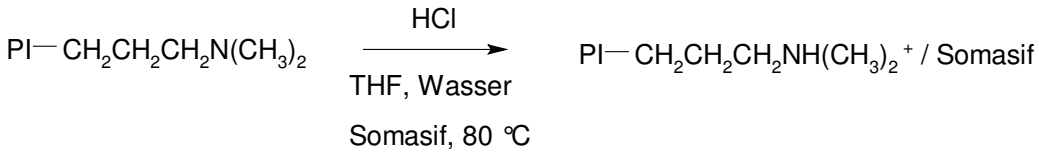
Start:



PILi

Abbruch:

Kationenaustausch:



Sowohl Molekulargewicht als auch Funktionalisierungsgrad des Polymers können mittels MALDI-TOF Spektroskopie bestimmt werden. Die Masse des Produkts setzt sich aus den Massen von Startereinheit, Monomerbausteinen und Abbruchreagenz zusammen. Das Spektrum weist äquidistante Linien mit dem Abstand von je einer Monomereinheit auf, und alle Ketten tragen aufgrund der Masse die funktionelle Endgruppe. Die mittlere Molmasse beträgt etwa 1500 g/mol (Abb. 8.3).

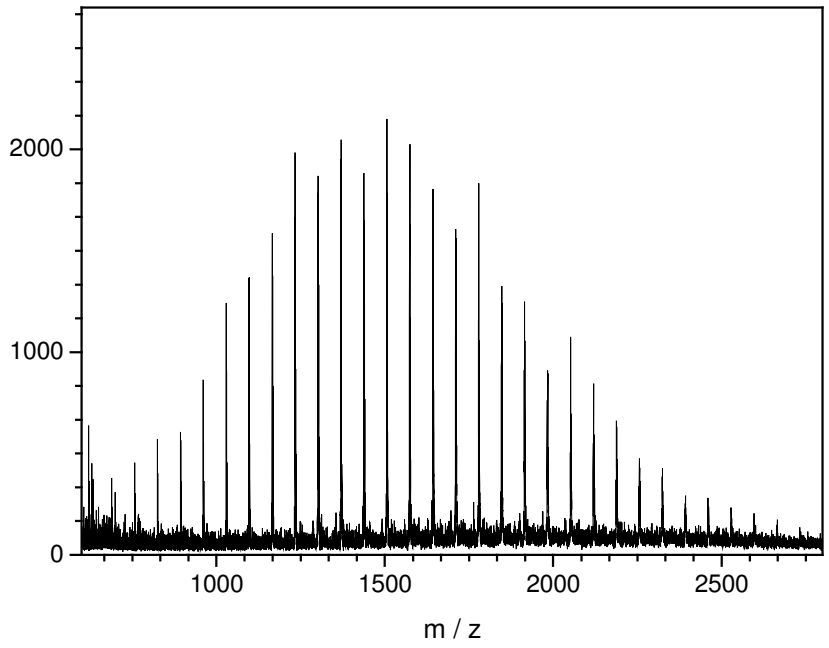


Abb. 8.3: MALDI-TOF Spektrum von PI-NMe_2

8.3.2 Analyse der Schichtsilikatdispersion und der Schichtabstände

Das Polymer (PI-NMe_2) wurde in einem THF/Wasser-Gemisch (2/1) gelöst, mit HCl protoniert und zum Kationenaustausch mit dem Schichtsilikat (Polymer / Schichtsilikat = 1,25/1) bei 80°C gemischt. Von dem polymermodifizierten Schichtsilikat wurden per Kryo-Ultramikrotomie dünne Schnitte angefertigt und mittels TEM untersucht. Abb. 8.4 zeigt eine gute Dispersion der Schichtsilikate im Polymer. Sowohl senkrecht zur Bildebene stehende Stapel (dort erkennt man die einzelnen Schichten) als auch flach liegende Stapel sind zu erkennen. Abb. 8.5 zeigt eine Vergrößerung von Abb. 8.4 (Bereich links unten, seitenverkehrt). Daraus kann ein Schichtabstand von etwa 7 nm ermittelt werden.

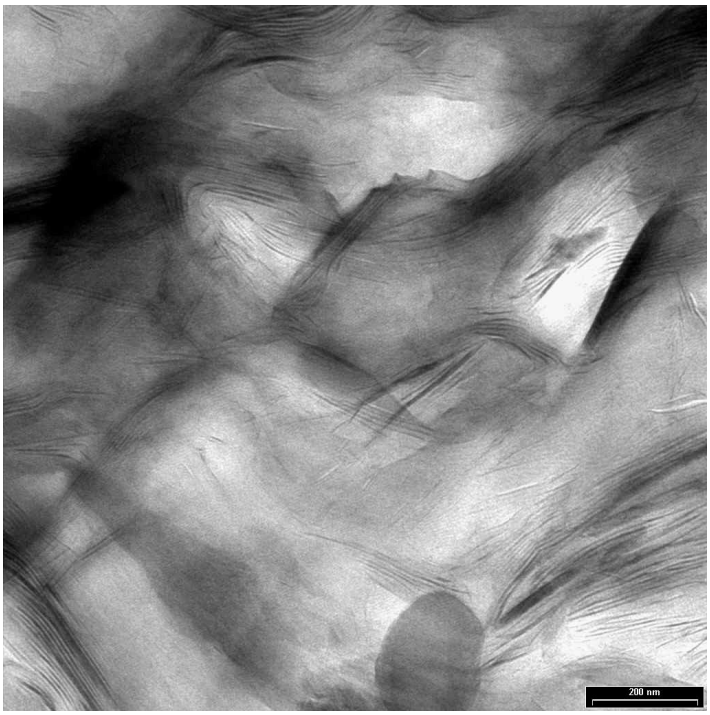


Abb. 8.4: TEM-Aufnahme von PI-NMe_2/Somasif, Skalenbalken: 200 nm

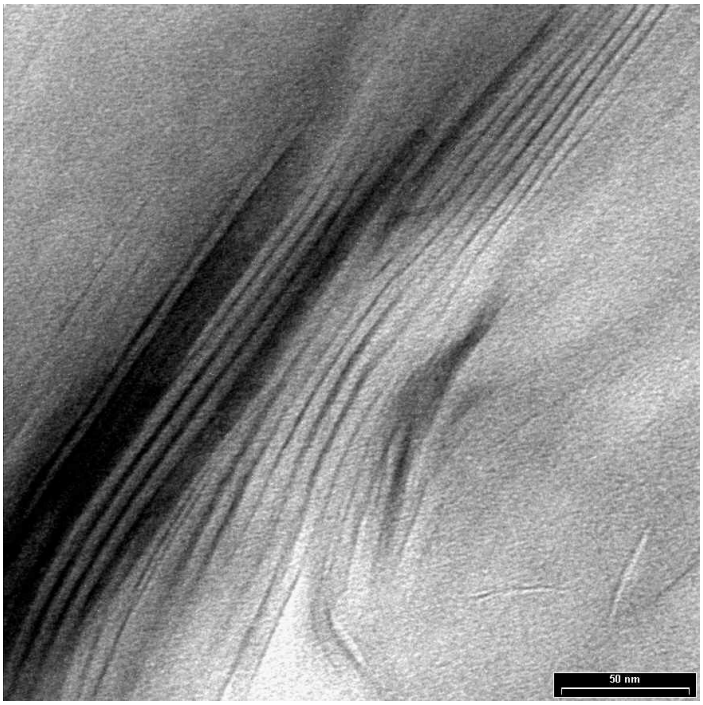


Abb. 8.5: TEM-Aufnahme von PI-NMe_2/Somasif, Skalenbalken: 50 nm

Der mittlere Schichtabstand kann besser durch Röntgenstreuung ermittelt werden. Abb. 8.6 zeigt das Röntgendiffraktogramm (SAXS) des mit PI-NMe_2 modifizierten Somasif.

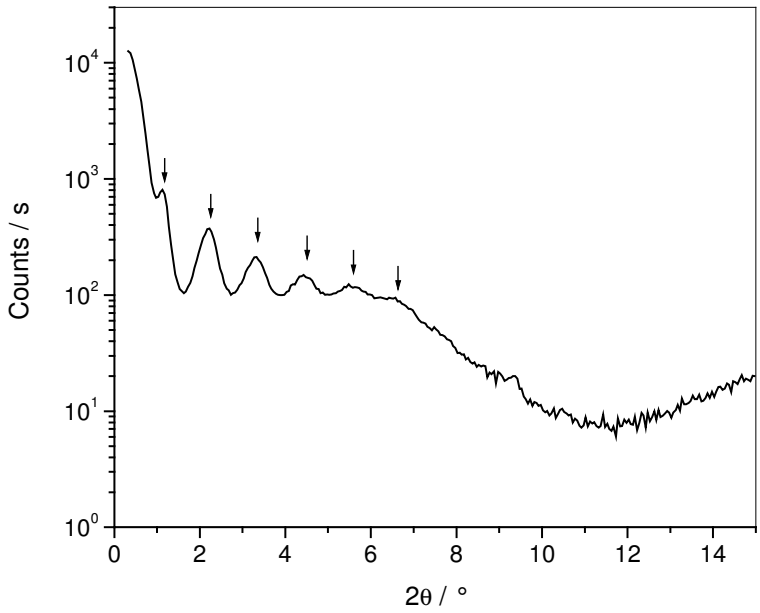


Abb. 8.6: Röntgendiffraktogramm von PI-NMe_2/Somasif

Es sind 6 gut aufgelöste Peaks zu sehen, die mit einem lamellaren Modell angepasst werden können. Die Messdaten können mit Gauß-Funktionen sehr gut gefittet werden (Abb. 8.7).

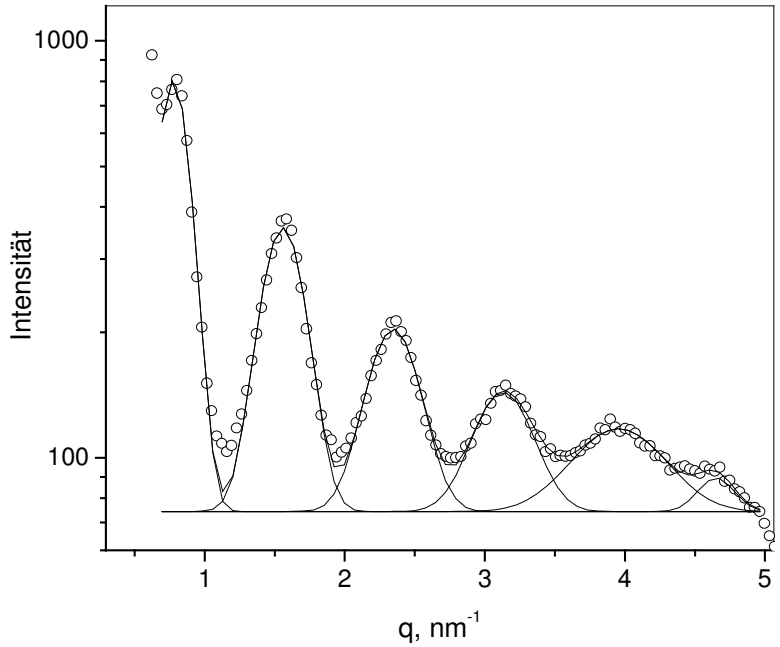


Abb. 8.7: Fit-Ergebnisse für PI-NMe_2/Somasif unter Verwendung von 6 Gauß-Funktionen

Trägt man die q_{max}-Werte gegen die Ordnung der Peaks n auf, so erhält man aus der Steigung den Wert für $2\pi/d$, da folgende Beziehung gilt:

$$q = \frac{2\pi}{d} \cdot n \tag{8-4}$$

Der Schichtabstand d kann dann mit Hilfe der ermittelten Steigung als $d = 2\pi/0{,}775 = 8{,}1$ nm bestimmt werden (Abb. 8.8) und stimmt sehr gut mit dem durch TEM ermittelten Wert überein.

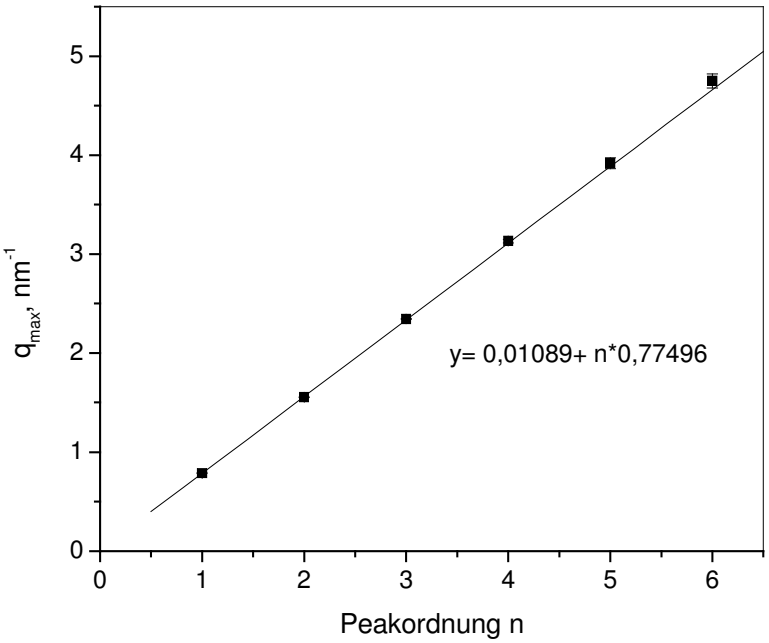


Abb. 8.8 Bestimmung des Schichtabstandes im Komposit

Der Schichtabstand im Komposit wird demnach durch Einquellen der PI-Ketten stark vergrößert, im reinen Somasif beträgt er 0,95 nm.
Die Stapeldicke h kann aus der Breites des Peaks erster Ordnung über $h = 2\pi/w_1$ bestimmt werden, dabei ergibt sich ein Wert von 26 nm.

8.3.3 Dielektrische Eigenschaften von PI-NMe_2/Somasif

Der Einfluss der Silikatschichten auf die Kettendynamik von PI-NMe_2 wurde mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht. Die folgenden Abbildungen (Abb. 8.9 - Abb. 8.11) zeigen die Spektren von reinem PI-NMe_2, reinem Somasif und dem PI-NMe_2/Somasif - Komposit bei verschiedenen Temperaturen.

Für das reine PI-NMe_2 wird ein für Polyisopren typisches Verhalten mit zwei Relaxationsprozessen unterhalb von –30 °C gefunden – die Normalmoden- und die Segmentalmodenrelaxation (Abb. 8.9).

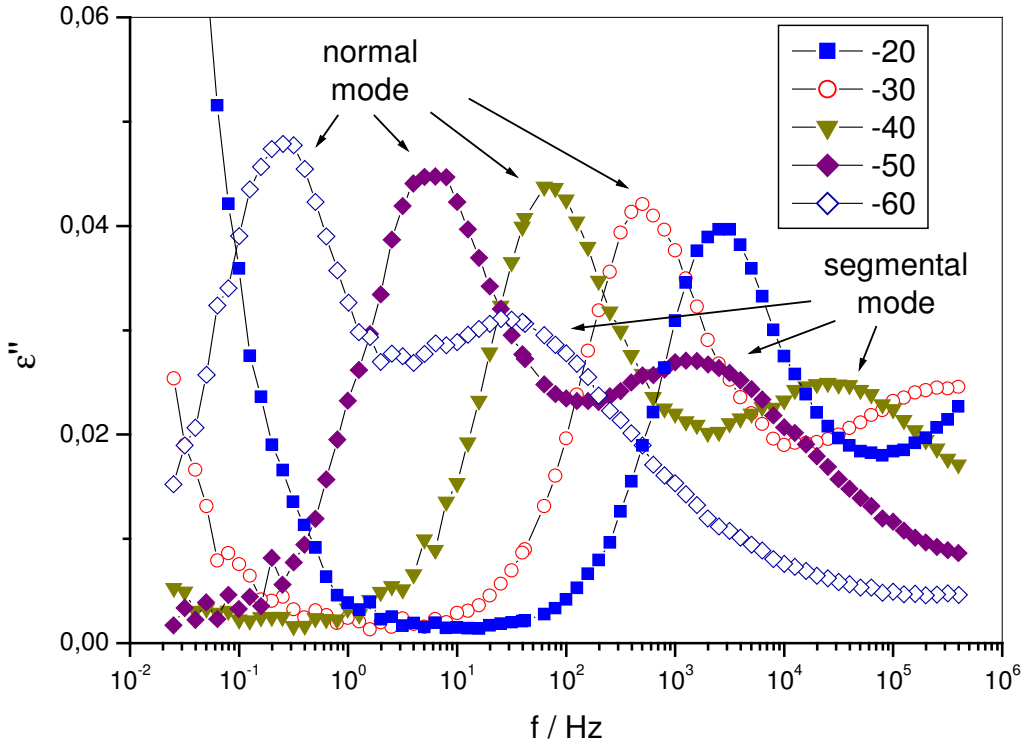


Abb. 8.9: DK-Spektren für PI-NMe$_2$ bei verschiedenen Temperaturen

Für das reine Somasif werden ebenfalls zwei Relaxationsprozesse beobachtet, ein schneller (unterhalb von –10 °C), der auf die Relaxation der Kationen zwischen den Schichten zurückzuführen ist und ein langsamer Prozess (10-100 °C) aufgrund der Maxwell-Wagner Polarisation (Abb. 8.10).

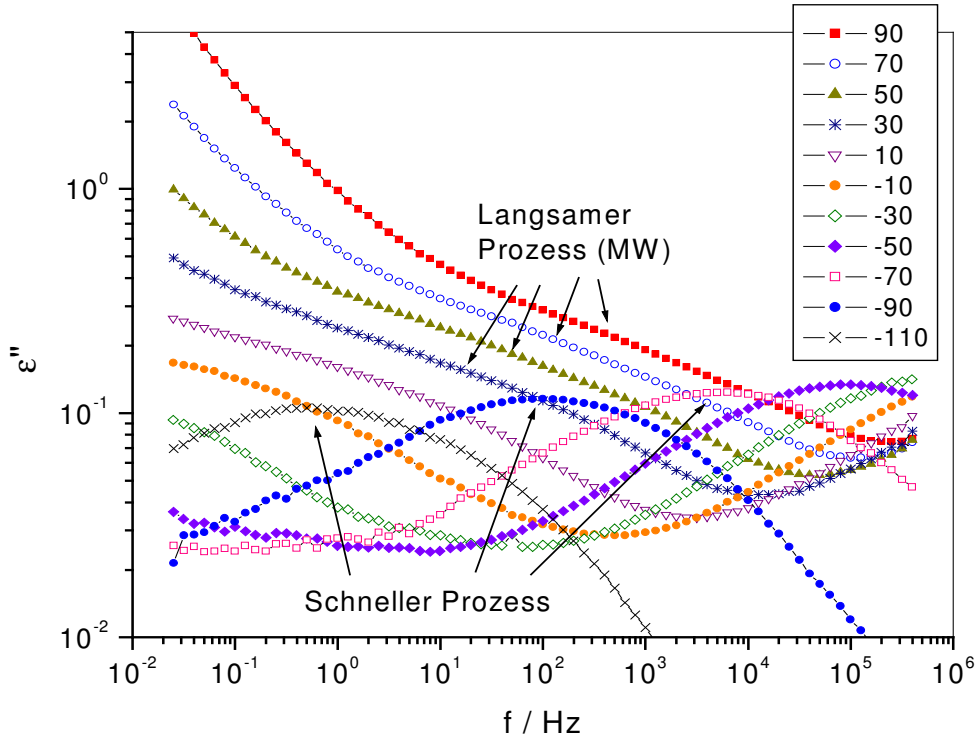


Abb. 8.10: DK-Spektren für Somasif ME 100 bei verschiedenen Temperaturen

Das DK-Spektrum für den PI-NMe_2/Somasif-Komposit zeigt drei verschiedene Relaxationsprozesse (Abb. 8.11). Der erste liegt zwischen +50 °C und –10 °C und ähnelt der Hochtemperatur-Relaxation von Somasif, ist aber gegenüber dem reinen Füllstoff durch den Kationenaustausch verschoben. Der zweite Relaxationsprozess besitzt ein ausgeprägt breites Maximum und besteht aus zwei überlagerten Prozessen. Sowohl Normalmoden- als auch Segmentalmodenrelaxation sind gegenüber reinem PI-NMe_2 deutlich verschoben. Die starke Verbreiterung der Maxima könnte auf zusätzliches Pi zurückzuführen sein, das nicht zwischen den Schichten interkaliert ist, da es für den Kationenaustausch im Überschuss eingesetzt wurde. Zudem ist die Relaxationsstärke der beiden Prozesse im Komposit sehr viel größer. Dieser starke Effekt ist noch nicht endgültig geklärt. Ein Beitrag zur Erhöhung kommt durch das zusätzliche Dipolmoment aufgrund der Protonierung der Dimethylamino-Endgruppe für den Kationenaustausch zustande. Weiterhin könnte sich eine Streckung der Polymerketten ebenso auf eine Erhöhung der Relaxationsstärke auswirken. Dies muss noch genauer analysiert werden.

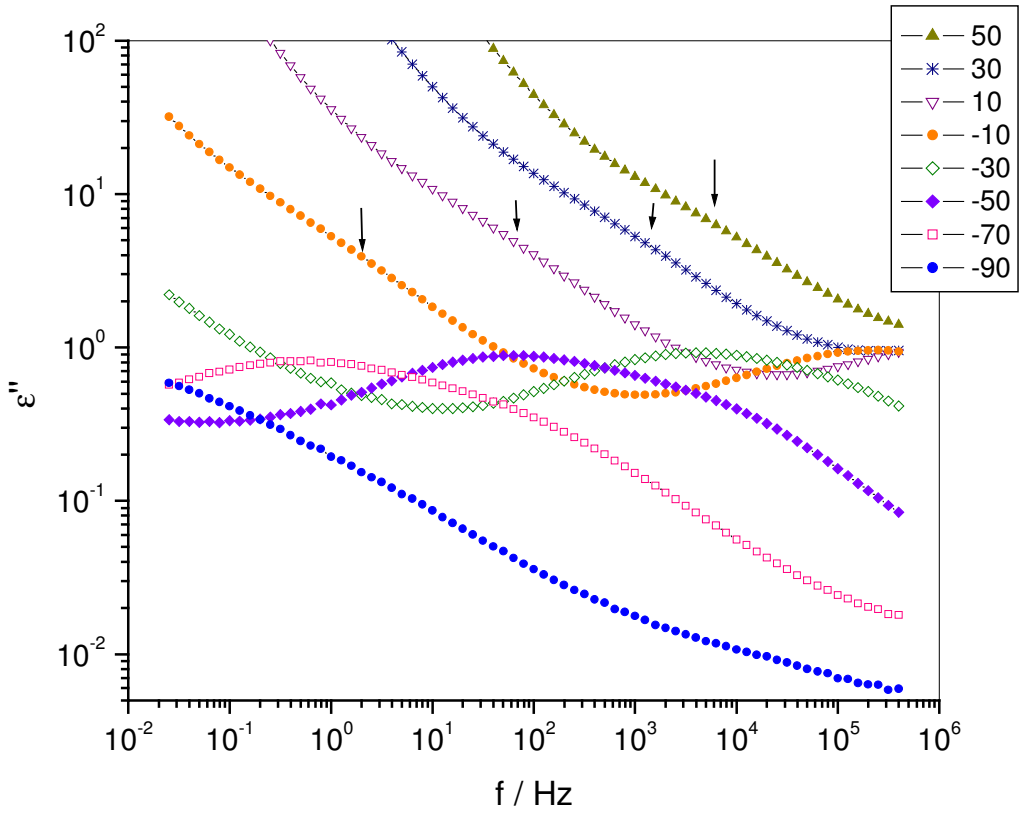


Abb. 8.11: DK-Spektren für PI-NMe$_2$/Somasif bei verschiedenen Temperaturen

Die Ergebnisse können mit den üblichen Auswerteroutinen behandelt werden und werden nachfolgend kurz beschrieben.

Um die experimentellen Daten quantitativ zu beschreiben, wurden die dielektrischen Verluste ε'' der Isothermen mit einer oder zwei Havriliak-Negami Funktionen angepasst. Wenn nötig, wurde der Beitrag der Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen mit berücksichtigt:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \sum_k \frac{\Delta\varepsilon_k}{(1+(i\omega\tau_k)^{\alpha_k})^{\gamma_k}} - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega^s} \qquad (8\text{-}5)$$

Dabei ist ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, $\Delta\varepsilon_k$ die Relaxationsstärke und τ_k die Relaxationszeit des k-ten Prozesses. Die Formparameter α_k und γ_k beschreiben die symmetrische und asymmetrische Verbreiterung des Relaxationspeaks. Für rein Ohm'sches Verhalten ist σ die Leitfähigkeit und der Exponent s wird zu 1. Werte für

s, die verschieden von 1 sind, werden nur zur qualitativen Beschreibung von $\varepsilon(\omega)$ benutzt. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der Relaxationszeit ist im allgemeinen besser als 10 %.

Abb. 8.12 zeigt das Aktivierungs-Diagramm für beide Relaxationsprozesse im reinen PI-NMe_2, für den schnellen Prozess bei Somasif und die zwei Tieftemperaturprozesse im Komposit.

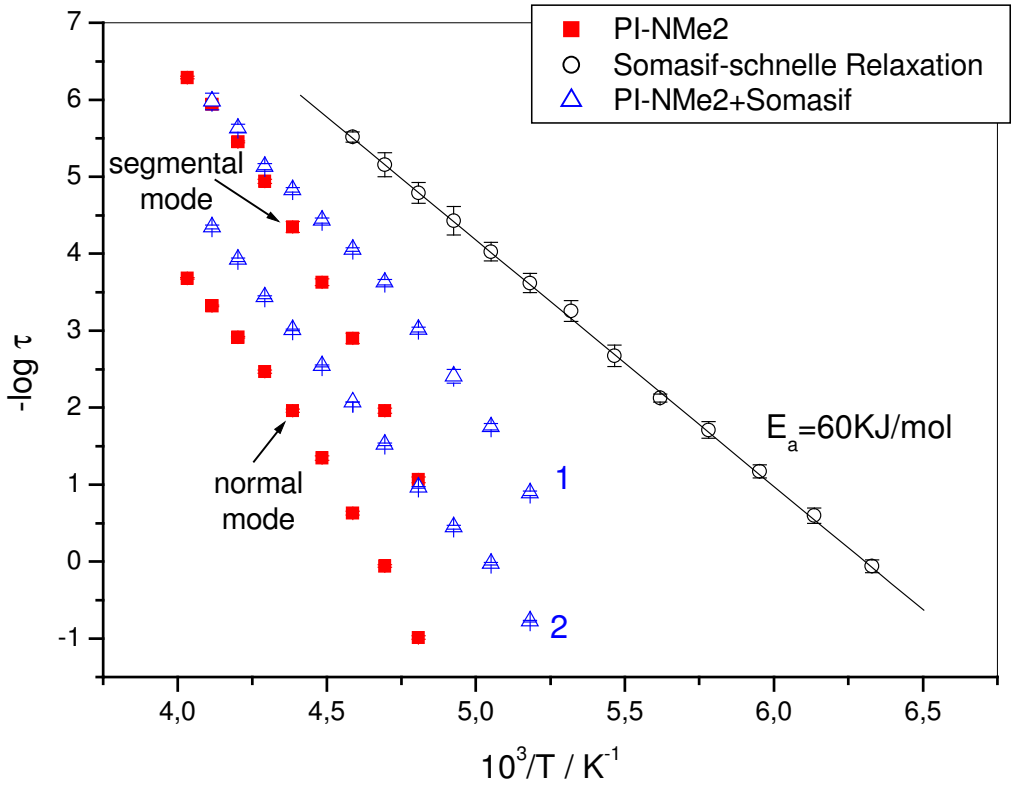


Abb. 8.12: Relaxationsrate als Funktion der inversen Temperatur

Daraus lässt sich klar erkennen, dass beide Relaxationen im reinen PI-NMe_2 eine ausgeprägt nicht-lineare Temperaturabhängigkeit in dieser Arrhenius-Auftragung zeigen. Deswegen wurde für ihre Beschreibung die Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)–Gleichung benutzt.

Der schnelle Prozess bei Somasif zeigt lineares Verhalten und kann demnach mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie, die sich aus der Steigung der Geraden ergibt, ist dabei $E_a = 60 \pm 1$ kJ/mol, was typisch für eine lokale Dipolrelaxation ist.

Die Segmental- und Normalmoden-Relaxation des Polymers im Komposit (markiert mit 1 und 2) sind gegenüber dem reinen Polymer zu tieferen Temperaturen und damit kürzeren Zeiten verschoben. Die Kettendynamik in der eingeschränkten Geometrie des Komposits wird im Vergleich zu reinem PI-NMe_2 also beschleunigt. Dementsprechend liegt der aus den dielektrischen Daten ermittelte T_g im Komposit mit –90 °C auch tiefer als bei reinem PI-NMe_2 (-70 °C). Die Analyse der Polymer-Relaxationen im Komposit wurde mit 2 Havriliak-Negami Funktionen durchgeführt; überschüssiges PI wurde nicht berücksichtigt. Eine genauere Analyse ist zur Zeit in der Gruppe von Prof. Dr. B. Stühn in Bearbeitung.

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Polymere und Füllstoffe

SBR

Das verwendete BUNA-SL18 ist ein in Lösung hergestelltes SBR ($M_w \approx 400000$ g/mol) mit 18 Gew% Styrolanteil und wurde von der Bayer AG bezogen. Die Vulkanisationschemikalien Stearinsäure, Zinkoxid, Schwefel und Vulkazit CZ (CBS: N-Cyclohexyl-1,3-benzothiazol-2-sulfenamid) wurden von Bayer mitgeliefert.

CR

Als Polychloropren wurde ein Mercaptan-Typ mit geringer Kristallisationstendenz (Baypren 110) von der Bayer AG bezogen. Die Vulkanisationschemikalien Stearinsäure, Zinkoxid RS, Scorchguard 0 Magnesiumoxid-Paste und Rhenogran ETU-80 (80 Gew.% Ethylenthioharnstoff) wurden von Bayer mitgeliefert.

EPDM

Der EPDM-Kautschuk wurde als Keltan 8340A (55 Gew% Ethylen, 39,5 Gew% Propylen, 5,5 Gew% Ethyliden-Norbonen) von DSM Geleen, Holland bezogen. Die Vulkanisationschemikalien (Stearinsäure, Zinkoxid, S-80 (80 Gew% Schwefel), MBT-80 (80 Gew.% Mercaptobenzothiazol) und TMTD-80 (80 Gew.% Tetramethylthiuramdisulfid) wurden von DSM mitgeliefert.

EP-g-MSA

EP-g-MSA (M_n = 4000 g/mol) wurde von DSM Geleen, Holland bezogen, der Anteil an Maleinsäureanhydrid beträgt 2 Gew%, der gebundene Anteil wird mit 1,8 Gew% angegeben.

Somasif ME 100

Somasif ME 100 ist ein synthetischer Fluorhektorit der COOP Chemical Co. Ltd., Japan und besitzt eine Ionenaustauschkapazität von 80 meq / 100 g.

DEA-Somasif (OC1)

Das als OC1 bezeichnete DEA-Somasif wurde von Hinnerk Semke während seiner Doktorarbeit durch Kationenaustausch von Somasif ME 100 mit protoniertem 2-Diethylaminomethyl-4-nonylphenol hergestellt.[81]

Nanofil 15 (OC2)

Das als OC2 bezeichnete Nanofil 15 ist ein mit Dimethyldioctadecylammoniumsalz modifiziertes Schichtsilikat auf Montmorollinit-Basis und wurde von der Süd-Chemie AG bezogen.

Nanomer I.42E (OC3)

Das als OC3 bezeichnete Nanomer I.42E ist ein mit Dimethyldioctadecylammoniumsalz modifiziertes Schichtsilikat auf Montmorollinit-Basis und wurde von Nanocor, USA bezogen.

Ultrasil VN3

Die gefällte Kieselsäure Ultrasil VN3 GR mit einer spezifischen Oberfläche von 175 m^2/g wurde von Degussa bezogen.

9.2 Herstellung der Kautschuk/OC-Komposite

Zur Compoundierung im Innenmischer (Haake Rheocord 90) werden jeweils 50 g Kautschuk verwendet. Zunächst wird der Kautschuk mit dem Füllstoff bei 80 °C gemischt, dabei wird die Drehzahl der Rotoren zwischen 20 und 60 Umdrehungen pro Minute variiert, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Dabei heizt sich der Komposit auf; eine Temperatur von 90 °C sollte bei den SBR- u. CR-Kompositen wegen der möglichen Vorvernetzung allerdings nicht überschritten werden. Nach 7 min werden die Vulkanisationschemikalien zugegeben und weitere 3 min gemischt. Die EPDM-Proben werden bei 130 °C gemischt, die EP-g-MSA-Proben bei 100 °C.
Anschließend werden die Komposite auf der Walze (Exakt 80S) bearbeitet, um durch die höheren Scherkräfte eine bessere Dispergierung zu erreichen. Die Temperatur der wasserbeheizten Walzen wird zwischen 60 °C und 80 °C eingestellt und dem jeweiligen Komposit angepasst. Alle Proben werden dreimal durch den kleinsten

Rollenabstand gewalzt. Eine Übersicht über die hergestellten Proben ist in Kapitel 3.1 gezeigt.

9.3 Vulkanisation der Komposite

Zunächst wird die Vullkanisationszeit im Rheometer bestimmt (siehe Kapitel 3.3). Die SBR- und CR- Proben werden in einer Vakuumpresse (Collin) 5 min bei 80 °C und 30 bar auf die gewünschte Dicke gepresst und ca. 50 min bei 160 °C und 30 bar Pressdruck vulkanisiert. Von dieser Zeit sind noch etwa 7 min Aufheizzeit der Platten abzuziehen. In der letzten Stufe werden die Platten wieder auf 30 °C abgekühlt. Die Vulkanisation der EPDM-Proben erfolgt bei 170 °C.

9.4 Anionische Polymerisation

9.4.1 Beschreibung der Apparatur

Die anionischen Polymerisationen werden in einer eigens dafür konstruierten Anlage durchgeführt, die in Abb. 9.1 schematisch dargestellt ist.

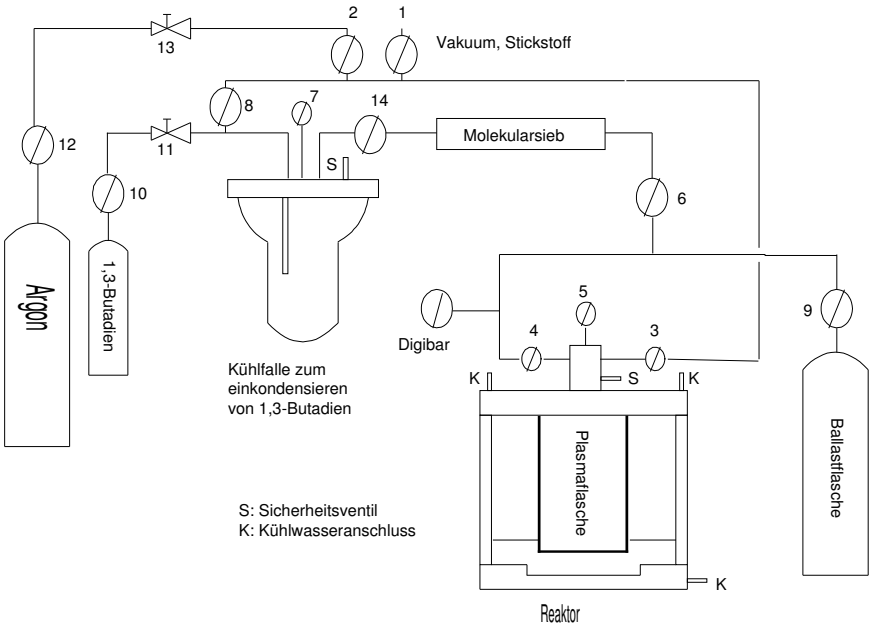


Abb. 9.1: Apparatur zur anionischen Polymerisation

Generell können mit dieser Anlage sowohl gasförmige als auch flüssige Monomere polymerisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde aber ausschließlich Isopren

polymerisiert. Dieses kann, wie auch alle anderen Substanzen, über ein Septum in den unter Argon stehenden Reaktor eingespritzt werden; das Lösungsmittel wird direkt aus der Destille, die ebenfalls unter Argonatmosphäre steht, zugeführt. Zur Temperierung umspült eine Kühlflüssigkeit (Ethanol oder H_2O) die als Reaktor dienende Plasmaflasche, dabei wird die Temperatur durch einen Kryostat geregelt. In Abb. 9.2 ist der Reaktor mit Polymerisationslösung zu sehen.

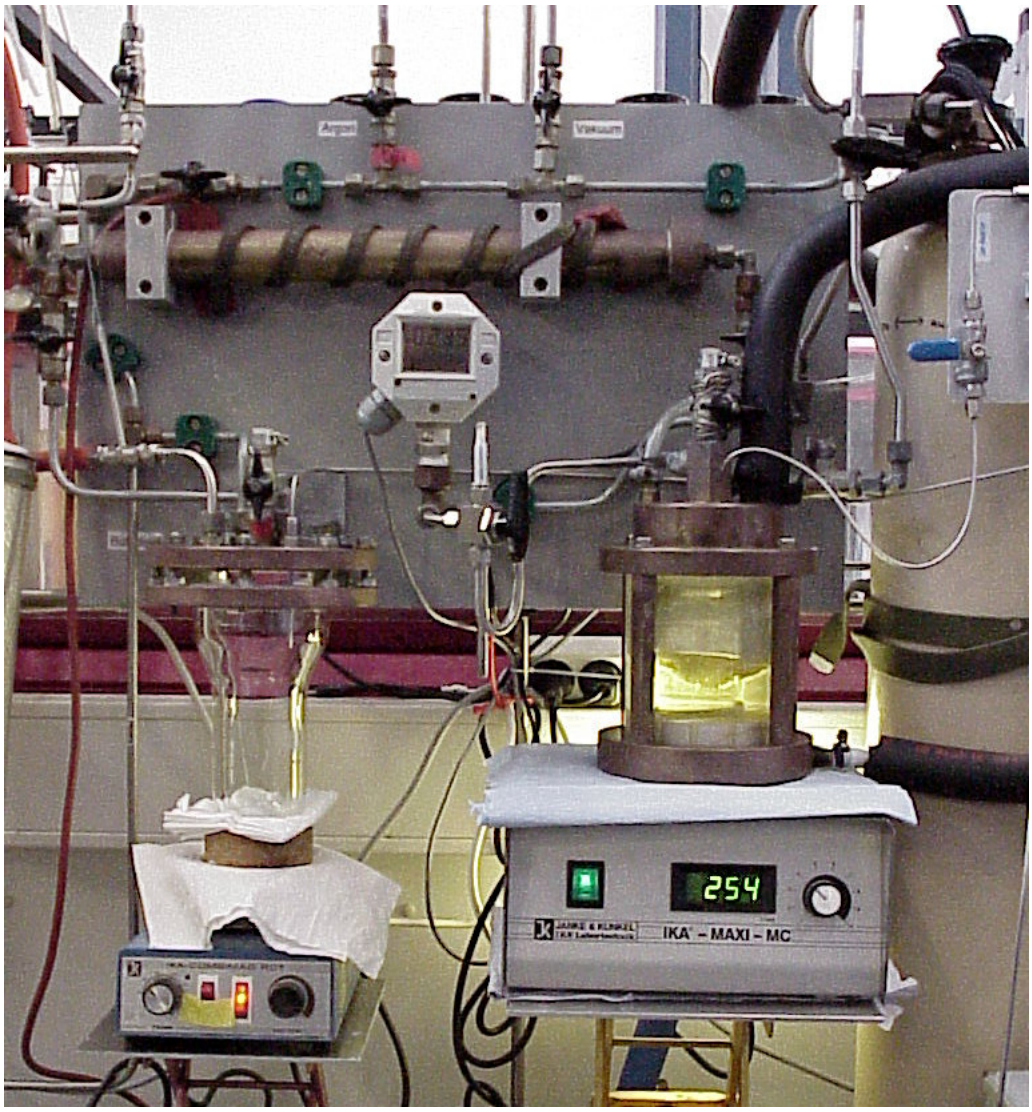


Abb. 9.2: Foto der Anionik-Apparatur

Da die Zugabe flüssiger Substanzen mit Ausnahme des Lösungsmittels über ein Septum erfolgt, ist vor allem bei sehr flüchtigen, giftigen Stoffen die Handhabung sehr problematisch, da die Apparatur nicht an die Abluft angeschlossen ist. Dies ist z.B. bei Ethylenoxid (Siedepunkt 10,4 °C, krebserregend) der Fall. Deswegen wurde die Polymerisation von Isopren mit anschließendem Kettenabbruch durch

Ethylenoxid an der Anionikanlage der Uni Bayreuth durchgeführt. Dort ist es möglich, das Abbruchreagenz über eine gekühlte Glasampulle zuzugeben (Abb. 9.3).

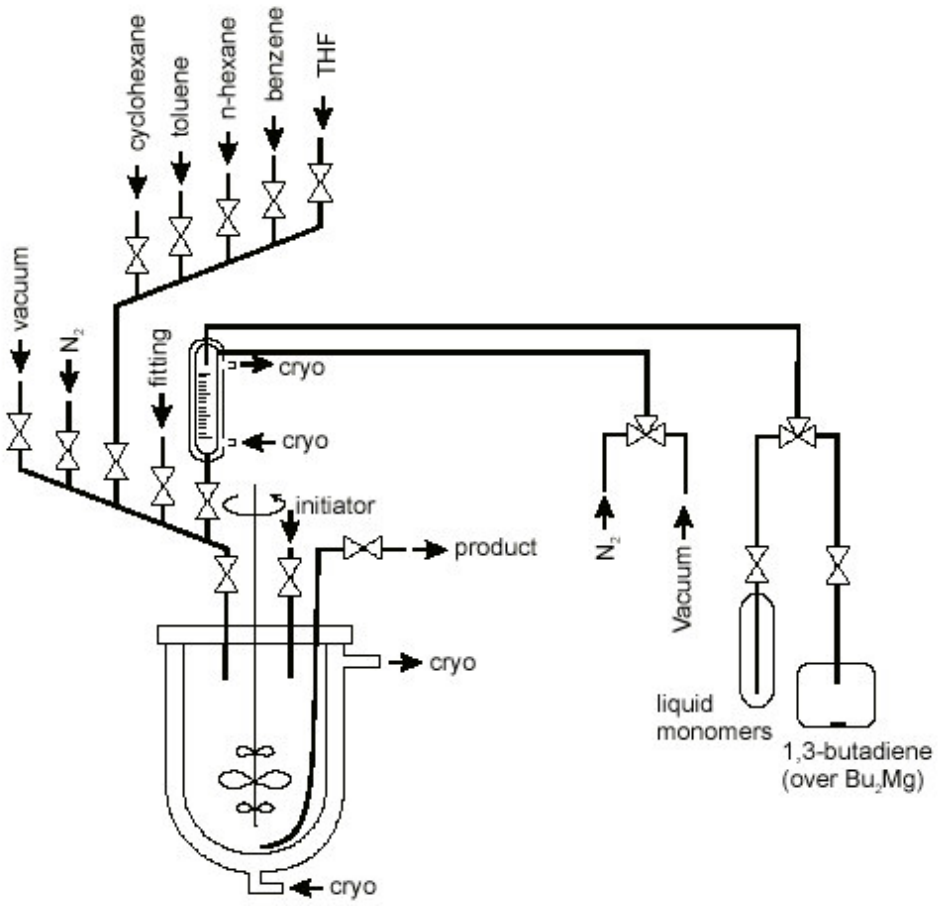


Abb. 9.3: Apparatur zur anionischen Polymerisation: Der temperierbare Reaktor ist im Inneren ausgestattet mit einem Steigrohr zur Proben- und Produktentnahme. Der Reaktor besitzt einen Zugang für die Zugabe kleiner Flüssigkeitsmengen via Spritze (initiator) sowie (im Bild links) einen Mehrfachverteiler mit Anschlüssen für eine Vakuumleitung, eine Reinstickstoffleitung, einen Mehrfach-Lösungsmittelzulauf, eine Anschlussstelle für Glasampullen mit 25 mm-Kugelflansch (fitting) und eine temperierbare Bürette zum Dosieren der Monomermenge.[95]

9.4.2 Verwendete Substanzen und deren Reinigung

Isopren

20 ml Dibutylmagnesium (Fluka, ~ 1M in Heptan) werden in einem Kolben vorgelegt und das Heptan abgezogen. Anschließend werden 150 ml Isopren (Fluka), das zuvor entgast wurde, im Vakuum auf das Dibutylmagnesium kondensiert und 1 Stunde

gerührt. Danach wird das Isopren in einen Zweihalskolben oder eine Ampulle kondensiert und kann für die Polymerisation verwendet werden.

Ethylenoxid

Ethylenoxid (Linde) wird auf Calciumhydrid kondensiert und bei 0 °C 3 Stunden gerührt, anschließend wird es in eine Glasampulle kondensiert.

3-Dimethylaminopropylchlorid

N-(3-Chlorpropyl)-N,N-dimethylammoniumchlorid (VWR) wird mit 1M NaOH basisch gemacht, die organische Phase wird mit Ether extrahiert. Das gebildete 3-Dimethylaminopropylchlorid wird zur Trocknung zuerst über Magnesiumsulfat und anschließend über Calciumhydrid gerührt. Schließlich wird das Produkt im Vakuum destilliert (Sdp. 25 °C; 16 mbar). Zur Verwendung als funktionelles Abbruchreagenz für die anionische Polymerisation muss es noch entgast werden.

Lithiumchlorid

LiCl (Fluka) wird vor der Verwendung im Vakuum 1 h bei 150 °C getrocknet.

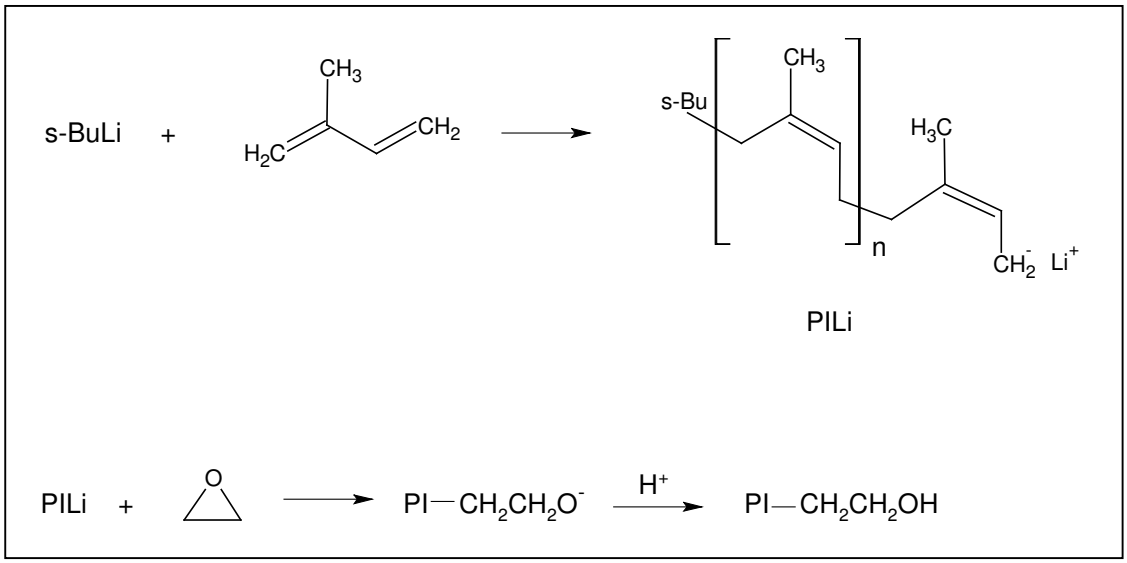
Cylohexan

Zu 2l Cyclohexan (p.a., VWR) werden zur Trocknung 10 ml n-BuLi (~1,3M in Hexan, Fluka) gegeben, 1 h gerührt und anschließend durch mehrmaliges, vorsichtiges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Als Farbindikator setzt man 2 ml Styrol zu; solange die rote Farbe des gebildeten Styrylanions erhalten bleibt, können Feuchtigkeitsspuren ausgeschlossen werden. Vor jeder Polymerisation wird das Cyclohexan unter Argonatmosphäre frisch destilliert.

s-Butyllithium

Die Konzentration des Initiators s-Butyllithium (~1,3M in Hexan, Fluka) wird vor der Verwendung (ohne weitere Vorreinigung) durch den Gilman-Test bestimmt.[96]

9.4.3 Synthese von OH-terminiertem Polyisopren (PI-OH)

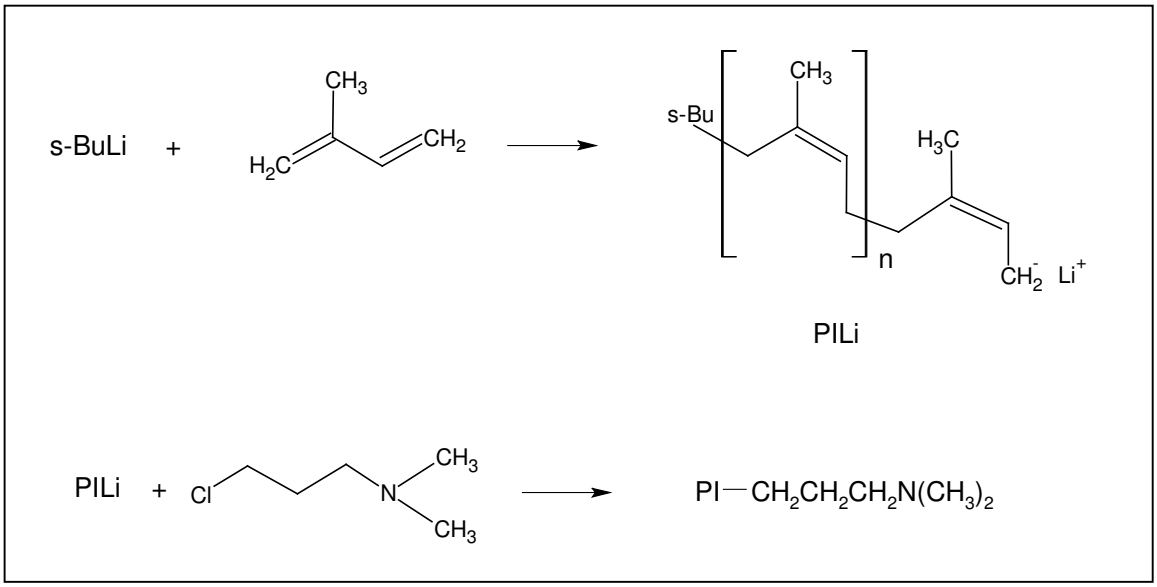


Diese Synthese wurde aufgrund der Verwendung von Ethylenoxid an der Anionikanlage des Lehrstuhls MCII der Uni Bayreuth durchgeführt.

300 ml frisch destilliertes Cyclohexan werden aus der Destille in den Reaktor gepumpt. Dann wird das Isopren (27 ml; 270,4 mmol) über eine Glasampulle zugegeben und der Reaktor auf 15 °C temperiert. Zum Start der Polymerisation werden schließlich 0,7 ml 1,2 M s-BuLi (0,84 mmol) zugegeben. Nach 20 h Reaktionszeit wird eine Probe (2 ml) zur Charakterisierung gezogen und in Methanol gefällt. Anschließend werden zur Funktionalisierung des Kettenendes 2 ml Ethylenoxid (40,4 mmol) zugegeben und die Temperatur auf 25 °C erhöht. Nach weiteren 4 h Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zusatz eines entgasten MeOH/AcOH-Gemisches abgebrochen. Das Polymer wird anschließend in Methanol gefällt, abfiltriert und getrocknet. Es werden 15 g einer farblosen, viskosen Flüssigkeit erhalten.

Das Vorhandensein der OH-Endgruppe wurde durch ^{1}H-NMR (δ(C**H$_2$**-OH) = 3,5 ppm) und ^{13}C-NMR (δ(**C**H$_2$-OH) = 61 ppm) bestätigt. Mittels GPC wurde ein Molekulargewicht von M_n = 35000 g/mol und eine Uneinheitlichkeit von U = 0,03 bestimmt.

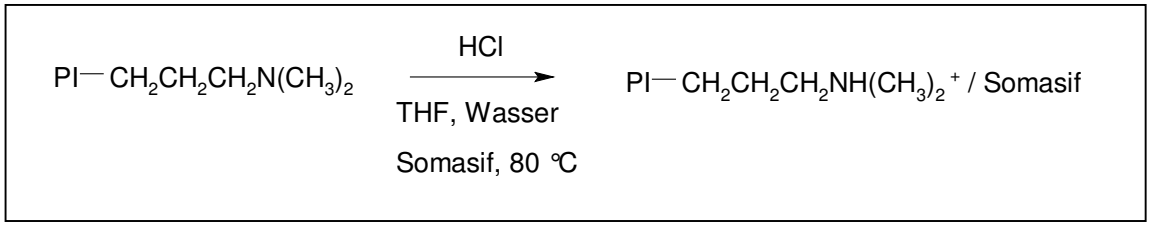
9.4.4 Synthese von dimethylamino-terminiertem Polyisopren (PI-NMe_2) [94]



Das getrocknete LiCl (1,44 g; 34 mmol) wird im ausgeheizten Reaktor vorgelegt und 150 ml frisch destilliertes Cyclohexan zugegeben. Dann wird Isopren (9 ml; 90,1 mmol) über eine ausgeheizte Kanüle in den Reaktor gespritzt. Diese Mischung wird anschließend bei 5 °C mehrmals durch vorsichtiges Evakuieren und Belüften mit Argon entgast. Zum Start der Polymerisation wird s-BuLi (2,7 ml; 3,4 mmol) zugegeben und die Temperatur auf 40 °C erhöht. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wird 3-Dimethylaminopropylchlorid als funktionelles Abbruchreagenz eingespritzt und die Lösung weitere 6 h bei 40 °C gerührt. Anschließend werden 2 ml Methanol zugegeben, um eventuell noch vorhandene Anionen abzubrechen. Das Polymer wird in Methanol ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

Die Analyse des MALDI-TOF Spektrums ergab aus der Masse und den Linienabstände, dass alle Polymerketten die funktionelle Endgruppe tragen, die mittlere Molmasse beträgt dabei etwa 1500 g/mol.

9.5 Modifizierung von Somasif ME 100 mit PI-NMe_2



Somasif ME100 (CEC: 80 mmol/100g) wird durch Kationenaustausch mit einem 1,25 eq Überschuss an protoniertem $PINMe_2$ modifiziert. Dazu wird eine Lösung von 1,5 g $PINMe_2$ (1 mmol) in 60 ml eines THF/Wasser-Gemisches (2/1) mit HCl (1 mmol) angesäuert und zu einer Dispersion von 1 g Somasif in 40 ml Wasser gegeben. Nach 1 h Rühren bei 80 °C wird der Niederschlag durch weitere Zugabe von Wasser vollständig gefällt und der Überstand abdekantiert. Der Niederschlag wird abzentrifugiert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

9.6 Lösungsinterkalation von PIOH in OC3

1 g OC3 (Nanomer I.42E, Nanocor) wird in 10 ml Toluol dispergiert und zu einer Lösung von 1g PI-OH in 10 ml Toluol gegeben. Dann wird beides zusammen über Nacht mit einem Magnetrührer gerührt und anschließend mit Ultraschall behandelt. Das Toluol wird danach am Rotationsverdampfer bei 45 °C abgezogen und die gelb-grüne Masse im Anschluss mehrere Tage im Vakuum bei RT getrocknet.

9.7 Verwendete Geräte und Messmethoden

Innenmischer

Für die Herstellung der Kautschuk-Komposite wird ein Haake Rheocord 90 Innenmischer (Füllvolumen: 65 ml) mit Banbury-Rotoren bei variabler Umdrehungszahl verwendet.

Walzwerk

Zur besseren Dispergierung der Füllstoffe in den Kompositen wird ein Dreiwalzenstuhl (Exakt 80 S) mit 1,1 kW Leistung eingesetzt. Die Walzentemperatur wird dabei den jeweiligen Proben angepasst.

Vakuum-Presse

Die Vulkanisationen werden in einer Vakuum-Presse der Firma Collin durchgeführt. Dabei wird das verwendete Programm auf die jeweiligen Komposite abgestimmt.

SAXS

Die SAXS Messungen werden an einem Kratky Kompakt Kleinwinkel System (PAAR, Graz, Österreich) durchgeführt, das mit einem Szintillationszähler ausgestattet ist. Die Cu K_α-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54Å wird von einer Röntgenröhre und einem Röntgengenerator (Kristalloflex 710H, Siemens) erzeugt. Zur Unterdrückung des Beitrages der K_β-Strahlung wird ein Ni-Filter verwendet. Der Abstand von der Probe zum Detektor beträgt 200 nm. Das Kameravolumen wird während der Messung evakuiert, um die Hintergrundstreuung an Luft zu reduzieren. Ein temperierbarer Probenhalter mit Filament und einem Eurotherm 2404 Controller gewährleistet eine Temperaturstabilisierung von 25 °C bis 150 °C mit einer Genauigkeit von ± 0,1 °C. Die Proben der unvulkanisierten Kautschuk/OC-Komposite werden als homogene Filme mit einer Dicke von 2 mm verwendet. Die Subtraktion der Hintergrundstreuung, die Normalisierung und die Entschmierung der aufgenommenen Spalt-verschmierten Spektren wird mit Standard-Verfahren durchgeführt.[97] Die Normalisierung der Streuintensität zum eintreffenden Röntgenstrahlen-Fluss, der mit dem sich bewegenden Spalt-Device (PAAR, Graz, Österreich) gemessen wird, ergibt die absolute Intensität in Einheiten des Thompson Querschnitts als Funktion des Streuvektors $s = (2/\lambda)\sin\theta$ (2θ: Streuwinkel). Die

Entschmierung korrigiert den Spalt-ähnlichen Querschnitt des Röngenstrahls und ergibt das sogenannte Loch-Streuprofil.

Rheometer

Die Vulkanisationskinetiken werden an einem Paar Physika USD 200 Rheometer mit Platte-Platte-Geometrie (25 mm) durchgeführt. Die Proben werden bei 80 °C in das Rheometer eingebaut und ein zeitabhängiges Experiment bei einer Frequenz von 1Hz und einer Deformationsamplitude von 0,2 % durchgeführt. Nach 2 min wird die Temperatur auf 160 °C erhöht und der Modul zeitabhängig bis ins Kautschukplateau verfolgt.

Ultramikrotom

Mit Hilfe des Kryo-Ultramikrotoms Ultracut E von Reichert-Jung und einem 35°-Diamantmesser (Diatome) werden bei –80 °C 100-200 nm dünne Schnitte von den Kompositen angefertigt. Die Schnitte sind sehr temperaturempfindlich und werden entweder direkt mittels TEM vermessen oder im Gefrierschrank aufbewahrt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden an einem LEO 912 Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt.

Zugdehnung

Die Zugversuche werden gemäß DIN 53504 mit S3-Probekörpern an einer Zwick Z005 Apparatur durchgeführt, die Zuggeschwindigkeit beträgt dabei 200 mm/min. Zur Ermittlung von Reißspannung, Reißdehnung und E-Modul wird jeweils der Mittelwert aus 5 Messungen genommen.

Zur Ermittlung der mechanische Hysterese werden je 3 Probekörper mit 10 mm/min in 3 Dehnungs-Kontraktions-Zyklen bis 50% Dehnung gezogen, die Retraktion endet bei 0% Dehnung.

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Die dynamisch-mechanischen Untersuchungen werden an einem Rheometrics Solid Analyser RSAII in „film-fixture“-Geometrie durchgeführt. Die Proben (22 x 6 x 1 mm)

werden mit 0,2 N Vorspannung zwischen die Klemmbacken des Tools eingespannt und in einem Temperaturintervall von –80 °C bis 100 °C bei einer Heizrate von 2 K/min, einer Frequenz von 1 Hz und 0,1 % Deformation untersucht.

Permeationsmessungen

Für die Permeationsmessungen werden Membranen mit einer Dicke von 0,3 bis 0,7 mm hergestellt und die Dicke der Membran bestimmt, bevor sie in die Zelle eingelegt wird.

Dann wird die Apparatur bzw. die Membran durch Evakuieren des Permeatraumes auf Dichtigkeit geprüft. Ist die Abdichtung gelungen, wird die gesamte Apparatur mehrere Stunden evakuiert, um verbliebene Lösungsmittelteilchen und Gasteilchen aus der Membran zu entfernen. Danach wird ein Feeddruck von 5 bar eingestellt. Das Permeationsverhalten wird unter isothermen Bedingungen bei 35 °C erfasst. Es wird dabei simultan der Anstieg des Permeatdruckes zeitaufgelöst durch den x-t-Schreiber aufgenommen. Nach Erreichen des stationären Zustandes wird der Permeatraum evakuiert, das Ventil zur Drehschieberpumpe geschlossen und somit die Messung begonnen. Ist der Permeatdruck um 10-20 mbar angestiegen, wird erneut evakuiert und gemessen

Dynamic scanning calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen werden an einem Perkin-Elmer DSC-7 bei Heizraten von 10 und 20 K/min durchgeführt. Dazu werden 5-10 mg Substanz in Aluminium-Pfännchen eingewogen.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Polymere werden in Chloroform gelöst (4 mg/ml), filtriert und auf einem Knauer-Mikrogelset A14 Chromatograph mit UV- und RI-Detektor vermessen. Die Eichkurven basieren auf engverteilten Polystyrolstandards.

NMR

Die NMR-Spektren der in $CDCl_3$ gelösten Substanzen werden an einem Bruker AMR 300 Spektrometer mit einer Frequenz von 300 MHz (^1H) bzw. 75,4 MHz (^{13}C) aufgenommen.

MALDI-TOF-MS Massenspektroskopie

Die Messungen werden an einem Bruker Reflex II MALDI-TOF-MS (matrix-assisted laser desorption and ionization time of flight) Massenspektrometer mit einem Stickstofflaser (3 ns, 337 nm) durchgeführt. Als Matrix wird Dihydrobenzoesäure verwendet. Die Proben werden in THF gelöst (5 mg/ml). 10 µl Lösung werden mit 10 µl einer 20 g/l Lösung der Matrix und 1 µl eine KCl-Lösung gemischt. 1 µl der Mischung wird auf ein Target gegeben, um einen dünne Matrix/Probe Film zu bilden. Die Beschleunigungsspannung ist 2.50 kV. Es wird im Reflexionsmodus des Spektrometers gemessen.

Dielektrische Spektroskopie

Die Messungen der komplexen Impedanz werden an einem Solartron-Schlumberger frequency response analyzer SI1260 mit Chelsea Dielectric Interface durchgeführt. Die Experimente wurden in einem breiten Frequenzbereich (10^{-2} – 10^{6} Hz) bei Temperaturen von –130 °C bis +100 °C durchgeführt. Dazu wird ein Polymerfilm (Dicke: 0,1 - 0,3 mm) zwischen 2 goldbeschichtete Kondensatorplatten gebracht. Vor jeder Messung wird die Probe mit einer Genauigkeit von 0,05 °C ins thermische Gleichgewicht gebracht.

10 Kurzzusammenfassung

Füllstoffe sind aus polymeren Werkstoffen nicht mehr wegzudenken, denn meist dienen sie nicht nur der Kostenersparnis, sondern der Eigenschaftsverbesserung, insbesondere der Verstärkung. Dabei spielen deren Dispergierung und die Füllstoffnetzwerkbildung eine entscheidende Rolle. Die wichtigsten Füllstoffe für Kautschuke sind Ruß und Kieselsäure. Seit einigen Jahren werden bei Konstruktionswerkstoffen und auch bei Elastomeren vermehrt Schichtsilikate eingesetzt. Wenn erreicht wird, diese in der Polymermatrix in einzelne Schichten zu exfolieren, sinkt die Perkolationsschwelle aufgrund des hohen Aspektverhältnisses gegenüber isotropen Füllstoffen stark ab. In dieser Studie wurden verschiedene Elastomer / Schichtsilikat Komposite hergestellt. Dabei wurde die Füllstoffstruktur durch den Einsatz verschieden modifizierter Schichtsilikate sowie unterschiedlicher Mischungsbedingungen gezielt variiert. Durch TEM-Analyse, bei der jeweils die Dicke und die Länge der Füllstoffpartikel gemessen wurden, und SAXS-Untersuchungen, die Rückschlüsse auf den Schichtabstand zulassen, war eine exakte Bestimmung der Füllstoffstruktur möglich. So konnte der Einfluss der Füllstoffstruktur auf die mechanischen Eigenschaften (E-Modul, Reißdehnung, Reißspannung und Hysterese), die dynamisch-mechanischen Eigenschaften (temperatur- und deformationsabhängig) sowie die Gasbarriere-Eigenschaften analysiert und mit Kieselsäure-gefüllten Kompositen verglichen werden. Besonderes Augenmerk galt dabei der Ermittlung der Füllstoffperkolationsschwelle. Diese liegt umso niedriger, je höher das Aspektverhältnis des Füllstoffes ist. Unterhalb dieser befindet man sich im Bereich hydrodynamischer Verstärkung. Für den Excess-Modul, der auf den Füllstoff zurückzuführen ist, ergibt sich dabei ein linearer Zusammenhang, in den das Aspektverhältnis und die spezifische Oberfläche des Füllstoffs eingeht. Wird die Perkolationsschwelle überschritten, baut sich ein Füllstoffnetzwerk auf, das die Verstärkung und die Versagenswerte entscheidend erhöht. Allerdings wird auch die Hysterese durch Orientierungsprozesse der Schichtsilikate deutlich vergrößert. Bei den DMA-Messungen äußert sich dies in einem zusätzlichen Relaxationsprozess oberhalb des Glasübergangs. Dieser Prozess ist auf die Relaxation des Füllstoffnetzwerkes zurückzuführen. Er verschiebt sich mit zunehmender Dispergierung des Füllstoffs und steigendem Aspektverhältnis zu höheren Temperaturen. Das Füllstoffnetzwerk ist auch für die starke Deformationsabhängigkeit des dynamischen Dehnmoduls E' (Payne-Effekt) verantwortlich. Auch bei den Permeationsmessungen zeigt sich, dass die Barriereeigenschaften sowohl mit steigendem Füllstoffgehalt als auch mit erhöhtem Aspektverhältnis verbessert werden.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Frage, wie das Schichtsilikat die Kettendynamik eines interkalierten Polyisoprens beeinflusst. Dies wurde mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht. Dazu wurde ein anionisch synthetisiertes dimethylamino-terminiertes Polyisopren durch Kationenaustausch in ein synthetisches Schichtsilikat eingequollen. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass die Molmasse des Polyisoprens durch den Mischprozess nicht verändert wird. Dies ist wichtig, da die Normalmodenrelaxation stark molekulargewichtsabhängig ist. Dabei ergab sich eine Verschiebung von Normal- und Segmentalmodenrelaxation im Komposit zu tieferen Temperaturen.

11 Literatur

[1] Hofmann, W., Gupta, H. *Handbuch der Kautschuktechnologie* **2001**, Dr. Gupta Verlag, Ratingen.

[2] Wolff, S. *Rubber Chem. Technol.* **1996**, *69*, 325.

[3] Hofmann, W. *Rubber Technology Handbook* **1989**, Carl Hanser Verlag München u.a.

[4] Leblanc, J. L. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 627.

[5] Kraus, G. *Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers in: Eirich, F.R., Science and Technology of Rubber* **1978**, Academic Press, Inc., New York u.a.

[6] Wang, M.-J., Wolff, S. *Rubber Chem. Technol.* **1991**, *64*, 559-575.

[7] Wang, M.-J., Wolff, S., Donnet, J.-B. *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1992**, *45*, 11.

[8] Wang, M.-J., Wolff, S., Donnet, J.-B. *Rubber Chem. Technol.* **1991**, *64*, 714.

[9] Wolff, S., Wang, M.-J. *Rubber Chem. Technol.* **1991**, *65*, 329.

[10] Smallwood, H. M. *J. Appl. Phys.* **1944**, *15*, 758.

[11] Guth, E. *J. Appl. Phys.* **1951**, *16*, 21.

[12] Medalia, A. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1967**, *24*, 393.

[13] Wolff, S., Donnet, J.-B. *Rubber Chem. Technol.* **1990**, *63*, 32.

[14] Ahmed, S., Jones, F.R. *J. Mat. Sci.* **1990**, *25*, 4933.

[15] Huber, G., Vilgis, T.A. *KGK Kautsch. Gummi Kunstst.***1999**, *52*, 102.

[16] Wang, M.-J. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, *71*, 520-589.

[17] Wang, M.-J. *Rubber Chem. Technol.* **1999**, *72*, 430-448.

[18] Payne, A. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 873-885.

[19] Donnet, J.-B. *Rubber Chem. Technol.* **1998**, *71*, 323.

[20] Heinrich, G., Klüppel, M. *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *160*, 1.

[21] Kraus, G. *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **1984**, *39*, 75.

[22] Van de Walle, A., Tricot, C., Gerspacher, M. *ACS Rubber Div., Pittsburgh* **1994**.

[23] Lin, C.-R., Lee, Y-D. *Macromol. Theory Simul.* **1996**, *5*, 1075.

[24] Giannelis, E. P. *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 675-680.

[25] Giannelis, E. P., Krishnamoorti, R., Manias, E. *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *138*, 107-147.

[26] Alexandre, M., Dubois, P. *Mat. sci. eng.* **2000**, *28*, 1-63.

[27] Biswas, M., Ray, S. S. *Adv. Polym. Sci.* **2001**, *155*, 167-221.

[28] Ray, S. R., Okamoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1539.

[29] Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1395.

[30] Greenland, D. J. *J. Colloid Sci.* **1963**, *18*, 647.

[31] Jasmund, K., Lagaly, G. *Tonminerale und Tone* **1993**., Steinkopff Verlag Darmstadt

[32] Datenblatt CO-OP chemical Co., Ltd., Japan.

[33] Vaia, R. A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1017.

[34] Osman, M. A., Ernst, M., Meier, B.H., Suter, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 653.

[35] Heinz, H., Castelijns, J., Suter, U.W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9500.

[36] Chang, J. H., Jang, T.G., Ihn, K.J., Lee, W.K., Sur, G.S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 3208.

[37] Li, Y. Q., Ishida, H. *Polymer* **2003**, *44*, 6571.

[38] Shen, Z. Q., Simon, G.P., Cheng, Y.B. *Polymer* **2002**, *43*, 4251.

[39] Blumstein, A. *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3*, 2665.

[40] Okada, A., Kawasumi, M., Usuki,A.,Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito. *Mater. Res. Soc. Proc.* **1990**, *171*, 45.

[41] Kojima Y., U., A., Kawasumi, M., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 983.

[42] Shin, S. Y. A., Simon, L.C., Soares, J.B.P., Scholz, G. *Polymer* **2003**, *44*, 5317.

[43] Liang, Z. M., Yin, H., Xu, H.H. *Polymer* **2003**, *44*, 1391.

[44] Ke, Y. C., Long, C.F., Qi, Z.N. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1139.

[45] Weimer, M. W., Chen, H., Giannelis, E.P., Sogah, D.Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1615.

[46] Vaia, R. A., Giannelis, E.P. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7990-7999.

[47] Reichert, P., Nitz, H., Klinke, S., Brandsch, R., Thomann, R., Mülhaupt, R. *Macrom. Mater. Eng.* **2000**, *275*, 8-17.

[48] Dennis, H. R., Hunter, D.L., Chang, D., Kim, S., White, J.L., Cho, J.W., Paul, D.R. *Polymer* **2001**, *42*, 9513-9522.

[49] Fornes, T. D., Yoon, P.J., Paul, D.R. *Polymer* **2001**, *42*, 9929-9940.

[50] Vaia, R. A., Ishii, H., Giannelis, E.P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694.

[51] Hoffmann, B., Dietrich, C., Thomann, R., Friedrich, C., Mülhaupt, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 57-61.

[52] Vaia, R. A., Vasudevan, S., Krawiec, W., Scanlon, L.G., Giannelis, E.P. *Adv. Mater.* **1995**, *117*, 7568.

[53] Liu, L. M., Qi, Z.N., Zhu, X.G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1133.

[54] Hasegawa, N., Okamoto,H., Kato, M., Usuki, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1918.

[55] Kämpfer, D., Thomann, R., Mülhaupt, R. *Polymer* **2002**, *43*, 2909.

[56] Davis, C. H., Mathias, L.J., Gilman, J.W., Schiraldi, D.A., Shields, J.R., Trulove, P. Sutto, T.E. Delong, H.C. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, *40*, 2661.

[57] Gilman, J. W. *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 31.

[58] Beyer, G. *Fire and Materials* **2001**, *25*, 193.

[59] Yano, K., Usuki,A., Okada, A., Kurauchi, T., Kamigaito, O. *J. Polym. Sci.,Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2493-2498.

[60] Bharadwaj, R. K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 9189.

[61] Burnside, S. D., Giannelis, E. P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1597.

[62] Burnside, S. D., Giannelis, E.P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2000**, *38*, 1595.

[63] Wang, S., Long, C., Wang, X., Li, Q., Qi, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1557-1561.

[64] Osman, M. A., Atallah, A., Müller, M., Suter, W. *Polymer* **2001**, *42*, 6545.

[65] LeBaron, P. C., Pinnavaia, T.J:. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3760.

[66] Joly, S., Garnaud, R., Ollitrault, R., Bokobza, L., Mark, J.E. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4202.

[67] Arroyo, M., López-Manchado, M.A., Herrero, B. *Polymer* **2003**, *44*, 2447-2453.

[68] Lopez-Manchado MA, A. M., Herrero B, Biagiotti J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1.

[69] Lopez-Manchado MA, H. B., Arroyo M. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1070.

[70] Furtado, C. R. G., Nunes, R.C.R., De Siqueira Filho, A.S. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1151.

[71] Furtado, C. R. G., Leblanc, J.L., Nunes, R.C.R. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 1717.

[72] Wang, Y., Zhang, L., Tang, C., Yu, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1879-1883.

[73] Zhang, L., Wang, Y., Wang, Y., Sui, Y., Yu, D. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1873-1878.

[74] Ganter, M., Gronski, W., Semke, H., Zilg, C., Thomann, R., Mülhaupt, R. *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2001**, *54*, 166-171.

[75] Ganter, M., Gronski, W., Reichert, P., Mülhaupt, R. *Rubber Chem. Technol.* **2001**, *74*, 221-234.

[76] Vu, Y. T., Mark, J.E., Pham, L.H., Engelhardt, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1391-1403.

[77] Jeon, H. S., Rameshwaram, J.K., Kim, G., Weinkauf, D.H. *Polymer* **2003**, *44*, 5749.

[78] Usuki, A., Tukigase, A., Kato, M. *Polymer* **2002**, *43*, 2185.

[79] Varghese, S., Karger-Kocsis, J., Gatos, K.G. *Polymer* **2003**, *44*, 3977.

[80] Kim, J. T., Lee, D.Y., Oh, T.S., Lee, D.H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2633.

[81] Semke, H. *Doktorarbeit, Uni-Freiburg* **2002**.

[82] Zilg, C. *Doktorarbeit, Uni-Freiburg* **2000**.

[83] Mélé, P., Marceau, S., Brown, D., Albérola, N.D. *Eurofillers 03, Alicante* **2003**.

[84] Varghese, S., Karger-Kocsis, J. *Polymer* **2003**, *44*, 4921.

[85] Arrighi, V., McEwen, I.J., Quian, H., Serrano Prieto, M.B. *Polymer* **2003**, *44*, 6259.

[86] Tsagaropoulos, G., Eisenberg, A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6067.

[87] Nielsen, L. E. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1967**, *A1*, 929.

[88] Kwiatkowski, J., Whittaker, A.K. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2001**, *39*, 1678-1685.

[89] Anastasiadis, S. H., Karatasos, K., Vlachos, G., Manias, E., Giannelis, E.P. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 915-918.

[90] Lu, H., Nutt, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, 4010.

[91] Vaia, R. A., Sauer, B.B., Tse, O.K., Giannelis, E.P. *J. Appl. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1997**, *35*, 59-67.

[92] Manias, E. H., Giannelis, E.P. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2161-2167.

[93] McCrum, N. G., Read, B.E., Williams, G. *Dover Publications, Inc., New York* **1991**.

[94] Quirk, R. P., Lee,Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Phys.* **2000**, *38*, 145.

[95] Graf, M. *Doktorarbeit, Uni-Bayreuth* **2002**.

[96] Gilman H., H. A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515.

[97] Strobl, G. *Acta Crystallogr.* **1970**, *A26*, 367.

12 Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Frank Schön
Geburtsdatum:	03.02.1975
Geburtsort:	Bayreuth
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schule:

09/1981 – 08/1985	Grundschule in Creußen
09/1985 – 06/1994	Wirtschaftswiss. u. math.-naturwiss. Gymnasium Bayreuth

Studium:

10/1994 – 09/2000	Chemie-Studium an der Universität Bayreuth
10/1998 – 04/1999	Auslandssemester an der Heriot-Watt-University Edinburgh, Schottland
12/1999 – 09/2000	Diplomarbeit an der Universität Bayreuth in der Gruppe von Prof. Dr. A.H.E. Müller *„Synthese von Poly(n-butylacrylat)-Kammpolymeren mittels ATRP“*
01/2001 – 01/2004	Promotion am Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg in der Gruppe von Prof. Dr. W. Gronski *„Elastomer / Schichtsilikat Komposite – Einfluss der Füllstoffstruktur auf mechanische, dynamische und Gasbarriere-Eigenschaften“*