

Entwicklung von Elastomeren geringer Dichte und hoher Verstärkung durch den Einsatz von faserigen Füllstoffen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation
von
Malte Pinkernelle, M. Sc.

2023

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Giese

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Caro

Tag der Promotion: 05.10.2023

Kurzzusammenfassung

Ein schonender Umgang mit Ressourcen und die Erforschung neuer regenerativer Füllstoffe sind wesentliche Bestandteile bei der Entwicklung neuer Elastomer-Materialien. Eine vollständige oder anteilige Substitution des am weitesten verbreiteten Füllstoffs Ruß kann in diesem Zusammenhang einen wichtigen Beitrag leisten.

In dieser Arbeit wurde die Eignung und das Verstärkungspotential des am häufigsten vorkommenden Biopolymers Cellulose als Füllstoff untersucht, welche eine faserige Morphologie und eine geringe Dichte aufweist.

Durch die Einarbeitung einer wässrigen Cellulose-Suspension in einen Kautschuk-Latex kann die hohe spezifische Oberfläche der nanofibrillierten Cellulose (NFC) aufrechterhalten werden und ermöglicht so die Herstellung von Elastomeren, die eine hohe Verstärkung und geringe Dichte aufweisen. Es wurden verschiedene Elastomer-matrices ausgewählt und grundlegend charakterisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Einarbeitung von NFC, im Vergleich zu den hergestellten Referenz-Ruß-Systemen, in vielen Fällen zu vergleichbaren oder verbesserten Eigenschaften der Komposit-Materialien führt.

Bei der Einarbeitung in eine Polychloropren-Matrix konnte gezeigt werden, dass die NFC-Materialien eine höhere Verstärkung bei niedrigeren Dehnungswerten aufweisen sowie mit steigendem Füllstoffgehalt eine deutliche Abnahme des Quellverhaltens einhergeht. Des Weiteren sind die Dichte-Werte die NFC-Materialien geringer als die der Ruß-Materialien. Die Permeabilität der Ruß- und NFC-Systeme ist ebenfalls vergleichbar.

Außerdem wurde die etablierte Silica-Silan-Technologie auf Cellulose übertragen, um eine Hydrophobierung und eine damit einhergehende bessere Verträglichkeit der polaren Cellulose gegenüber der unpolaren Polymermatrix zu erzielen. Zuvor musste jedoch ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt durchgeführt werden, um die leichtflüchtigen Bestandteile, die durch das Sekundärlatexverfahren im Masterbatch zurückgeblieben sind, zu entfernen. Durch Plastifizierung der Masterbatch-Materialien konnten die leichtflüchtigen Komponenten entfernt und eine erfolgreiche Weiterverarbeitung gewährleistet werden. Die Einarbeitung verschieden modifizierter Cellulose-Varianten in eine Butylkautschuk-Matrix hat gezeigt, dass durch die Silanisierung der Cellulose die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen erheblich verbessert werden konnte. Dies hat sich in einer Zunahme der Reißfestigkeit, einer Abnahme des Quellgrads und in einer deutlichen Reduktion der Permeabilität gezeigt.

Die Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsverfahrens wurden ebenfalls untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass das dynamische Koagulationsverfahren („Continuous Dynamic Latex Compounding“, CDLC) zu einer besseren Füllstoffdispersion beigetragen hat und dadurch Elastomere hergestellt werden konnten, die bessere Materialeigenschaften aufweisen. Dies wurde unter anderem an Mischungen untersucht, bei denen Acrylnitril-Butadien-Kautschuk als Polymermatrix eingesetzt wurde.

Anhand der vorliegenden Ergebnisse und der breiten Untersuchungen in verschiedenen Polymeren konnte gezeigt werden, dass Cellulose eine nachhaltige Alternative zu den etablierten Füllstoffen darstellt und es möglich ist, Elastomere mit geringer Dichte und einer hohen Verstärkung herzustellen.

Stichworte: Elastomere, Cellulose, Nachhaltigkeit, Verstärkung, Permeabilität, Silanisierung

Abstract

The efficient handling of resources and research into new regenerative fillers are essential components of the development of new elastomer materials. A complete or partial substitution of the most common filler carbon black can make an important contribution in this context.

In this paper, the suitability and the reinforcement potential of the most common biopolymer cellulose as a filler was investigated as it has a fibrous morphology and low density.

By incorporating an aqueous cellulosic suspension into a rubber latex, the high specific surface area of nanofibrillated cellulose (NFC) can be maintained, enabling the production of elastomers that feature high reinforcement and low density. Various elastomer matrices were selected and fundamentally characterized. It could be shown that the incorporation of NFC, compared to the manufactured reference carbon black systems, led to comparable or improved properties of the composite materials in many cases.

When incorporated into a polychloroprene matrix, it could be shown that the NFC materials have higher reinforcement at lower elongation values and that the swelling behavior decreases significantly with increasing filler content. Furthermore, the density values of the NFC materials are lower than those of the carbon black materials. The permeability of the carbon black and NFC systems is comparable.

In addition, the established silica-silane technology was transferred to cellulose in order to make the polar cellulose hydrophobic and thus more compatible with the non-polar polymer matrix. Before that, however, an additional processing step had to be carried out in order to remove the volatile components that remained in the masterbatch as a result of the secondary latex process. By plasticizing the masterbatch materials, the volatile components could be removed and a successful further processing ensured. The incorporation of differently modified cellulose variants into a butyl rubber matrix has shown that the polymer-filler interactions can be significantly improved by silanizing the cellulose. This was reflected in an increase in tear strength, a decrease in the degree of swelling and a significant reduction in permeability.

The effects of the static and dynamic coagulation procedure were also studied. It could be shown that the dynamic coagulation process ("Continuous Dynamic Latex Compounding", CDLC) has contributed to better filler dispersion and, as a result, it has been possible to produce elastomers with better material properties. This was investigated, among other things, on mixtures in which acrylonitrile butadiene rubber was used as the polymer matrix.

Based on the present results and the broad investigations in different polymers, it could be shown that cellulose represents a sustainable alternative to the established fillers and that it is possible to produce elastomers with low density and high reinforcement.

Keywords: elastomers, cellulose, sustainability, reinforcement, permeability, silanization

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Promotionschrift unterstützt und begleitet haben:

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Ulrich Giese, möchte ich für die Betreuung, die vielen Freiheiten und für die zahlreichen fachlichen sowie persönlichen Gespräche danken, die mir einen tiefen Zugang zur Thematik eröffnet haben. Der konstruktive und freundliche Austausch wird mir immer positiv in Erinnerung bleiben.

Herrn Prof. Dr. Jürgen Caro, der mich bereits seit dem Bachelorstudium begleitet hat und maßgeblich an meiner grundlegenden akademischen Ausbildung beteiligt war, möchte ich für das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats danken.

Ebenfalls war in besonderer Weise an meiner akademischen Ausbildung Herr Prof. Dr. Franz Renz beteiligt, dem ich für das entgegengebrachte Interesse an meiner Arbeit und für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes danke.

Meinen Projektpartnern von der Lanxess Herrn Dr. Oprisoni, Herrn Dr. Schröder, Herrn Dr. Weidenhaupt, Frau Dr. Albers sowie meinen Projektpartnern von dem Wehrwissenschaftlichen Institut für Schutztechnologien Herrn Dr. Hesse, Frau Dr. Wiemann sowie Frau Trier möchte ich für die Unterstützung und die zahlreichen, sehr konstruktiven Gespräche danken.

Die großzügige Bereitstellung der Cellulose verantworteten die Firma Borregaard und Herr Dr. Soidinsalo, ohne die die Erarbeitung der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank hierfür.

An die Unterstützung und Hilfe der Mitarbeiter/innen des Deutschen Instituts für Kautschuktechnologie werde ich gern zurückdenken. Ihr hattet stets ein offenes Ohr für mich, habt mir bei diversen Messungen geholfen und immer wieder für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt. Gleiches gilt für die wissenschaftlichen Mitarbeiter/innen, mit denen ich auch außerhalb des Instituts eine angenehme Zeit verbringen konnte.

Ein besonderer Dank geht an meine HiWis Udo Leimeroth, Anton Dieckmann, Pascal Czember, Jessica Niers, Hennig Giese und Pascal Born, die mich tatkräftig bei Laborarbeiten und Analysen unterstützt haben und so einen großen Beitrag zur Fertigstellung dieser Dissertation geleistet haben.

Dir, liebe Tatjana, danke ich ganz besonders: Du warst mir immer eine gute Freundin und Bürokollegin. Deine zahlreichen Denkanstöße, Hilfestellungen, Gespräche und Korrekturen haben diese Arbeit in weiten Teilen erst zu dem gemacht, was sie nun geworden ist. Nicht nur fachlich, sondern auch menschlich warst Du mir immer eine große Stütze.

Bei meinem gesamten Freundeskreis möchte ich mich für das entgegengebrachte Verständnis und für die wohlthuenden Ablenkungen bedanken, die mir sehr dabei geholfen haben, nicht die Nerven zu verlieren.

Liebe Mutti, lieber Vati, liebe Oma ich danke Euch von ganzem Herzen. Für alles!

Für die lieben und aufbauenden Worte, das Mitfiebern in stressigen Phasen und den fortwährenden Glauben daran, dass ich das alles schaffen werde. Ihr habt mir die Kraft gegeben und mir so ermöglicht, dieses Kapitel erfolgreich abzuschließen.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---|---|-----|
| | Kurzzusammenfassung..... | I |
| | Abstract..... | II |
| | Danksagung | III |
| | Inhaltsverzeichnis..... | IV |
| | Abkürzungsverzeichnis | VI |
| 1 | Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 | Zielsetzung..... | 2 |
| 3 | Stand des Wissens..... | 3 |
| | 3.1 Polymere, Kautschuke und Elastomere..... | 3 |
| | 3.1.1 CR..... | 5 |
| | 3.1.2 IIR | 7 |
| | 3.1.3 NBR und XNBR..... | 8 |
| | 3.1.4 SBR und XSBR | 9 |
| | 3.2 Füllstoffe | 10 |
| | 3.2.1 Verstärkung durch Füllstoffe in einer Polymermatrix | 10 |
| | 3.2.2 Ruß | 14 |
| | 3.2.3 Silica | 15 |
| | 3.2.4 Cellulose | 18 |
| | 3.3 Permeation..... | 23 |
| 4 | Prüfmethoden und Materialien..... | 26 |
| | 4.1 Optische Analysemethoden..... | 26 |
| | 4.1.1 Auflichtmikroskop | 26 |
| | 4.1.2 Rasterelektronenmikroskop..... | 26 |
| | 4.1.3 Transmissionselektronenmikroskop | 26 |
| | 4.2 BET | 26 |
| | 4.3 Thermogravimetrische Analyse | 26 |
| | 4.4 Herstellung des Sekundärlatex..... | 27 |
| | 4.5 Trocknung der koagulierten Kautschukmischungen | 28 |
| | 4.6 Plastifikation am Microcompounder..... | 28 |
| | 4.7 Innenmischer..... | 29 |
| | 4.8 Rheologische Charakterisierung..... | 29 |
| | 4.8.1 Rubber-Process Analyzer (RPA)..... | 29 |
| | 4.8.2 Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens | 29 |
| | 4.9 Zug-Dehnungsuntersuchungen | 30 |
| | 4.10 Quellungsuntersuchungen nach Kraus | 30 |
| | 4.11 Dichtebestimmung | 30 |
| | 4.12 Härteprüfung..... | 30 |
| | 4.13 Headspace GC-MS..... | 30 |
| | 4.14 Permeationsmessung | 31 |
| | 4.15 Untersuchte Cellulose Typen | 31 |
| | 4.16 CR- und IIR-Kautschuk | 32 |
| 5 | Ergebnisse und Diskussion | 33 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.1 | Charakterisierung der Cellulose | 33 |
| 5.2 | Vorversuche zur Auswahl der aussichtsreichsten Cellulose | 42 |
| 5.2.1 | Charakterisierung der ausgewählten Cellulose-Systeme..... | 43 |
| 5.3 | Herstellung der Masterbatch-Materialien | 46 |
| 5.3.1 | Statisches Batch-Verfahren..... | 46 |
| 5.3.2 | Dynamisches CDLC-Verfahren | 47 |
| 5.3.3 | Weiterverarbeitung der CR- und IIR-Masterbatch-Materialien | 48 |
| 5.3.4 | Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses | 49 |
| 5.4 | Modifikation und Funktionalisierung von Cellulose | 51 |
| 5.4.1 | Komplexometrische Titration zur Bestimmung des Carboxylgehalts..... | 51 |
| 5.5 | Charakterisierung der CR-Komposite | 53 |
| 5.5.1 | Charakterisierung der N550- und NFC-Systeme | 53 |
| 5.5.2 | Permeationsmessungen der CR-Komposite..... | 59 |
| 5.5.3 | Charakterisierung der Silica- sowie der silanierten Silica und NFC-Systeme | 62 |
| 5.5.4 | Zusammenfassung der CR-Ergebnisse..... | 72 |
| 5.6 | Charakterisierung der IIR-Komposite | 73 |
| 5.6.1 | Optimierung der IIR-Masterbatch-Materialien | 75 |
| 5.6.2 | Einflusses des Microcompounders auf die Qualität des IIR-Masterbatches..... | 77 |
| 5.6.3 | Anpassung der IIR-Mischrezeptur | 79 |
| 5.6.4 | Charakterisierung der IIR-Vulkanisate..... | 81 |
| 5.6.5 | Charakterisierung der oxidierten und silanierten IIR-Cellulose-Systeme | 83 |
| 5.6.6 | Zusammenfassung der IIR-Ergebnisse | 91 |
| 5.7 | Charakterisierung der XNBR-Komposite | 92 |
| 5.7.1 | Mischrezeptur der XNBR-Systeme..... | 92 |
| 5.7.2 | Untersuchung der XNBR-Systeme | 92 |
| 5.7.3 | Einfluss von Latex-Cellulose-Mischzeiten..... | 97 |
| 5.7.4 | Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses | 99 |
| 5.7.5 | Zusammenfassung der XNBR-Untersuchungen..... | 104 |
| 5.8 | Charakterisierung der NBR-Komposite..... | 105 |
| 5.8.1 | Mischrezept | 105 |
| 5.8.2 | Untersuchung der NBR-Systeme | 105 |
| 5.8.3 | Zusammenfassung der NBR-Untersuchungen | 110 |
| 5.9 | Charakterisierung der XSBR-Komposite | 111 |
| 5.9.1 | Untersuchung der XSBR-Systeme | 111 |
| 5.9.2 | Zusammenfassung der XSBR-Untersuchung..... | 113 |
| 6 | Zusammenfassung..... | 114 |
| 7 | Ausblick..... | 116 |
| 8 | Literaturverzeichnis | 117 |
| 9 | Anhang..... | 130 |
| 10 | Lebenslauf..... | 142 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------|---|
| 2D | Zweidimensionalität |
| AGU | Anhydroglucose |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| BET | spezifische Oberfläche (Brunauer, Emmett, Teller) |
| CB | Carbon Black |
| CDLC | Continuous Dynamic Latex Compounding |
| CNT | Carbon Nanotubes |
| CR | Chloropren-Kautschuk |
| DIK | Deutsches Institut für Kautschuktechnologie |
| DP | degree of polymerization |
| E-Modul | Elastizitätsmodul |
| EPDM | Ethylen-Propylen-Dien-(Monomer)-Kautschuk |
| E-SBR | Emulsions-Styrol-Butadien-Kautschuk |
| Gew. % | Gewichtsprozent |
| h | Stunde |
| IIR | Butylkautschuk (Isobuten-Isopren -Kautschuk) |
| LKW | Lastkraftwagen |
| MgCl ₂ | Magnesiumchlorid |
| MgO | Magnesiumoxid |
| MTBE | Methyl-tert-butylether |
| N | Newton |
| N550 | Füllstoff: ASTM Ruß |
| NaClO ₂ | Natriumchlorit |
| NaOH | Natronlauge, Natriumhydroxid |
| NBR | Acrylnitril-Butadien-Kautschuk |
| NCC | nanokristalline Cellulose |
| NFC | nanofibriillierte Cellulose |
| NFC_high | hoch oxidierte Cellulose |
| NFC_low | niedrig oxidierte Cellulose |
| nm | Nanometer |
| PKW | Personenkraftwagen |
| RPA | Rubber Process Analyzer |
| rpm | Umdrehungen pro Minute (revolutions per minute) |
| SBR | Styrol-Butadien-Kautschuk |
| Si 208 | monofunktionales Silan, n-Octyltrimethoxysilan |
| Si69 | bifunktionelles Silan, Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid |
| SiO ₂ | Siliciumdioxid |
| S-SBR | Lösungs-Styrol-Butadien-Kautschuk |
| TEMPO | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy |
| VN3 | Füllstoff: Silica |
| Vol. % | Volumenprozent |
| XNBR | carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk |
| XSBR | carboxylierter Styrol-Butadien-Kautschuk |
| ZnO | Zinkoxid |

1 Einleitung und Motivation

Die Schonung der Umwelt und ein vorausschauender Umgang mit den zur Verfügung stehenden Ressourcen sind zentraler Aspekt in der Forschung und Entwicklung. Eine nachhaltige Arbeitsweise und die Substitution von petrochemischen Edukten durch regenerative Alternativen stellen eine Möglichkeit dar, einen Beitrag in diesem wichtigen Aufgabenfeld zu leisten.

Die Gewissheit der Endlichkeit fossiler Energieträger und des weiter voranschreitenden Klimawandels sind treibende Kräfte in dem Forschungsgebiet der biogenen Materialien. Zu den biogenen Materialien werden neben den nachwachsenden Rohstoffen auf pflanzlicher, auch die auf tierischer Basis gezählt. [1] Aktuelle Forschungsergebnisse zeigen, dass die weltweiten Reserven von Erdgas und Erdöl zwar weniger werden, dass aber das weitaus größere Problem die Erderwärmung ist, die durch die Freisetzung von CO₂, Methan, Lachgas (N₂O) und Flurkohlenwasserstoffe weiter beschleunigt wird. Um das „Übereinkommen von Paris“, welches die Begrenzung der Erderwärmung auf unter 2 °C vorsieht und auf der Weltklimakonferenz am 12.12.2015 beschlossen wurde, einhalten zu können, dürfen laut aktueller Forschungslage bis zum Jahre 2100 maximal 275 der maximal noch etwa vorrätigen 746 GtC (Gigatonnen Kohlenstoff) gefördert werden. Somit besteht die eigentliche Herausforderung in der möglichst schnellen Reduktion der emittierten Treibhausgase, um die Erderwärmung zu stoppen. [2] [3]

In dem Bereich der Elastomerchemie spielen Füllstoffe eine zentrale Rolle. Füllstoffe werden hier im Wesentlichen dafür eingesetzt, um eine Materialverstärkung hervorzurufen, die Kosten zu senken oder die Verarbeitung zu verbessern. [4] Füllstoffe können somit einen positiven Einfluss auf das Eigenschaftensprofil des fertigen Werkstoffs haben und so direkt oder indirekt zu einer Reduktion der Treibhausgase beitragen.

Der am weitesten verbreitete Füllstoff in der Gummiindustrie ist Ruß, genauer Industrieruß, auch als Carbon Black (CB) bezeichnet. Industrieruß besteht zu über 90 % aus dem Element Kohlenstoff. CB wird durch kontrollierte Verbrennung von Erdgas oder Erdöl in verschiedenen Produktionsverfahren gewonnen. Etwa 95 % aller Ruße, weltweit, werden über das Furnace-Verfahren hergestellt. Bei der Produktion von 1 t Ruß werden etwa 2,4 t CO₂ freigesetzt. [5] Eine sehr aussichtsreiche Alternative zu diesem etablierten Füllstoff stellt Cellulose dar. Cellulose ist das am häufigsten vorkommende Biopolymer auf der Erde und somit nahezu unbegrenzt verfügbar. [6] Mit einer Dichte von etwa 1,1 g·cm⁻³ [7] weist nanofibrillierte Cellulose (NFC) einen deutlich geringeren Wert als Ruß mit etwa 1,8 g·cm⁻³ [8] oder auch Silica mit etwa 2,0 g·cm⁻³ auf. Dies würde bei einer vollständigen Substitution dieser Füllstoffe, in beispielsweise Reifen, zu einer deutlichen Gewichtsreduktion führen, denn etwa 30 % des Gewichts eines Reifens machen die Füllstoffe aus [9]. Durch das geringere Gewicht könnte Treibstoff eingespart werden und die Emissionen würden sinken.

Weitere Bereiche, in denen eine Gewichtsreduktion Vorteile mit sich bringt, sind Sportartikel, Schutzausrüstungen oder die Raumfahrt. Somit stellen auch diese Bereiche mögliche Anwendungsfelder dar.

Neben der geringen Dichte weist NFC ein hohes Aspektverhältnis auf, also das Verhältnis von Länge zu Breite. Dies resultiert aus der faserigen Morphologie der Cellulose. [10] Ruße und Silica hingegen weisen sphärische Primärteilchen auf [11] [12]. Stoffe mit einem hohen Aspektverhältnis besitzen ein deutlich höheres Oberflächen- zu Volumenverhältnis und können deutlich stärker mit der umliegenden Matrix wechselwirken. Die oben aufgeführten Eigenschaften führen dazu, dass die Perkolationschwelle bei deutlich geringeren Füllstoffkonzentrationen erreicht werden kann. [13]

Das hohe Aspektverhältnis ist auch unter dem Gesichtspunkt von gewünschten Barriereigenschaften eines Produktes von großem Vorteil und ermöglicht es, permeationsdichte Membranen zu realisieren. [14]

Ein weiterer Vorteil der Cellulose sind die möglichen Funktionalisierungen, die an ihr durchgeführt werden können. Durch die Hydroxylgruppen an der Oberfläche können beispielsweise Silanisierungen vollzogen werden, die dazu führen, dass kovalente Polymer-Füllstoff-Bindungen aufgebaut werden. Durch die kovalenten Bindungen ist es möglich hohe Verstärkungseffekte zu erzielen. [15]

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Forschungsarbeit ist es, unter Verwendung von nanofibrillierter, faseriger Cellulose, Elastomere zu entwickeln, die eine geringe Dichte und ein hohes mechanisches Eigenschaftenniveau durch eine entsprechende Verstärkung aufweisen.

In diesem Kontext sollen Cellulosevarianten in verschiedene Polymermatrixen eingearbeitet werden. Für die Umsetzung dessen sind zahlreiche Optimierungsschritte notwendig.

Die Polaritätsunterschiede zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff sind groß. [16] Zudem neigt z.B. nanofibrillierte Cellulose (NFC) zur Agglomeration sowie bei Trocknung zur Verhornung. Dieser Vorgang ist irreversibel und führt zu einer deutlichen Abnahme der spezifischen Oberfläche [17]. Der Lösungsansatz hierfür, der in dieser Arbeit gewählt werden soll, ist das Latex-Mischverfahren. Bei diesem Verfahren wird die wässrige Füllstoffsuspension direkt in dem entsprechenden Kautschuk-Latex dispergiert, anschließend wird das Gemisch zur Koagulation gebracht und der Füllstoff simultan in der Polymermatrix inkorporiert.

Daraus folgt, dass die verwendeten Kautschuktypen als Latex vorliegen müssen. Von einigen Kautschuken sind Latex-Dispersionen kommerziell erhältlich. Dies trifft auf die Kautschuktypen CR, NBR und SBR zu, die in dieser Arbeit verwendet werden sollen. Aus IIR soll ein Sekundärlatex hergestellt werden, um ebenfalls das Latex-Mischverfahren anwenden zu können. Dieses Verfahren wird unter 4.4 genauer erläutert. Neben NBR und SBR sollen auch die jeweiligen carboxylierten Kautschukvarianten untersucht werden. Durch die Carboxylierung sind die Kautschuke polarer und die Polaritätsunterschiede zwischen den Polymermatrixen und der NFC ist geringer. Dies könnte zu einer besseren Verträglichkeit des Füllstoffs führen.

Eine Grundvoraussetzung, damit das volle Verstärkungspotential eines Füllstoffs ausgeschöpft werden kann, ist, dass dieser homogen in der Polymermatrix dispergiert und distribuiert vorliegt. Das Mischverfahren hat dem zur Folge einen großen Einfluss auf die resultierenden Produkteigenschaften.

Es sollen zwei verschiedene Latex-Mischverfahren miteinander verglichen werden. Zum einen das statische Batchverfahren und zum anderen das patentierte kontinuierliche dynamische Latex-Koagulationsverfahren (eng.: Continuous Dynamic Latex Compounding, CDLC) [18].

Des Weiteren soll eine Funktionalisierung von nanofibrillierter Cellulose (NFC) erfolgen. Die etablierte Silica-Silan-Technologie soll auf die NFC übertragen werden. Als Referenzmaterialien werden Elastomere hergestellt, die mit dem Ruß „N550“ oder dem Silica „VN3“ gefüllt sind.

Zur Untersuchung der resultierenden Materialeigenschaften sind die Rohmischungen sowie die Vulkanisate ausführlich zu charakterisieren. Es sollen grundlegende rheologische und physikalische Eigenschaften untersucht und anhand dieser Ergebnisse weitere Optimierungen vorgenommen werden. Außerdem sollen bei den CR- und IIR-Versuchsreihen weiterführende Messungen durchgeführt werden, um die Auswirkungen des regenerativen und nanofibrillierten Füllstoffs Cellulose auf das Permeationsverhalten zu eruieren.

3 Stand des Wissens

3.1 Polymere, Kautschuke und Elastomere

Als Polymere werden Moleküle bezeichnet, die aus zumeist kovalent miteinander verknüpften Monomeren aufgebaut sind. Monomere sind somit die Grundbausteine eines Polymers. Die Anzahl an Monomeren, die miteinander verknüpft sein müssen, damit ein Polymer vorliegt, ist nicht genau definiert. Verändern sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften durch das Hinzufügen oder Entfernen weiterer Monomere nicht mehr, liegt ein Polymer vor. Eine exakte Anzahl kann nicht angegeben werden. Die Vorstufe zum Polymer wird als Oligomer (agr. oligoi = wenige) bezeichnet. [19] Die Größenordnung an Monomereinheiten, ab der ein Polymer vorliegt schwankt zwischen einigen 100 bis wenigen 1000 Wiederholeinheiten. Ein weiteres Kriterium, welches herangezogen werden kann, um zu beurteilen, ob ein Polymer vorliegt, ist die Molmasse. Überschreitet die Masse der verbundenen Monomereinheiten einen Wert von 10000 g/mol liegt ein Polymer vor. [20]

Außerdem wird zwischen anorganischen und organischen Polymeren unterschieden.

Zu den anorganischen Polymeren zählen beispielsweise polymerer Schwefel, Silikon oder Polyphosphate.

Bei den organischen Polymeren herrscht eine deutlich größere Vielfalt, die in einige Untergruppen unterteilt werden kann. Zu der Klasse der Biopolymere gehören unter anderem Naturkautschuk (Polydien), Cellulose (Polysaccharid), aber auch Enzyme (Polypeptid) oder die Desoxyribonukleinsäure (Polynucleotid). Zudem gibt es synthetische Polymere, wie z.B. Polybutadien, Polystyrol oder Polyvinylchlorid. [20]

Kautschuke

Unter dem Begriff Kautschuk werden alle hochpolymeren Stoffe verstanden, die bei Raumtemperatur überwiegend amorph sind und eine Glasübergangstemperatur unterhalb von 0 °C aufweisen. Außerdem sind Kautschuke fließfähig, viskoelastisch und können vernetzt werden. Durch die Vernetzung werden Kautschuke in Elastomere überführt. [21] Die Herkunft des Wortes „Kautschuk“ geht auf eine indigene Sprache Perus zurück und setzt sich aus den Wörtern „caa“ (Baum) und „ochu“ (Träne) zusammen. Der Ausdruck „caa ochu“ kann sinngemäß mit „Träne des Baumes“ übersetzt werden. [22] [23] In Abbildung 1 ist die Gewinnung von Naturkautschuk dargestellt. Kautschukbäume werden angeritzt und die freigesetzte Latexmilch wird in Schalen aufgefangen. Anschließend wird der Latex getrocknet und zur Weiterverarbeitung vorbereitet.



Abbildung 1: Gewinnung von Naturkautschuk [24].

Der getrocknete Kautschuk setzt sich aus statistisch angeordneten Polymersträngen zusammen, die eine Knäuelstruktur ausbilden. Diese Knäuelstruktur ist der entropisch günstigste Zustand. Zwischen den einzelnen Strängen liegen keine kovalenten Bindungen vor. Das viskoelastische Verhalten wird durch physikalische Wechselwirkungen und die Verschlaufungen hervorgerufen. Dies trifft auch auf synthetische Kautschuke zu. [25]

Elastomere

Wie bereits oben beschrieben, können die verschiedenen Kautschuke durch Vernetzungsreaktionen in Elastomere überführt werden. Bei den Vernetzungsreaktionen werden kovalente Bindungen zwischen den Polymersträngen erzeugt. Dieser Vorgang wird Vulkanisation genannt. Früher wurde nur die Vernetzung von Naturkautschuk mit Schwefel unter Wärmeeinwirkung als Vulkanisation bezeichnet. Inzwischen werden aber auch schwefelfreie Vernetzungsreaktionen unter diesem Begriff verstanden. Die resultierenden Vulkanisate sind formstabil, aber elastisch verformbar. Als Vernetzungschemikalien werden in der Regel Schwefel-Beschleunigersysteme eingesetzt, außerdem können Peroxide, Harze, bifunktionelle Verbindungen, wie Diamine oder Bisphenole oder auch Metalloxide als Vernetzungsagentien fungieren. [26]

Des Weiteren weisen Elastomere eine Glasübergangstemperatur T_g auf, die unterhalb der Einsatztemperatur liegt. Im Bereich oberhalb der Glasübergangstemperatur weisen Elastomere ein gummielastisches Verhalten auf. Wird beispielsweise ein Elastomer durch das Anlegen einer Zugspannung gestreckt, siehe Abbildung 2, richten sich die geknäulten Polymerstränge aus, die Entropie nimmt ab und die gespeicherte Energie im System nimmt zu. Sobald die Krafteinwirkung gestoppt wird, relaxieren die Ketten und nehmen wieder den energiearmen verknäulten Zustand ein. [27] [28] Die Entropieelastizität wird auch bei amorphen und teilkristallinen Thermoplasten mit höheren Molmassen beobachtet. Diese weisen keine kovalenten Bindungen zwischen den Kettensegmenten auf, aber die physikalischen Verhakungen und Verschlaufungen sind stabil genug, um als temporäre Vernetzungspunkte zu fungieren. [29] [30]

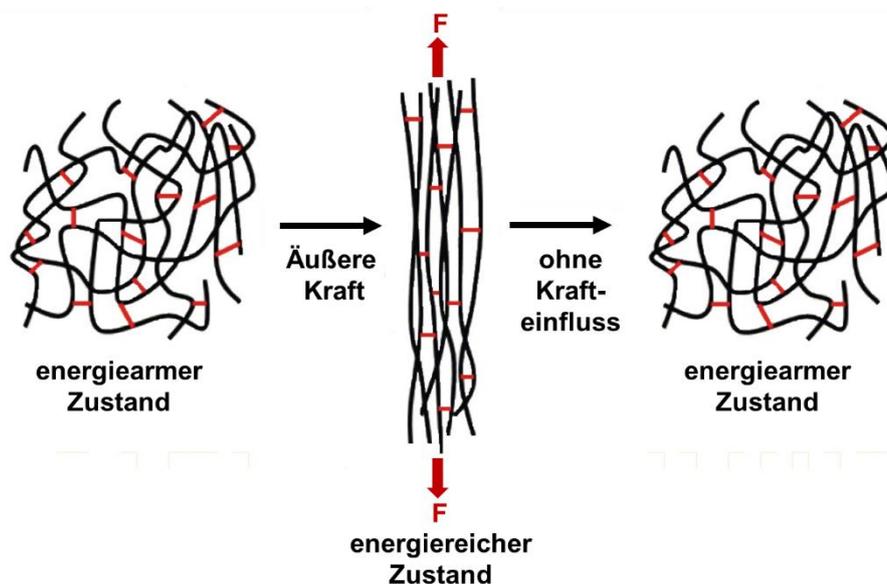


Abbildung 2: Veranschaulichung der Entropieelastizität. [31]

3.1.1 CR

Chloroprenkautschuk (engl. chloroprene rubber, CR), handelsüblich auch nach dem Handelsprodukt Neopren genannt, ist ein Synthetikgummi, das durch Emulsionspolymerisation gewonnen wird.

Bei der Herstellung erfolgt eine radikalische Addition von Chlor an Butadien. Das entstandene 1,4-Dichlorbuten lagert sich zu 1,2-Dichlorbuten um. Durch Abspaltung von Salzsäure entsteht schließlich 2-Chlor-1,3-butadien. Der beschriebene Herstellungsprozess ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.

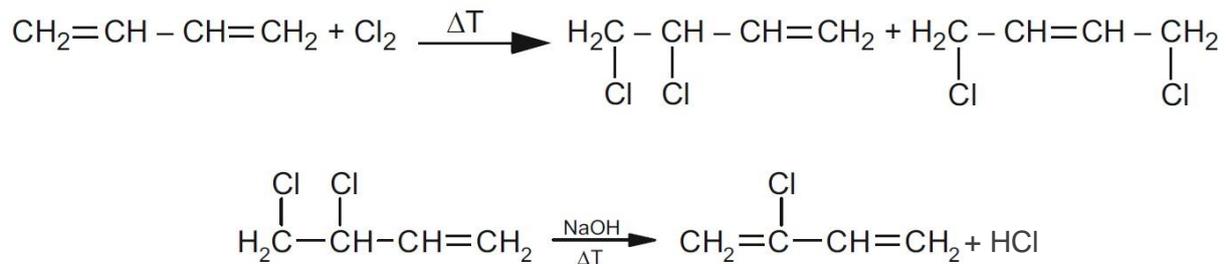


Abbildung 3: Schematische Herstellung von Chloropren [21].

Die radikalische Emulsionspolymerisation erfolgt im wässrigen Medium. Durch die Wahl der Reaktionstemperatur kann die Mikrostruktur des Polychloroprens beeinflusst werden. Zum Emulgieren der wasserunlöslichen Chloropren-Monomere werden beispielsweise Salze der Harnsäure und Natriumsalze eines Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure eingesetzt. Die Emulgatorkonzentration ist so hoch, dass deutlich mehr Micellen vorliegen als Monomertröpfchen. Dies führt dazu, dass die Konzentration der Micellen einige Zehnerpotenzen höher ist als die der Monomertröpfchen. Daraus folgt, dass die Polymerisation fast nur in den Micellen abläuft. Initiiert wird die radikalische Polymerisation durch Kaliumpersulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) oder Redox-Systeme. [21]

Die Polymerisation verläuft in einem wässrigen Medium. Durch den Zerfall des Radikalbildners wird die Reaktion initiiert. Das Radikal reagiert in der wässrigen Phase mit einer Monomereinheit und das Kettenwachstum beginnt. Mit dem Wachstum der Kette steigen die Polaritätsunterschiede zwischen der wässrigen Phase und der Polymerkette an, aufgrund dessen diffundiert das gebildete Oligomer in das Innere einer Micelle und wächst dort weiter. Aus den Monomertröpfchen werden durch Diffusion stetig Monomereinheiten nachgeliefert. Dies und die hohe Konzentration der Micellen führen dazu, dass Polymere mit hohen Molmassen erzeugt werden können. Ein Abbruch der Polymerisationsreaktion durch Rekombination zweier Radikale ist aufgrund der räumlichen Trennung durch die Micellen sehr unwahrscheinlich. Ein Abbruch der Reaktion wird meist durch die Zugabe von Radikalfängern eingeleitet. [32] Die freiwerdende Reaktionswärme kann durch das wässrige Medium gut abgeführt werden. Ein Nachteil der Emulsionspolymerisation ist ein möglicher Rückstand von Tensiden am Reaktionsprodukt sowie das ungünstige Verhältnis von Abwasser zu gewonnenem Polymer. In Abbildung 4 ist die radikalische Emulsionspolymerisation schematisch dargestellt.

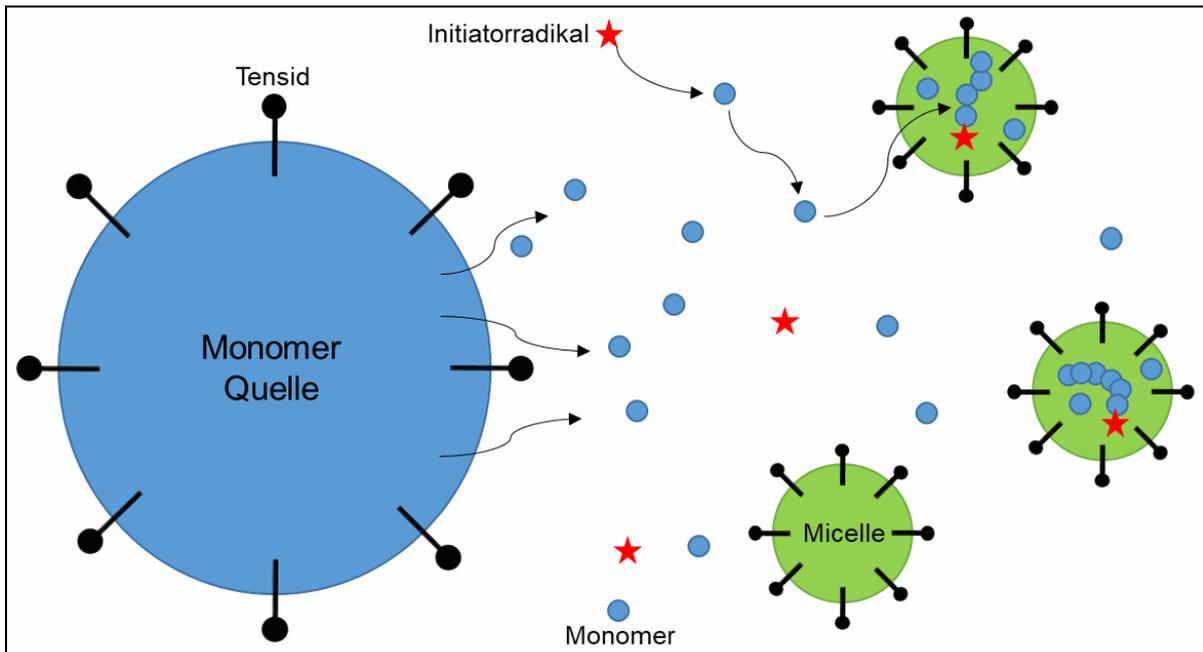


Abbildung 4: Reaktionsschema der radikalischen Emulsionspolymerisation.

Chloropren-Kautschuk neigt zur Kristallisation. Der Grund dafür ist der hohe Anteil des *trans*-1,4-Isomers. Dieses Monomer macht, je nach Reaktionstemperatur, mehr als 90 % der Chloropren-Isomere aus. Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu Kautschuken mit einem geringeren Anteil des *trans*-1,4-Monomers. [33] Neben dem 1,4-Isomer treten unter anderem noch das 1,2- und das 3,4-Isomer auf. [34]

Bei der Polymerisation kann sowohl das *trans*-Isomer als auch das *cis*-Isomer des Polychloroprens entstehen. Das Verhältnis von *trans* zu *cis* liegt etwa bei 9 zu 1. [35] In Abbildung 5 sind die Monomereinheit, drei verschiedene Isomere sowie die *trans*- und die *cis*-Form von Polychloropren dargestellt.

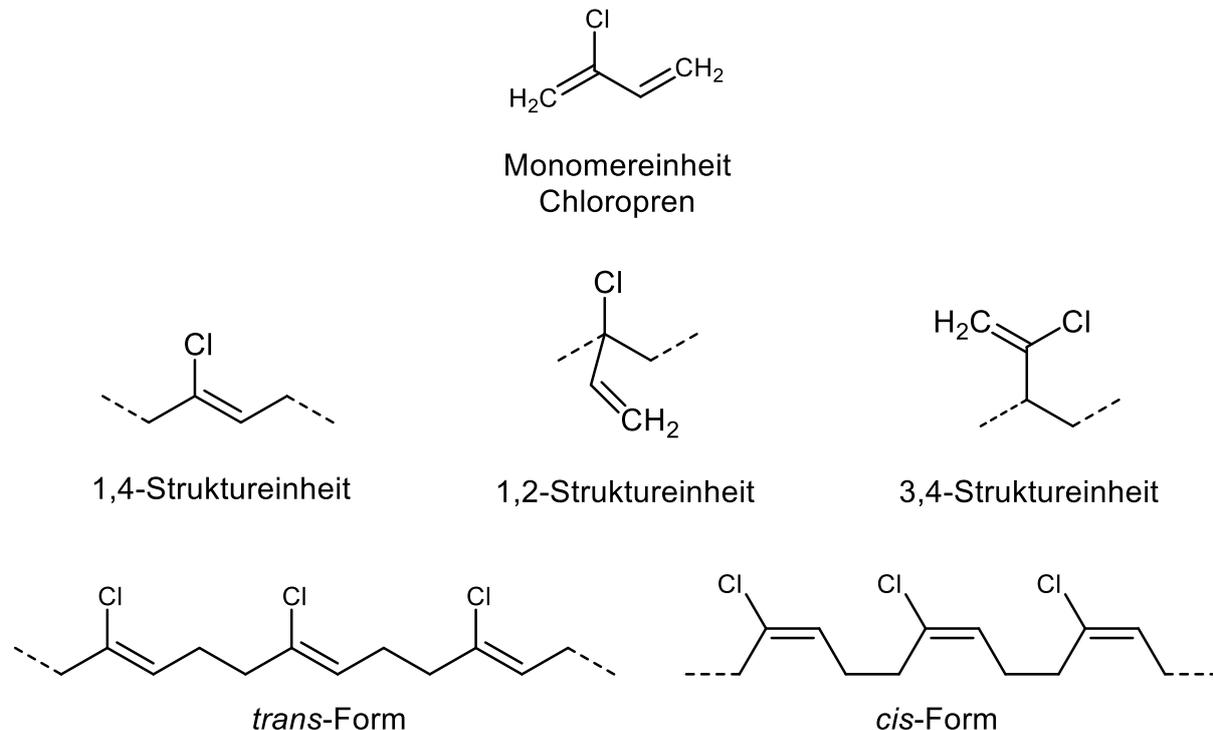


Abbildung 5: Monomereinheit (oben), drei verschiedene Isomere (Mitte) sowie die *trans* und die *cis* Form von Polychloropren (unten).

Eine Besonderheit von CR ist die Art der Vernetzung. Das Chloratom setzt die Reaktivität des C2-Atoms der Doppelbindung herab, sodass die klassische Schwefelvernetzung nicht möglich ist. CR wird hauptsächlich durch eine Kombination der Metalloxide ZnO und MgO vernetzt, wobei MgO als Chlorfänger fungiert. [21] [36] Die Vernetzung des CR-Kautschuks erfolgt praktisch nur über die allylische 1,2-Einheit (das Chloratom ist in Nachbarschaft der Doppelbindung), weil hier das Chloratom deutlich reaktiver ist als das vinylische Chloratom der 1,4 Einheit (das Chloratom ist an der Doppelbindung beteiligt). In Abbildung 6 ist ein Ausschnitt eines mit Zinkoxid vernetzten Chloropren-Kautschuks dargestellt. [31]

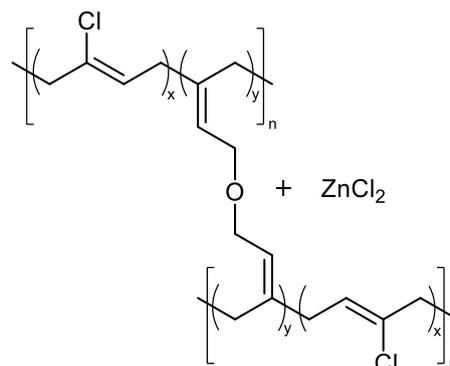


Abbildung 6: Vernetzung von Chloropren-Kautschuk mithilfe von Zinkoxid nach [31].

Chloropren-Kautschuk weist unter anderem eine hohe Witterungs-, Ozon- sowie Hitzebeständigkeit auf. Zudem ist es beständig gegen Säuren, Laugen und höher molekulare Mineralöle. Die gute Flammwidrigkeit ist auf den hohen Chlorgehalt des Kautschuks zurückzuführen. Aus CR werden beispielsweise Taucheranzüge und Kabelummantelungen hergestellt, aber auch Dichtungen und Faltenbälge, die vor allem in der Automobilindustrie zum Einsatz kommen. [21] [31]

3.1.2 IIR

Butylkautschuk, auch als Isobuten-Isopren-Kautschuk (engl. isobutene isoprene rubber, IIR) wird durch kationische Copolymerisation von Isobuten und von bis zu 2,5 mol% Isopren gewonnen und besitzt ein ungesättigtes Grundgerüst [21]. Das Reaktionsschema zur Herstellung von Butylkautschuk ist in Abbildung 7 dargestellt.

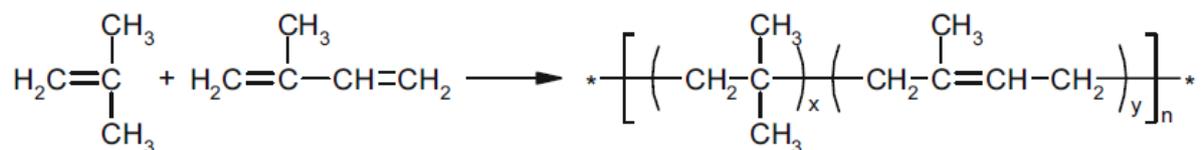


Abbildung 7: Die Monomere Isobuten und Isopren polymerisieren zum Butylkautschuk [21].

Die Copolymerisation von Butylkautschuk wird im industriellen Maßstab mithilfe von AlCl_3 in Chlormethan bei -95° bis -100°C durchgeführt. [37] [38]

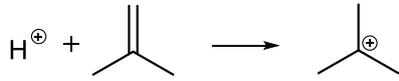
Das Aluminiumchlorid, welches durch einen Protonendonator (z.B. H_2O) aktiviert wird, initiiert die Bildung eines Carbenium-Ions und die Polymerisationsreaktion beginnt. Die tiefen Temperaturen sind nötig, weil unter diesen Bedingungen Rekombinationen mit dem Gegenion, die zum Kettenabbruch führen würden, unwahrscheinlicher sind. [39] [40]

Das Reaktionsschema der kationischen Polymerisation ist Abbildung 8 dargestellt.

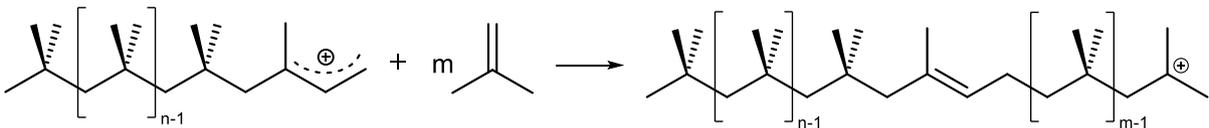
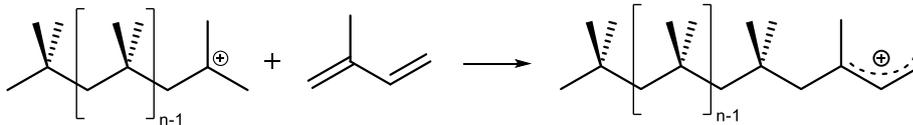
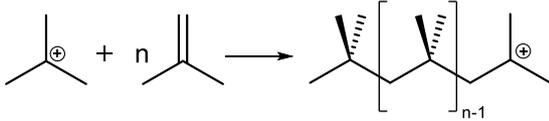
Bildung des Initiators:



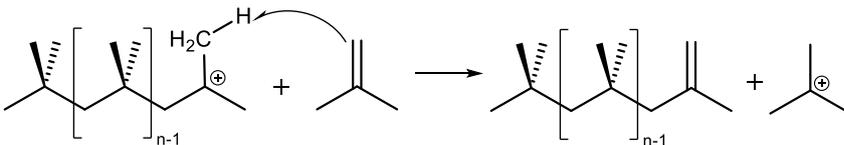
Initiierung:



Fortpflanzung:



Kettenübertragung auf das Monomer:



Kettenabbruch:

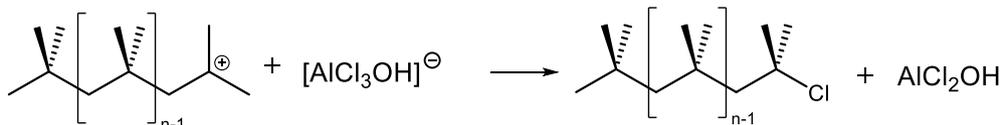


Abbildung 8: Reaktionsschemata der kationischen Copolymerisation von Isobuten-Isopren-Kautschuk (IIR) [41].

Butylkautschuk weist eine gute Witterungs- und Ozonbeständigkeit sowie eine hohe Gasdichtigkeit auf. Der Kautschuk wird als „Innerliner“ in Autoreifen, Imprägniermittel, Auskleidungsmaterial für Tanks, aber auch in Stoßdämpfern oder als Material für Dichtungen eingesetzt. Die hohe Gasdichtigkeit sowie die Dämpfungseigenschaften resultieren aus den Methyl-Seitengruppen, die die Rotation der Ketten stark einschränken. [21] [42]

3.1.3 NBR und XNBR

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, auch Nitril-Butadien-Kautschuk (eng.: nitrile butadiene rubber, NBR) ist ein Copolymer aus Acrylnitril und 1,2-Butadien. Es ist neben EPDM der Synthesekautschuk mit der weitesten Verbreitung im Bereich von Dichtungen und wird vor allem in der Automobil- und Maschinenbauindustrie eingesetzt. Genau wie CR wird NBR durch radikalische Emulsionspolymerisation gewonnen. Die Eigenschaften des Kautschuks können durch den Gehalt des Acrylnitrils maßgeblich gesteuert werden. Der Gewichtsanteil des Acrylnitrils variiert zwischen 17 und 53 Gewichtsprozent (Gew.%). Je höher der

Acrylnitrilanteil, desto polarer ist der resultierende Kautschuk und desto höher liegt die Glasübergangstemperatur T_g und die Mineralölbeständigkeit nimmt zu. Bei einem Acrylnitrilgehalt von etwa 18 Gew.% liegt der T_g bei etwa $-45\text{ }^\circ\text{C}$ und bei einem Anteil von etwa 50 Gew.% liegt der T_g bei etwa $-2\text{ }^\circ\text{C}$. Zudem steigt die Beständigkeit gegenüber Ölen und Kraftstoffen an. [43] [21]

Auch die Herstellung von carboxyliertem NBR (XNBR) ist möglich. XNBR ist ein Terpolymer und setzt sich aus den Monomeren Acrylnitril, Butadien und Acrylsäure zusammen. Der Anteil der Acrylsäure variiert zwischen einem bis sieben Gewichtsprozent. Durch die Einführung einer Carboxylgruppe weist XNBR eine höhere Polarität als NBR auf. Daraus resultiert eine noch höhere Beständigkeit gegenüber unpolaren Lösungsmitteln sowie Ölen und verbesserte Abriebseigenschaften. Materialien aus XNBR weisen in der Regel eine geringere Elastizität als Materialien aus NBR auf. XNBR wird für die Herstellung von speziellen Dichtungen, Antriebsriemen oder auch für Bremsbeläge eingesetzt. [44] [21]

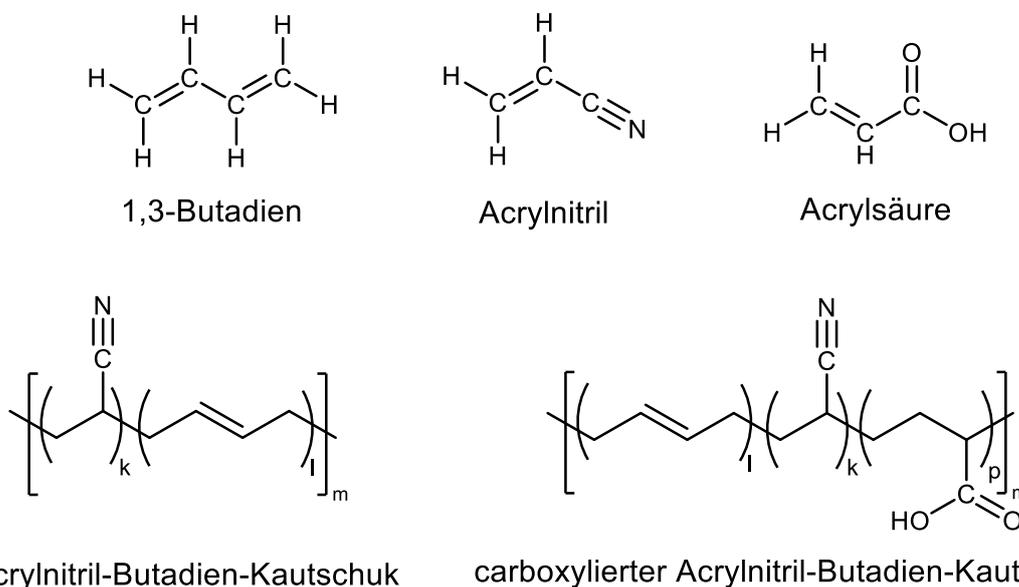


Abbildung 9: Strukturformeln der Monomere von NBR sowie XNBR (oben) und die sich daraus zusammensetzenden Polymer NBR (links unten) und XNBR (rechts unten).

3.1.4 SBR und XSBR

Styrol-Butadien-Kautschuk (eng.: styrene butadiene rubber, SBR) ist ein Copolymer aus Styrol und 1,3-Butadien. Es ist der Synthekautschuk mit dem größten Umsatz weltweit (etwa 5,1 Mt pro Jahr). Die Reifenindustrie ist mit einem Bedarf von über 67 % der Gesamtjahresproduktion von SBR der größte Abnehmer. SBR wird industriell über zwei verschiedenen Verfahren hergestellt. Zum einen über radikalische Emulsionspolymerisation (siehe 3.1.1, Abbildung 4), diese Kautschuke werden als E-SBR bezeichnet und zum anderen über anionische Lösungspolymerisation, diese Kautschuke werden als S-SBR bezeichnet. [45] Bei der Lösungspolymerisation werden meist aliphatische Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel verwendet. Als Initiatoren der Polymerisationsreaktion werden Lithiumverbindungen, wie n-Butyllithium, eingesetzt. Damit die Reaktion wie gewünscht ablaufen kann ist ein hohes Maß an Reinheit erforderlich. Verunreinigungen mit Wasser oder Sauerstoff führen zum einen zu einem deutlich höheren Verbrauch des Starters und zum anderen zu ungewollten Abbruchreaktionen. [46]

Durch die zwei verschiedenen Herstellungsverfahren können SBR-Typen mit unterschiedlichen Eigenschaften produziert werden. Aufgrund der radikalischen Reaktionsführung weisen die E-SBR-Typen eine breitere Molmassenverteilung und eine

höhere Verzweigung als die S-SBR-Typen auf. Bei der Lösungspolymerisation ist eine Steuerung der resultierenden Polymerstruktur durch die Wahl des Lösungsmittels, des Zeitpunkts der Zugabe und der Dosierung der Monomere, der Reaktionstemperatur und des verwendeten Modifiers möglich. [47] [48]

Es ist festzustellen, dass S-SBR immer weiter an Bedeutung gewinnt und E-SBR vor allem im Reifensegment verdrängt. Durch die Möglichkeit aktiv in das Reaktionsgeschehen einzugreifen, können Polymere synthetisiert werden, die gezielt auf das gewünschte Anforderungsprofil abgestimmt sind. S-SBR lässt sich aufgrund seiner engen Molmassenverteilung und der geringeren Kettenverzweigungen zwar schlechter verarbeiten als E-SBR und weist geringere Zug- und Reißfestigkeit auf, aber durch die Möglichkeit den Styrol- und Vinylgehalt einzustellen, können Reifeneigenschaften, wie Rollwiderstand, Abriebwiderstand und Nassrutschverhalten beim S-SBR deutlich besser kontrolliert werden. Zudem ist eine Funktionalisierung des S-SBR deutlich leichter als von E-SBR. [46] [49]

Analog zum NBR ist auch eine Carboxylierung des SBRs (XSBR) durch die Verwendung von Acrylsäure möglich. Das Terpolymer setzt sich aus Styrol, Butadien und Acrylsäure zusammen und wird ebenfalls über Emulsionspolymerisation gewonnen. [50]

SBR ist, wie bereits erwähnt, der umsatzstärkste Synthetikgummi weltweit und wird vor allem für Laufflächen in PKW-Reifen eingesetzt. Außerdem werden Dichtungen und Transportbänder aus SBR gefertigt [51].

Die Monomere Styrol und 1,3-Butadiens sowie die Strukturformeln von SBR und XSBR sind in Abbildung 10 dargestellt.

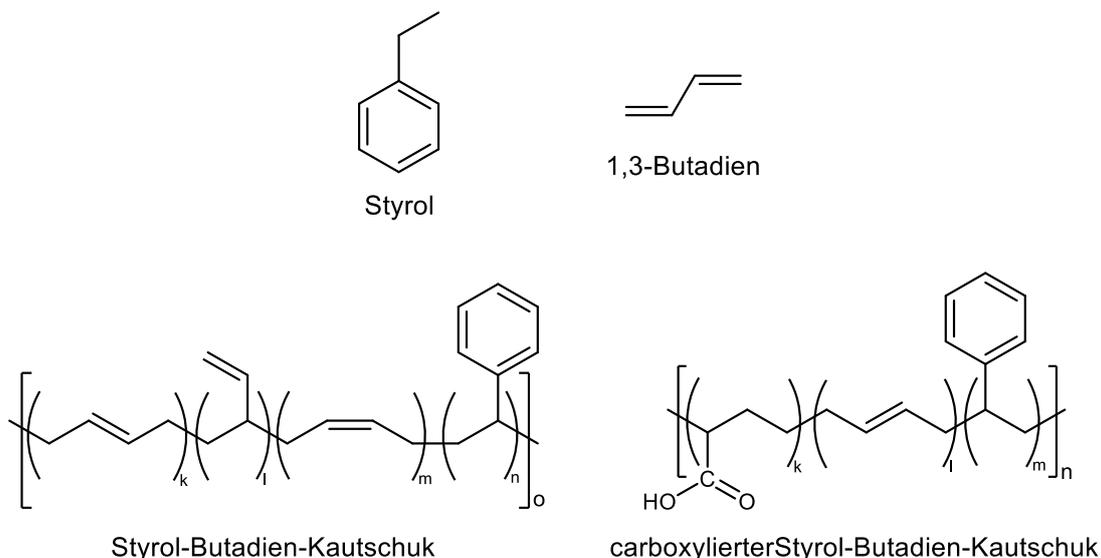


Abbildung 10: Strukturformeln der Monomere Styrol und 1,3-Butadien (oben) und Strukturformeln von SBR (k= 1,4-*trans*-Butadien, l= 1,2-Butadien und m= 1,4-*cis*-Butadien) sowie XSBR (unten rechts).

3.2 Füllstoffe

3.2.1 Verstärkung durch Füllstoffe in einer Polymermatrix

Füllstoffe haben einen großen Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften der fertigen Werkstoffe. In den meisten Fällen haben Füllstoffe einen verstärkenden Einfluss auf die Polymermatrix. Diese Gruppe von Füllstoffen wird den aktiven Füllstoffen zugeordnet.

Der Einsatz aktiver Füllstoffe führt unter anderem zu einem Anstieg der Zugfestigkeit, Reißfestigkeit, Abriebfestigkeit und des Schubmoduls. [52]

Die Kontaktfläche zwischen den Füllstoffpartikeln und der Polymermatrix spielt eine wesentliche Rolle, weil die physikalischen Wechselwirkungen den größten Beitrag zur

Verstärkung liefern. Daraus ergibt sich, dass durch die Größe der Füllstoffpartikel bzw. der Füllstoffaggregate sowie deren Struktur und Gehalt, dass sich ergebende Eigenschaftenprofil der Elastomere eingestellt/modelliert werden kann. Neben den oben aufgeführten Faktoren hat auch die Oberflächenaktivität der Füllstoffe einen großen Einfluss auf die verstärkende Wirkung. Neben den verschiedenen chemischen Gruppen (bspw. Epoxide, Chinone, Lactone, Carboxyl- oder Hydroxylgruppen), die an der Oberfläche von Füllstoffpartikeln auftreten können, spielt auch der atomare Aufbau der Primärpartikel eine entscheidende Rolle. Am Beispiel von Rußpartikeln konnte gezeigt werden, dass eine Zunahme der Kristallinität zu einer deutlichen Reduzierung der verstärkenden Eigenschaften führt. Es wird angenommen, dass durch die höhere Ordnung sehr viel weniger hochenergetischen Bereiche, die vor allem an den äußeren Kanten und Bruchstellen der Füllstoffpartikel auftreten, vorliegen und somit die Wechselwirkungen mit der Polymermatrix abnehmen. [53]

Inaktive Füllstoffe werden eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit zu verbessern, die Kosten zu reduzieren (teure Polymermatrix) oder um Eigenschaften, wie die Gasdurchlässigkeit zu reduzieren. Inaktive Füllstoffe weisen größere Primärpartikel (500-1000 nm) und eine geringere spezifische Oberfläche auf. Die Kontaktfläche zur Polymermatrix ist somit geringer als bei aktiven Füllstoffen. [21] Ein Beispiel für einen aktiven Füllstoff ist der Ruß N220, dieser weist eine BET-Oberfläche von etwa 110 m²/g und einen Primärpartikeldurchmesser von etwa 24 nm auf, wohingegen ein inaktiver Füllstoff, wie der Ruß N990 eine BET-Oberfläche von etwa 9 m²/g und einen Primärpartikeldurchmesser von etwa 360 nm aufweist. [54] [55]

Um das Potential eines Füllstoffs voll auszuschöpfen, muss dieser gut dispergiert und distribuiert werden. Unter Dispersion wird die feine Zerkleinerung der Füllstoffagglomerate zu Aggregaten verstanden, Distribution ist die homogene Verteilung der Bestandteile in der gesamten Matrix. [56]

In Abbildung 11 sind die Unterschiede zwischen einer guten Dispersion und einer guten Distribution schematisch dargestellt. In dem Schaubild unten links ist sowohl die Dispersion als auch die Distribution schlecht. Im Bild darüber ist die Dispersion gut, aber die Distribution schlecht. Das Bild rechts unten zeigt eine gute Distribution, aber eine schlechte Dispersion. Im Bild rechts oben liegt sowohl eine gute Dispersion sowie eine gute Distribution vor. Dieser zuletzt beschriebene Zustand wird durch eine Optimierung des Mischprozesses angestrebt. Durch das Aufbrechen der Füllstoffagglomerate und der feinen Verteilung der nun vorliegenden Aggregate wird die größtmögliche Kontaktfläche zwischen der Matrix und den Partikeln hergestellt.

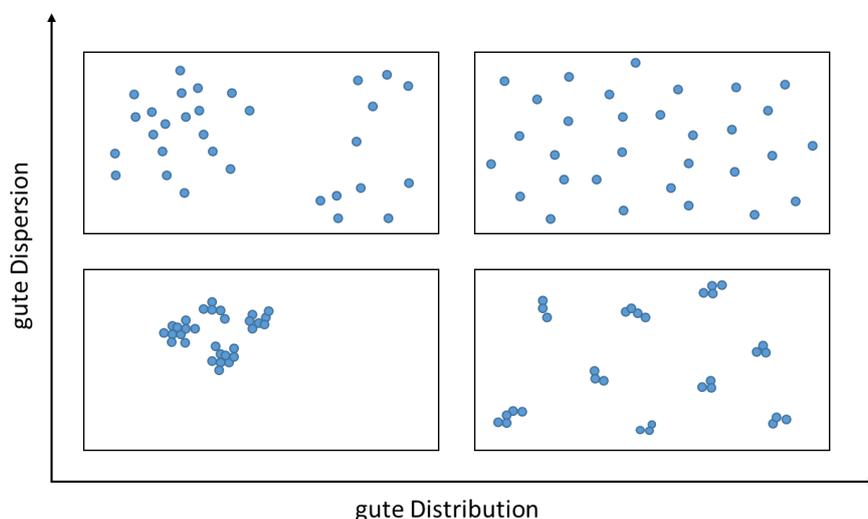


Abbildung 11: Veranschaulichung der Distribution und der Dispersion eines Füllstoffs in einer Matrix.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Dispersion und die Distribution haben die Mischzeit, die Geometrie des Mixers (tangierend oder ineinandergreifend) sowie die weiteren Additive, die einer Mischung (Compound) hinzugefügt werden. Auch die Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff spielen eine wesentliche Rolle. Je stärker diese ausgeprägt sind, desto besser kann ein Füllstoff von der Polymermatrix benetzt werden und umso besser ist die resultierende Mischgüte. [56]

Zur Charakterisierung der Mischgüte des unvulkanisierten Compounds wird der Speichermodul untersucht.

Der Speichermodul setzt sich aus vier verschiedenen Beiträgen zusammen und ist wesentlich vom Füllstoffgehalt abhängig. Das Elastomernetzwerk G'_R liefert den grundlegenden Beitrag. Die Füllstoffpartikel liefern drei weitere Beiträge.

Durch das Vorhandensein von Fremdpartikeln in der Matrix wird die Hydrodynamik verändert, dies führt zu einem Anstieg des Speichermoduls. Hinzu kommen Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Füllstoffpartikeln. Den größten Beitrag liefern Füllstoffpartikel, sobald die Perkolationschwelle erreicht wird. Ab dieser Konzentration liegt ein Füllstoffnetzwerk vor, welches die Polymermatrix durchdringt. [57] [21]

In Abbildung 12 sind die verschiedenen Beiträge, die zu einem Anstieg des Speichermoduls führen, schematisch dargestellt. Anhand von Messungen des Speichermoduls an einer IIR-NFC-Konzentrationsreihe wird der Einfluss der Füllstoffkonzentration verdeutlicht. Bei sehr geringen Konzentrationen ($\leq 2,5$ Vol.%) sind keine Veränderungen festzustellen. Mit steigender Füllstoffkonzentration geht auch ein Anstieg des Speichermoduls einher. Zwischen 15 und 20 Vol.% ist schließlich ein sprunghafter Anstieg festzustellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Bereich die Perkolationschwelle liegt und ein Füllstoffnetzwerk ausgebildet wird. Allgemein wird die Abnahme des Moduls eines gefüllten Systems mit zunehmender Deformationsamplitude als Payne-Effekt bezeichnet [57] [58].

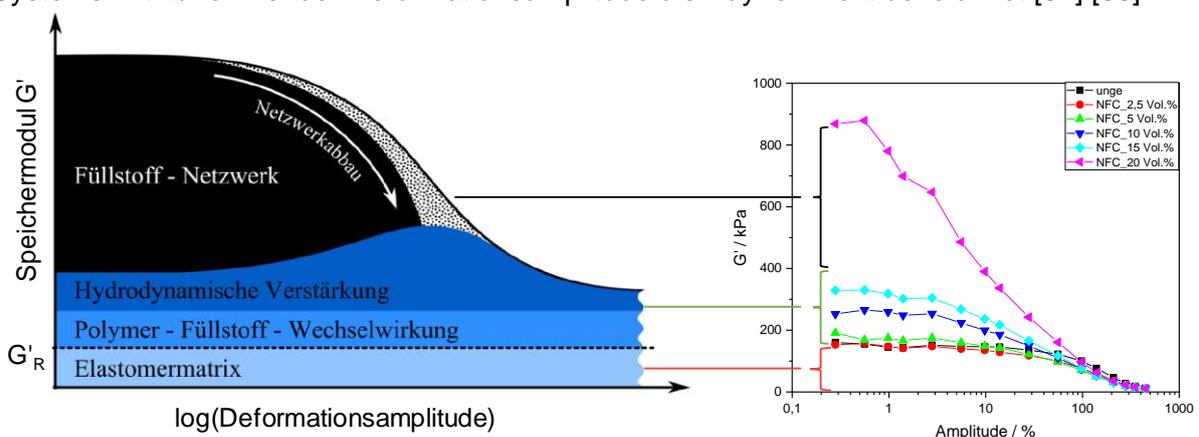


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Zusammensetzung des Speichermoduls in Abhängigkeit der Deformation (links) [58] sowie eine reale RPA-Messreihe einer IIR-NFC-Konzentrationsreihe.

Die Füllstoffpartikelgeometrie hat neben der Füllstoffkonzentration einen großen Einfluss auf das Erreichen der Perkolationschwelle. Je höher das Aspektverhältnis eines Füllstoffs ist, desto weniger von diesem ist nötig, damit sich ein Füllstoffnetzwerk ausbilden kann. [59]

Unter dem Aspektverhältnis eines Füllstoffs wird das Verhältnis von Länge zu Breite eines Partikels verstanden. [60] Beispielsweise weist ein Füllstoffpartikel mit einer Länge von 100 nm und einer Breite von 10 nm ein Aspektverhältnis von 10 auf. Füllstoffe mit einem hohen Aspektverhältnis ermöglichen es, dass signifikante Änderungen in den Produkteigenschaften bei deutlich geringeren Füllstoffvolumenanteilen erreicht werden können als bei etablierten

Füllstoffen (Ruß oder Silica). [61] Ausschlaggebend hierfür ist das Erreichen der Perkolationschwelle. Ab diesem Punkt liegt, wie oben beschreiben, neben dem durchgehenden Polymernetzwerk auch ein durchgehendes Füllstoffnetzwerk vor. Dieser Vorgang wird in der Perkolationsstheorie beschrieben. Diese beschäftigt sich mit der Besetzung der Gitterpunkte eines unendlich ausgedehnten Gitters und geht auf Flory und Stockmayer zurück, die damit die Gelbildung bei der Polymerisation erklärt haben. [62] [63]

Ein Beispiel, für die Anwendung der Perkolationsstheorie, ist der Übergang eines isolierenden Polymernetzwerks zu einem leitenden Netzwerk, durch die kontinuierliche Erhöhung der Konzentration eines leitfähigen Füllstoffs. [64] Die Polymermatrix stellt das Gitter dar, welches von den Füllstoffpartikeln besetzt wird. Sind nur wenige Gitterpunkte besetzt kann es nicht zur Ausbildung von Clustern kommen und es liegt ein Isolator vor. Mit steigender Füllstoffkonzentration kommt es zur Ausbildung von Clustern, die sich miteinander verbindenden und sich schließlich durch das gesamte Polymernetzwerk ziehen. Die Perkolationschwelle ist somit erreicht. Das System wird zum Leiter, da durch das Cluster-Netzwerk ein Ladungstransport möglich ist. [65] In Abbildung 13 sind verschiedenen Stadien der Cluster-Bildung in einem 2D-Gitter dargestellt. In einem solchen Gitter ist die Perkolationschwelle erreicht, wenn 50 % der maximal möglichen Bindungen vorliegen. [66]

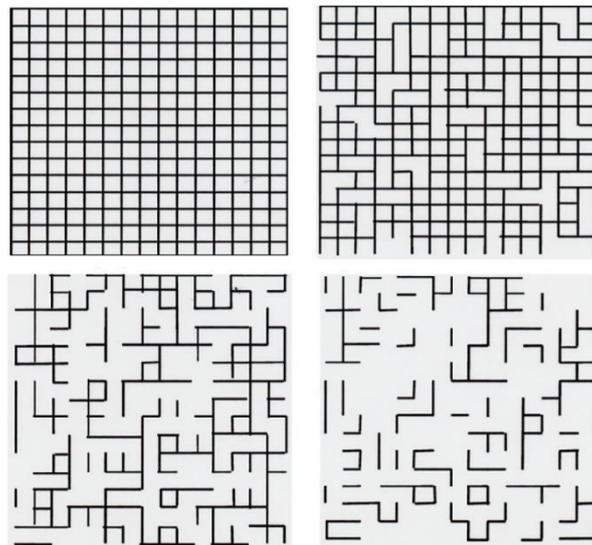


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Perkolation in einem 2D-Gitter. In grau ist die isolierende Polymermatrix und in schwarz das sich ausbildende Cluster-Netzwerk dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit intakte Verbindungen anzutreffen, beträgt oben links 100 %, oben rechts ca. 83 %, unten links 50 % (Perkolationschwelle, kritische Konzentration), unten rechts ca. 16 %. [67]

Die Menge an Füllstoff, die für das Erreichen der Perkolationschwelle (in einem ideal durchmischten System) nötig ist, ist maßgeblich von der Größe und Füllstoffgeometrie sowie der daraus resultierenden spezifischen Oberfläche abhängig. Beispielsweise wird etwa ein Zehntel des Füllstoffgehalts von Carbon Nanotubes (CNTs) im Vergleich zu herkömmlichem Ruß benötigt, um die Perkolationschwelle zu erreichen. [68]

In Abbildung 14 ist der Einfluss des Radius eines sphärischen Partikels bei konstanter Füllstoffkonzentration in einem konstant gehaltenen Volumen veranschaulicht. Die Anzahl der Partikel nimmt mit abnehmendem Radius zu. Der Abstand zwischen den einzelnen Partikeln nimmt ab und die Gesamtoberfläche steigt an. Je kleiner die Partikel bei äußeren, konstant gehaltenen Bedingungen sind, desto größer sind die resultierenden Grenzflächen und die

damit einhergehenden Wechselwirkungen zwischen dem Füllstoff und der umliegenden Matrix. [69]

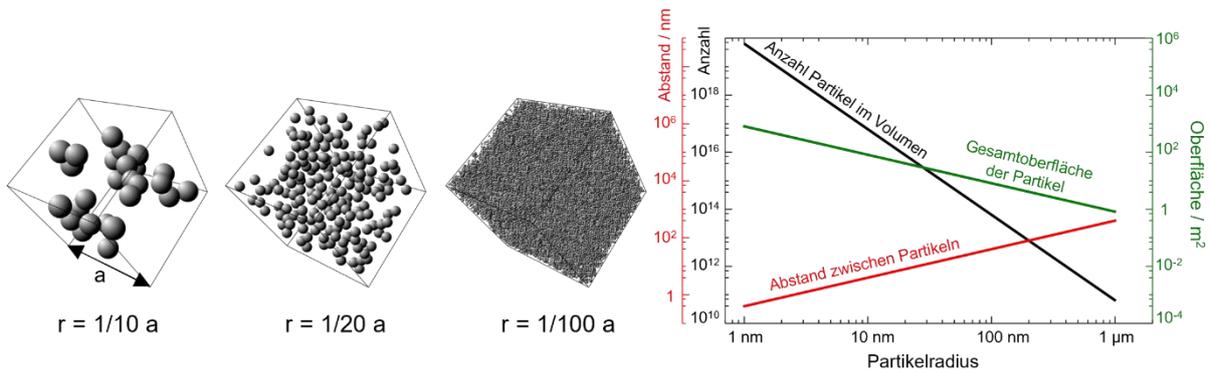


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Einflusses des Partikelradius von sphärischen Füllstoffen auf die Partikeloberfläche, den mittleren Abstand und die Anzahl in einem konstanten Volumen und gleichbleibender Füllstoffkonzentration. [69]

3.2.2 Ruß

Ruß kann als das meistgenutzte Nanomaterial der Welt angesehen werden. In der Regel wird es aufgrund seiner verstärkenden Wirkung in Gummiprodukte eingearbeitet, aber auch als Farbpigment oder als UV-Schutzmittel wird es in verschiedenen Applikationen eingesetzt. [70] Es gibt verschiedene Klassifikationen von Rußen. Ruße die nach der American Society for Testing and Materials (ASTM) klassifiziert werden, werden nach einem bestimmten Schema benannt. Die Bezeichnung setzt sich aus einem Buchstaben, N oder S, einer darauffolgenden Ziffer zwischen 1 bis 9 und einer darauffolgenden zweistelligen Ziffer zusammen (Bsp.: N550). Die Buchstaben geben an, ob die Vulkanisation normal (N) oder langsam (S, slow) verläuft. Die erste Zahl korreliert mit der Größe der Primärpartikel bzw. mit der spezifischen Oberfläche des Rußes, je kleiner die Zahl, desto kleiner die Primärpartikel und desto größer die spezifische Oberfläche. Die darauffolgenden zwei Ziffern geben an, ob ein hochstrukturierter oder ein niedrigstrukturierter Ruß vorliegt. Je höher die Zahl, desto höher ist in der Regel die Struktur des Rußes. In Tabelle 1 sind die durchschnittlichen Größen der Primärpartikel und die dazugehörigen spezifischen Oberflächen aufgeführt, die sich aus der ersten Ziffer der Nomenklatur ergeben. [55]

Tabelle 1: Klassifikation von Carbon Black [55].

| Klassifikation Nxyz / x | ASTM D1765-86 Durchschnittswert (elementar) Partikelgröße / nm | ASTM D1765-96 N ₂ Durchschnittswert der spez. Oberfläche / m ² g ⁻¹ |
|----------------------------|--|--|
| 0 | 1-10 | >150 |
| 1 | 11-19 | 121-150 |
| 2 | 20-25 | 100-120 |
| 3 | 26-30 | 70-99 |
| 4 | 31-39 | 50-69 |
| 5 | 40-48 | 40-49 |
| 6 | 49-60 | 33-39 |
| 7 | 61-100 | 21-32 |
| 8 | 101-200 | 11-20 |
| 9 | 201-500 | 0-10 |

Typischerweise werden die ASTM-Ruße mit einer hohen spezifischen Oberfläche in Laufflächen von Reifen eingesetzt. Die N1-Rußreihe wird überwiegend in Hochleistungsreifen

(Rennreifen oder Flugzeugreifen) eingesetzt und die N2- sowie N3-Reihen finden in LKW- sowie PKW-Reifen in der Lauffläche Anwendung. In den Seitenwänden sowie in der Karkasse all dieser verschiedenen Reifen werden die weniger aktiven Ruße, wie beispielsweise N550, eingesetzt. [70] Bei einer Reifenlauffläche ist es besonders wichtig eine hohe Verstärkung zu erzielen, um die Langlebigkeit zu gewährleisten, während bei den Seitenwänden und der Karkasse die Energiedissipation eine wichtige Rolle spielt, damit es nicht zu einer vorzeitigen Materialermüdung kommt. [71]

Der Rohstoff, aus dem über 95 % aller Ruße hergestellt werden, ist die schwere Fraktion von Erdöl. Eine Alternative zu diesem Rohstoff stellt Öl dar, welches durch die Pyrolyse von Altreifen gewonnen wird. Durch das Recyclen der Altreifen kann eine Kreislaufwirtschaft etabliert werden, die mit einer deutlichen Einsparung von Treibhausgasen einhergeht. Die Optimierung dieser Rückgewinnungsprozesse ist Bestandteil der aktuellen Forschung, wobei es inzwischen möglich ist konventionelle Ruße aus oben beschriebenen Pyrolyseölen zu gewinnen. Die Bestandteile, die sich nicht zersetzen und sich aus den verschiedenen Rußen und den mineralischen Bestandteilen (ZnO, SiO₂) einer Reifenmischung zusammensetzen, können ebenfalls wieder als Füllstoffe eingesetzt werden, allerdings ist die verstärkende Wirkung dieser noch nicht mit der, der konventionellen Füllstoffe gleichzusetzen. [72] [73] [74]

3.2.3 Silica

Synthetische Silica werden als verstärkende Füllstoffe, vor allem in Reifenmischungen in Verbindung mit Organosilanen eingesetzt.

Silica werden anhand des Herstellungsprozesses in zwei Kategorien unterteilt. Es wird zwischen gefällten Silica (eng.: precipitated silica) und pyrogenen Silica (eng.: fumed silica) unterschieden. [75]

Pyrogene Silica werden über das Flammverfahren gewonnen. Siliciumtetrachlorid wird in der Gasphase in einem Sauerstoff-Wasserstoff-Gemisch bei hohen Temperaturen (~1800°C) hydrolysiert. Das Produkt ist amorph, nicht porös und weist eine hohe Reinheit auf [76] [77] [78]. Pyrogene Silica werden beispielsweise als Verdickungsmittel für Flüssigkeiten wie Farben, Harze, Tinten oder Klebstoffe eingesetzt und verleihen diesen Strukturviskosität und Thixotropie. [79]

In der Reifenindustrie wird überwiegend gefälltes Silica als Füllstoff eingesetzt. Die Herstellung der gefällten Silica erfolgt, indem eine Natriumsilikatlösung („Wasserglas“) angesäuert wird. Die Fällungsreaktion erfolgt in einem Rührkesselreaktor. Über die Reaktionsbedingungen können die resultierenden Produkteigenschaften, wie z.B. Struktur, Partikeloberfläche oder Größenverteilung eingestellt werden. Der ideale pH-Bereich der Wasserglas-Lösung liegt zwischen 8 und 8,5. Nachdem das Silica ausgefällt wurde, wird es gewaschen, filtriert, getrocknet und anschließend gemahlen und granuliert. Durch das Waschen und Filtrieren wird der Salzgehalt auf etwa 1-2 % reduziert. Der Trocknungsschritt ist sehr energieintensiv, da das ausgefällte Produkt große Mengen an Wasser enthält, die entfernt werden müssen. Dies geschieht beispielsweise mithilfe eines Sprühtrockners. Während des Trocknungsprozesses agglomerieren die Silicaaggregate. [80]

Im Gegensatz zu Ruß weisen Silica eine hydrophile Oberfläche auf, die durch Silanol- (-Si-OH) und Siloxangruppen (Si-O-Si) hervorgerufen werden. [81] Die Silanolgruppen können in drei Gruppen unterteilt werden. Es wird zwischen isolierten, vincialen und geminalen Silanolgruppen unterschieden. [82] [83] [84] Isolierte Silanolgruppen weisen einen Abstand von $\geq 0,33$ nm zur nächsten Gruppe auf und können deshalb keine Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Silanolgruppen ausbilden. [85] Die Reaktivität der

verschiedenen Silanolgruppen unterscheidet sich. Isolierte Silanolgruppen weisen die geringste Reaktivität auf, danach folgen die vicinalen Gruppen und die höchste Reaktivität weisen die geminalen Silanolgruppen auf. [86]

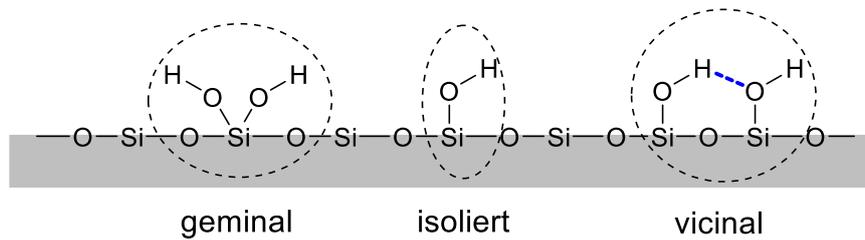


Abbildung 15: Unterschiedliche Silanolgruppen an der Oberfläche von Silica, nach [87].

Damit die verstärkende Wirkung der Silica voll ausgeschöpft werden kann müssen die Polaritätsunterschiede zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff deutlich herabgesetzt werden. Dies wird durch die Silanisierung der Silicaoberfläche realisiert.

3.2.3.1 Silanisierung

Die Silanisierung ist eine etablierte Methode in der Reifenindustrie zur Oberflächenmodifizierung von Silica unter der Zuhilfenahme von Organosilanen. Silica weisen an der Oberfläche Silanolgruppen auf und sind dadurch hydrophil. Durch die kovalente Anbindung des Silans an die Silicaoberfläche wird diese hydrophobiert. Dies führt zu einer deutlichen Verbesserung der Dispersion des Füllstoffs in der Polymermatrix. Außerdem können durch die Verwendung von bifunktionellen Silanen kovalente Bindungen zwischen dem Füllstoff und dem Polymer ausgebildet werden. Dadurch wird neben dem Rollwiderstand auch das Nassrutschverhalten, im Vergleich zu rußgefüllten Reifen, verbessert.

Die Silica-Silan-Systeme haben zu einem Durchbruch in der Reifentechnologie geführt und die bis dahin eingesetzten Rußsysteme im Bereich der PKW-Reifen in Europa fast vollständig abgelöst. [88]

Ein Organosilan weist sowohl eine anorganische als auch eine organische reaktive Komponente auf und fungiert so als Haftvermittler. [89] Es wird zwischen mono- und bifunktionellen Organosilanen unterschieden.

Bei den monofunktionellen Silanen wird eine kovalente Bindung zwischen der anorganischen Funktionalität und zumeist einer Hydroxidgruppe des Füllstoffs, unter Abspaltung einer Abgangsgruppe (z.B. eines Ethanolats), ausgebildet. Die organische Funktionalität interagiert mit der organischen Polymermatrix über physikalische Wechselwirkungen. Dies bewirkt eine Herabsetzung der Polaritätsunterschiede und führt zu einer besseren Verträglichkeit der Komponenten. [21]

Bei den bifunktionellen Silanen liegen zumeist schwefelhaltige Alkoxysilane vor. Diese ermöglichen es, neben der kovalenten Bindung zum Füllstoff, auch kovalente Bindungen zum Polymer aufzubauen. Dies geschieht über Schwefelbrücken. [89]

In Abbildung 16 sind das monofunktionale Silan n-Octyltriethoxysilan (links) und das bifunktionale Silan Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (TESPT) (rechts) dargestellt. Diese gehören zu den typisch eingesetzten Silanen.

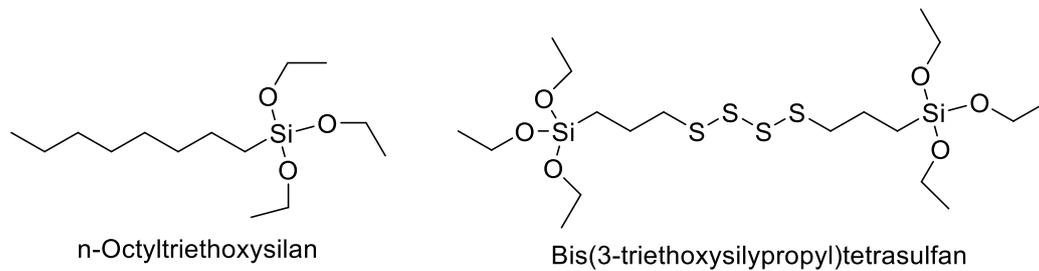


Abbildung 16: Monfunktionales Silan n-Octyltriethoxysilan (links) und bifunktionales Silan Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan (rechts).

In dieser Arbeit wurde das in situ Verfahren zur Silanisierung der Füllstoffe angewendet. Dadurch ist kein weiterer Verarbeitungsschritt notwendig. Die Reaktion läuft während des Mischprozesses ab. [21] Damit die Reaktion ablaufen kann sind katalytische Mengen von Wasser notwendig. Das Wasser ermöglicht die Hydrolyse des Silans.

Die Silanisierung mit einem Silan wird in zwei Reaktionsschritte unterteilt. Im Ersten kommt es zur Hydrolyse des Silans und zur Kopplung an die Silicaoberfläche. Im zweiten Reaktionsschritt findet eine Kondensation zwischen benachbarten angebonden Silanmolekülen statt, dabei werden weitere Alkoholgruppen abgespalten. Für diesen Reaktionsschritt ist die Anwesenheit von Wasser notwendig. Während bei der Primärreaktion ein Anstieg des Wassergehalts keine Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, kann bei der Sekundärreaktion ein deutlicher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer höheren Wasserkonzentration festgestellt werden. [88]

Die frei werdenden Alkohole verdampfen während des Mischprozesses und müssen abgesaugt werden, damit die Reaktion nicht zum Erliegen kommt. [90]

Die Primär- und Sekundärreaktion der Silanisierung sind am Beispiel von Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan schematisch in Abbildung 17 dargestellt.

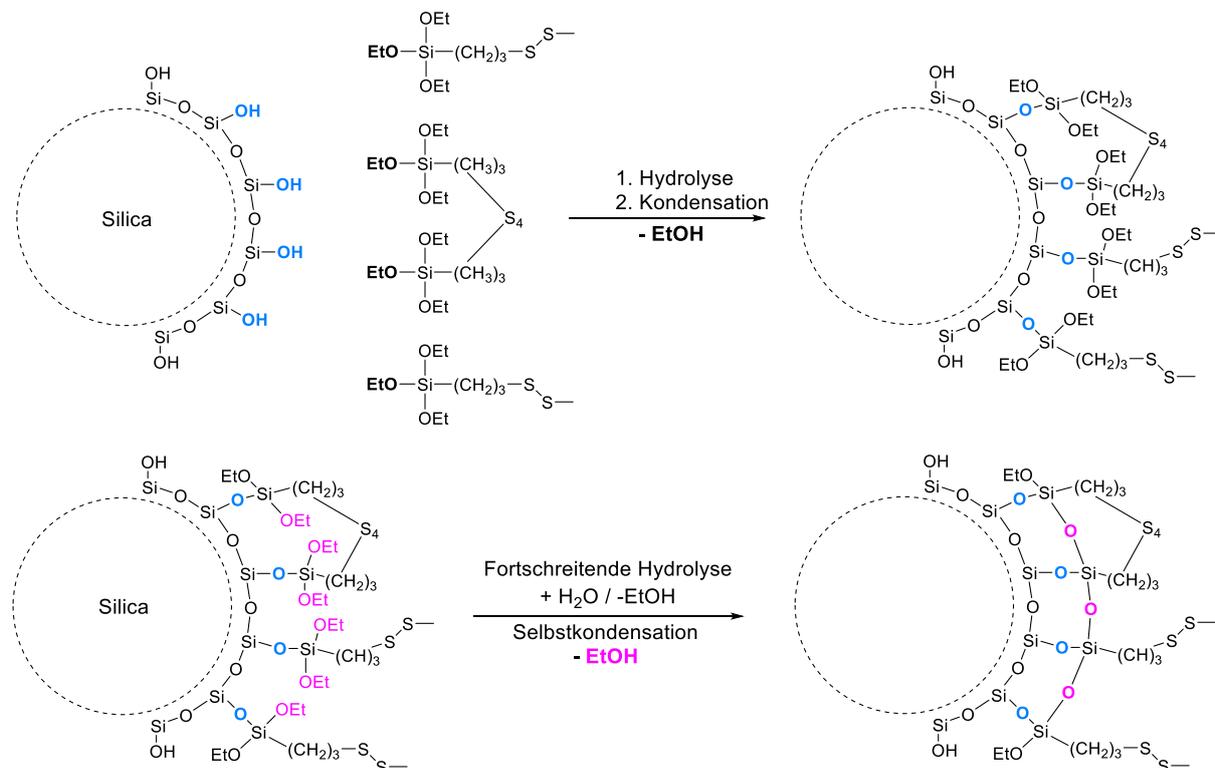


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Primärreaktion (oben) und der Sekundärreaktion (unten) einer Silanisierung mit dem Silan Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, nach [91] [88].

In dieser Arbeit wurde ein schwefelfreies Silan bei den CR-Mischungen und ein schwefelhaltiges bei den IIR-Mischungen eingesetzt.

3.2.4 Cellulose

Cellulose ist das am häufigsten vorkommende biopolymer auf der Erde und somit nahezu unbegrenzt verfügbar [92]. Cellulose wird der Stoffklasse der Kohlenhydrate und dort der Untergruppe der Polysaccharide zugeordnet.

Der Grundbaustein, die Monomereinheit, ist β -D-Glucose. Ein Glucose-Molekül besteht aus sechs Kohlenstoff-, zwölf Wasserstoff- und sechs Sauerstoffatomen. Die strukturelle Aufklärung dieser Verbindung gelang E. Fischer 1891 [93]. Die Aufklärung des molekularen strukturellen Aufbaus von Cellulose wurde von H. Staudinger 1920 erbracht [94].

Die Glucosemoleküle sind durch eine β -1-4-glycosidische Bindung miteinander verknüpft [95]. Das Kohlenstoffatom C-1 eines Moleküls ist über eine Sauerstoffbrücke mit dem Kohlenstoffatom C-4 eines weiteren Glucose-Moleküls verbunden. Diese Art der Bindung führt dazu, dass die aufeinanderfolgenden Moleküle jeweils um 180° gegeneinander verdreht sind. Durch die kovalente Bindungsknüpfung zwischen der äquatorialen OH-Gruppe am C-4 und dem C-1 Atom kommt es außerdem zur Bildung eines intermolekularen Acetals (zwei Alkoxy- oder zwei Aryloxygruppen am selben C-Atom). Die sich wiederholende Einheit wird Anhydroglucose (AGU) genannt. Zwei Glucosemoleküle, die auf die oben beschriebene Weise miteinander verknüpfte sind werden als Cellobiose bezeichnet [96]. Die Anzahl der sich wiederholenden Einheiten (DP, degree of polymerization) ist von der jeweiligen Rohstoffquelle abhängig und variiert ca. zwischen 300 bis 10000 Einheiten. [92]

In Abbildung 18 oben sind die beiden Anomere α - und β -D-Glucose in der Sesselkonformation dargestellt. Diese Formen werden auch als Pyranosen bezeichnet. Die Konfigurationen unterscheiden sich anhand der Stellung der Hydroxidgruppe am C-1 Atom. Bei der α -Form ist die Hydroxidgruppe axial und bei der β -Form äquatorial angeordnet. Der Sechsring besteht aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom. [97] Das Kohlenstoffatom, welches eine Bindung zum Ringsauerstoff und einer Hydroxidgruppe aufweist, wird als anomeres C-Atom bezeichnet und trägt bei der Nummerierung der Kohlenstoffatome die eins [98]. In der Mitte der Abbildung 18 ist Cellobiose gezeigt, darunter folgt ein Ausschnitt einer Cellulose-Polymerkette, die ab einer Anzahl von etwa 30 AGUs die Eigenschaften von Cellulose aufweist [92].

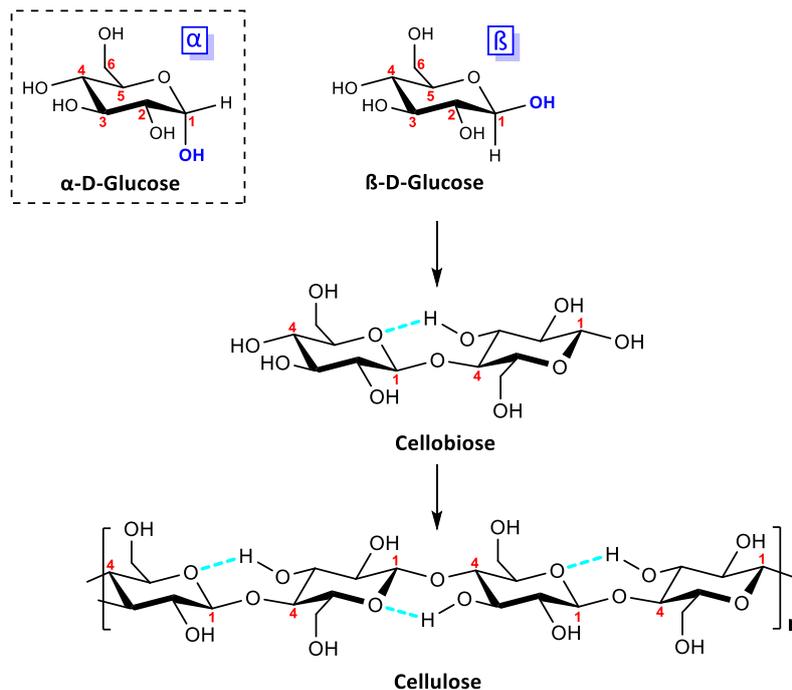


Abbildung 18: Sesselkonformation von β -D-Glucose (oben); Cellobiose, die aus zwei β -1-4-glycosidisch verknüpften Glucosemolekülen besteht (mitte) und darunter ein Ausschnitt einer Cellulose-Polymerkette. Die gestrichelten Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar.

Neben den Hydroxidgruppen enthalten technische Cellulosen Carbonyl- und Carboxylgruppen, die während der Herstellungs- und Reinigungsprozesse entstehen [92] [99]. Cellulose, sowie alle anderen biologischen Materialien, weist einen hierarchischen Aufbau auf. Dies bedeutet, dass über viele Ebenen (nanoskopisch bis makroskopisch) Struktur-Eigenschaftsbeziehungen existieren und sich direkt beeinflussen. Kleinste Änderungen an den Grundbausteinen wirken sich somit auf die Eigenschaften des Gesamtgebildes aus. [100] Einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur haben die Wasserstoffbrückenbindungen, die sich innerhalb einer Polymerkette sowie zwischen unterschiedlichen benachbarten Ketten ausbilden können. Dies führt zu einer Assoziierung zu übergeordneten Strukturen. Die Elementarfibrillen, die aus den sich wiederholenden AGUs bestehen, weisen dadurch sowohl amorphe als auch kristalline Abschnitte auf. Diese Elementarfibrillen lagern sich wiederum zu Mikrofibrillen (bestehend aus etwa 60-70 Elementarfibrillen) und diese zu Makrofibrillen zusammen. [101]

Der hierarchische Aufbau von Cellulose ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

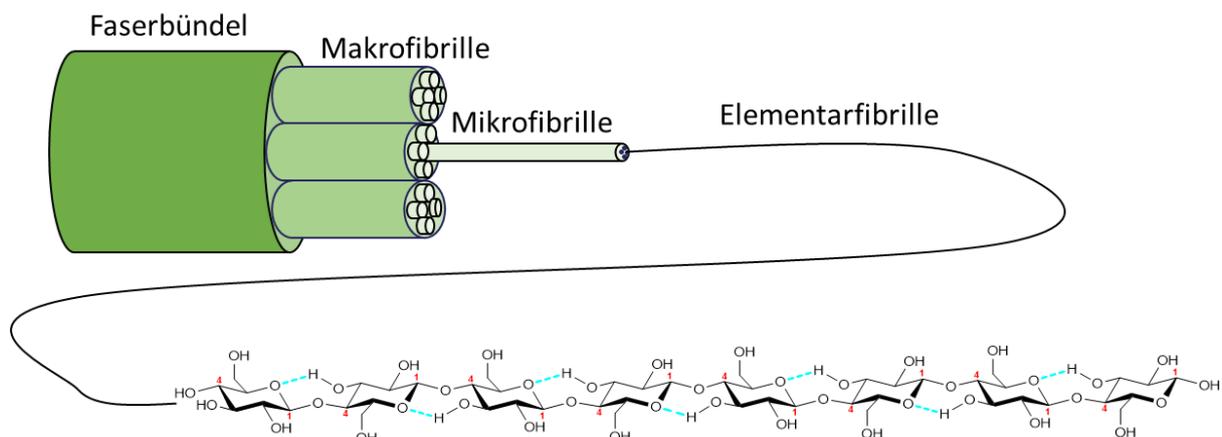


Abbildung 19: Schematische Darstellung des hierarchischen Aufbaus von Cellulose.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um Celluloseeinheiten zu isolieren. Zunächst erfolgt die Produktion von Zellstoff durch den Kraft-Aufschluss, auch Sulfatverfahren genannt.

Bei diesem Prozess werden Holzschnitzel mehrere Stunden in Natronlauge gekocht, um das bei hohen pH-Werten lösliche Lignin zu entfernen, dadurch können intakte Cellulose-Faserbündel erhalten werden. [102]

Durch saure Hydrolyse des Zellstoffs wird nanokristalline Cellulose (NCC) gewonnen. Diese weist keine amorphen Abschnitte auf und ist aufgrund dessen weniger flexibel als nanofibrillierte Cellulose (NFC), die durch Delaminierung des Zellstoffs durch mechanischen Druck erzeugt wird und neben kristallinen auch amorphe Bereiche aufweist. [103]

Das kostengünstigste Verfahren der Delaminierung der wässrigen Cellulose-Suspension ist das „Hochdruckhomogenisator Verfahren“. Die hohen mechanischen Scherkräfte, schnelle Druckänderungen, turbulente Strömungen und die Reibungskräfte der Partikel untereinander, führen zu einem Abbau der Faserbündel zu einzelnen Fasern. Während des Prozesses kommt es zu einem Temperaturanstieg, deshalb ist der Einsatz eines Wärmetauschers nötig. Die erhaltenen Fibrillen weisen eine breite Verteilung bezüglich Länge und Dicke auf. Dieser und einige andere Prozesse („Microfluidisation“, „Grinding“, „High-intensity ultra-sonication“ (HIUS), oder „Cyro-crushing“) sind jedoch nicht für den industriellen Maßstab geeignet. [104] Industriell wird das „Refining-Verfahren“ angewendet. Auch bei diesem Verfahren werden hohe Scherkräfte erzeugt. Diese lassen sich in diesem Prozess gut regulieren und ermöglichen so eine Steuerung des Fibrillierung. Es gibt unterschiedliche „Refiner“-Geometrien. Im Allgemeinen besteht ein „Refiner“ aus zwei Metallplatten. Eine Platte stellt den Stator und die andere den Rotor dar. Die Rotor-Platte wird gedreht, während die Stator-Platte fixiert ist. Die Platten weisen eine spezielle Geometrie auf, die die Länge und Dicke der Fasern beeinflussen. Der schematische Ablauf des „Refiner“-Verfahrens ist in Abbildung 20 dargestellt. [104] [105]

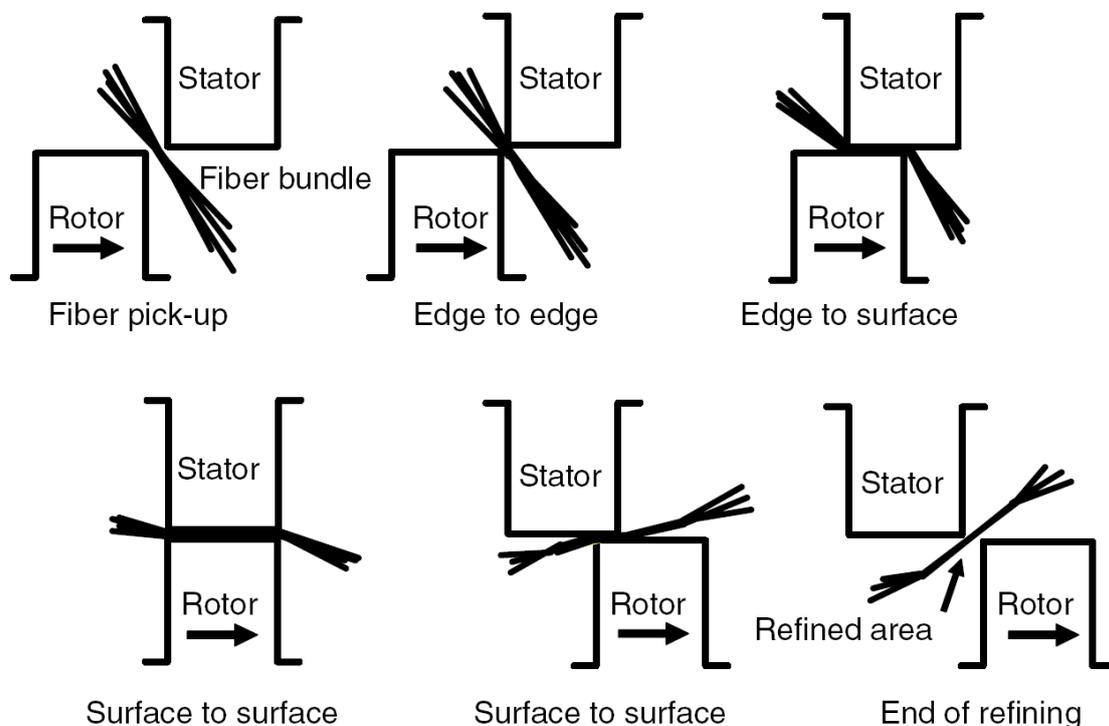


Abbildung 20: Schematische Darstellung des „Refiner“-Verfahrens [105].

3.2.4.1 Silanisierung von Cellulose

Cellulose weist, genau wie Silica, Hydroxidgruppen an der Oberfläche auf. Um die Polaritätsunterschiede zwischen der polaren Cellulose und der unpolaren Polymermatrix herabzusetzen, soll die Silica-Silan-Technologie auf Cellulose übertragen werden.

In vorangegangenen Studien am DIK konnte gezeigt werden, dass die Hydroxidgruppen der Cellulose für eine Silanisierung zugänglich sind. [106]

In dieser Forschungsarbeit wird die Effektivität der Silanisierung an unbehandelter und TEMPO-oxidierter Cellulose untersucht.

Die Hydroxidgruppen der Cellulose weisen eine unterschiedliche Reaktivität auf. Die primären Gruppen an der C6-Position sind reaktiver als die an C2- oder C3-Position. Somit wird die Silanisierung vornehmlich an der C6-Position ablaufen. [107]

Beim Einsatz eines schwefelhaltigen Silans kann neben der Anbindung des Silans an die Cellulose auch eine Schwefelbindung zum Polymer geknüpft werden. Die Hydrophobierung und Anbindung an die Polymermatrix sind schematisch in Abbildung 21 dargestellt.

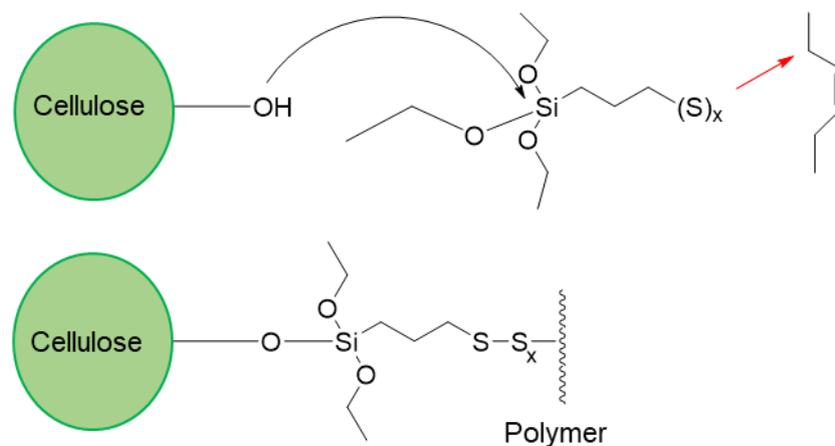


Abbildung 21: Hydrophobierung der Cellulose und Anbindung an eine Polymermatrix mithilfe eines schwefelhaltigen Silans.

Durch die Hydrophobierung wird die Kompatibilität mit der Polymermatrix erhöht und eine Agglomeration der NFC deutlich erschwert. Dies ermöglicht eine bessere Dispersion sowie Distribution der Fibrillen in der Matrix. So kann das volle Verstärkungspotential der Cellulose ausgeschöpft werden. Die verstärkende Wirkung der Cellulose wird durch den Einsatz eines bifunktionellen Silans noch einmal verbessert, weil zwischen dem Füllstoff und dem Polymer kovalente Bindungen aufgebaut werden. [108]

In vorangegangenen Studien konnte bereits gezeigt werden, dass eine teilweise Substituierung von Silica durch nanofibrillierte Cellulose zu Produkten mit höheren Zugfestigkeiten geführt hat. [109]

3.2.4.2 TEMPO-Oxidation von Cellulose

Eine Möglichkeit, um funktionelle Gruppen in Cellulose einzuführen, ist die Oxidation. Unter Verwendung des Oxidationsmittels 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) ist eine selektive Oxidation der Hydroxidgruppe an C6-Position möglich. [110] Ein nummeriertes β -D-Glucosemolekül in Sesselkonformation ist in Abbildung 22 dargestellt.

Um eine selektive Oxidation der C6-Position zu gewährleisten, sollte ein Puffersystem (z.B. Natriumcitrat-Puffer, pH \approx 5) eingesetzt werden. Dies ermöglicht es, dass die Reaktionsbedingungen konstant im leicht sauren Milieu verbleiben. Bei einem zu hohen pH-Wert können auch die Hydroxidgruppen an C2- und C3-Position oxidiert werden. Eine

Oxidation an diesen Stellen geht mit einer Spaltung der Ringstruktur einher und führt zu einer Abnahme der Stabilität der Cellulosefibrillen. [111] [112]

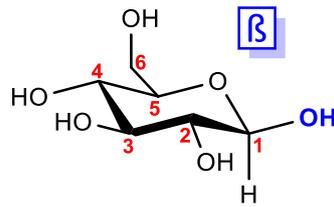


Abbildung 22: Sesselkonformation von β -D-Glucose.

Durch die TEMPO-Oxidation wird die Hydroxidgruppe an C6-Position in eine Aldehydgruppe überführt. Die entstandene Aldehydgruppe reagiert schließlich zur Carboxylgruppe weiter. Dieser Reaktionsschritt kann beispielsweise durch Natronlauge (NaOH), Natriumchlorit (NaClO_2) oder durch eine Autoxidation mit Luftsauerstoff eingeleitet werden. [112] Die drei Reaktionsvarianten sind schematisch in Abbildung 23 dargestellt.

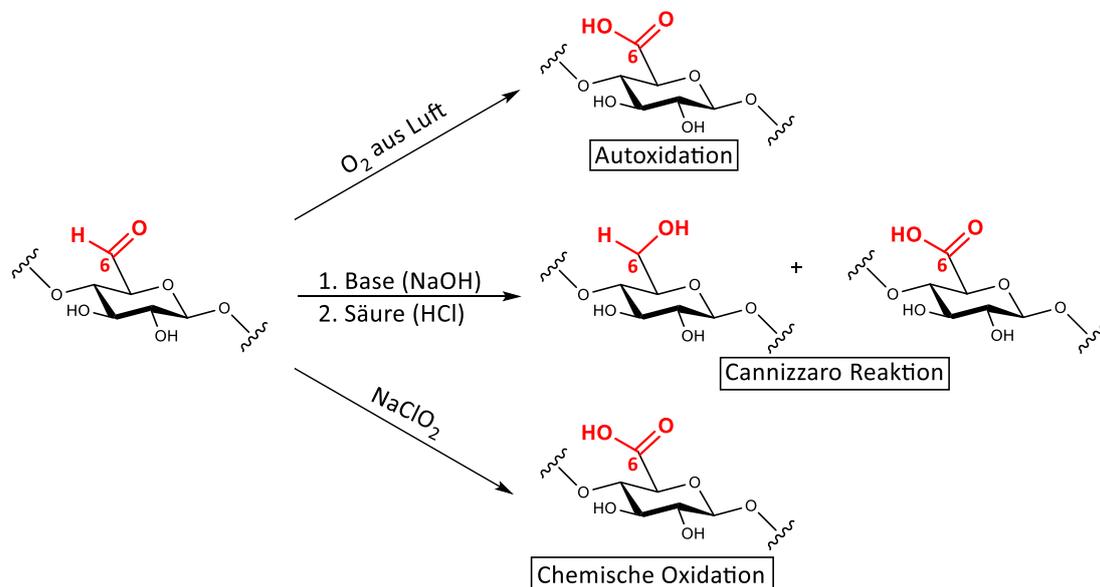


Abbildung 23: Reaktionsvarianten mit denen die Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe überführt werden kann, nach [112].

In dieser Arbeit wurde eine enzymatisch katalysierte TEMPO-Oxidation mithilfe von Laccase durchgeführt. Laccasen kommen vor allem in verschiedenen Pilzen vor und zählen zu den Multikupferoxidasen. Die Gattung der Weißfäulepilze, zu denen unter anderem die Gattung der *Trametes Versicolor* zählen, produzieren im hohen Maße Laccase [113] [114]. Diese Enzyme katalysieren in den verschiedenen Organismen beispielsweise die Oxidation von phenolischen Substanzen. Sie werden hauptsächlich in sogenannten Laccase-Mediator-Systemen eingesetzt und regenerieren hier den Mediator [115]. In dem vorliegenden Fall wird das Oxidationsmittel TEMPO regeneriert.

In Abbildung 24 ist der von Jiang et.al. [111] postulierte Oxidationsmechanismus von Cellulose durch ein TEMPO-Laccase-System dargestellt.

Zu Beginn wird das TEMPO durch eine Oxidationsreaktion mit der Laccase aktiviert und liegt dann in der Form eines positiv geladenen Oxoammoniumions (TEMPO^+) vor (1). Das Oxoammoniumion oxidiert die Hydroxidgruppe an C6-Position der Cellulose zu einer Aldehydgruppe und wird dabei in ein Hydroxylamin (TEMPOH) überführt (2). Das TEMPOH

kann sowohl durch eine Komproportionierung (auch Synproportionierung genannt) mit TEMPO⁺ (3), als auch durch Laccase (4) zurück in TEMPO überführt werden und der Reaktionszyklus kann vom Neuen beginnen.

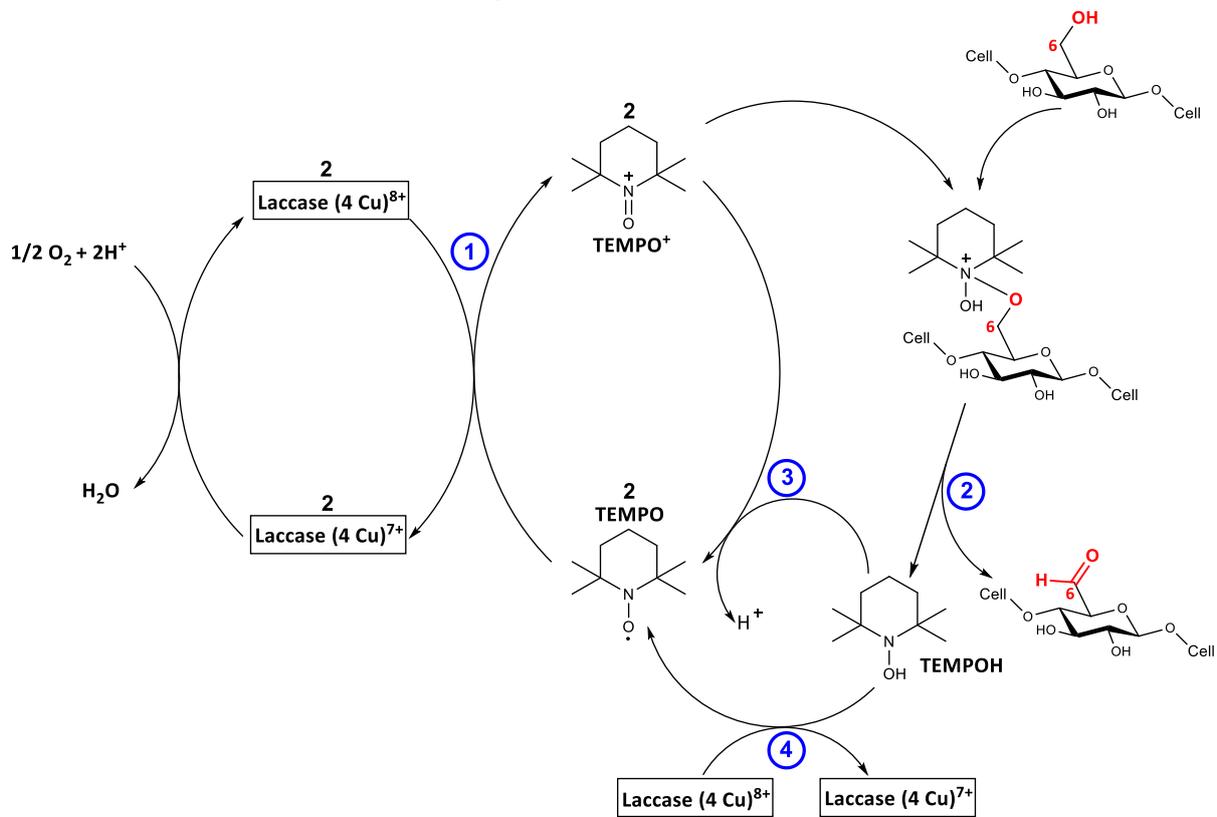


Abbildung 24: Postulierter Reaktionsmechanismus von Cellulose mit TEMPO nach Jiang et.al. [111].

3.3 Permeation

Eine wichtige Eigenschaft für Dichtungen, Laborhandschuhe, Schutzanzüge oder z.B. Membranen ist das Permeationsverhalten. In diesen Anwendungsbereichen werden vor allem synthetische Kautschuke wie IIR, CR, NBR oder EPDM eingesetzt, weil diese Kautschuktypen, im Gegensatz zu Naturkautschuk (NR), gute Resistenzen gegenüber UV-Strahlung oder Ozon aufweisen. [116]

IIR weist auf Grund des geringen ungesättigten Anteils (Anteil des Isoprens liegt bei etwa 2 %) exzellente Gas-Barriereigenschaften auf. Dies resultiert aus der geringen Beweglichkeit der langen gesättigten Isobutylen-Kettenabschnitte. [117]

Der Permeationsprozess unterteilt sich in vier verschiedene Abschnitte. Zu Beginn findet die Adsorption statt, darauf die Absorption, danach erfolgt Diffusion durch die Matrix und abgeschlossen wird der Vorgang durch die Desorption. Die Triebkraft ist ein Gradient, der zwischen den beiden Seiten des Werkstoffs vorherrscht. Dies kann z.B. ein Druck- oder Konzentrationsunterschied sein. [118] [119] Der Vorgang kann mithilfe der folgenden Gleichung beschrieben werden:

$$P = L \cdot D$$

Wobei P der Permeationskoeffizient, L die Löslichkeit und D der Diffusionskoeffizient ist. [120] Bei der Betrachtung eines Stickstoff-Konzentrationsgradienten an einer Membran können die einzelnen Vorgänge wie folgt beschrieben werden. Bei der Adsorption lagern sich Stickstoffmoleküle auf der Seite der Membran an, auf der die Konzentration hoch ist. Anschließend werden die Moleküle in das Innere der Membran aufgenommen (Absorption) und diffundieren durch die Matrix. Auf der anderen Seite durchdringen die Stickstoffmoleküle

die Membran wieder und verteilen sich in der Umgebung, bis sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Konzentrationsräumen eingestellt hat. [119]

Der Permeationsprozess mit den jeweiligen Teilschritten ist in Abbildung 25 schematisch dargestellt.

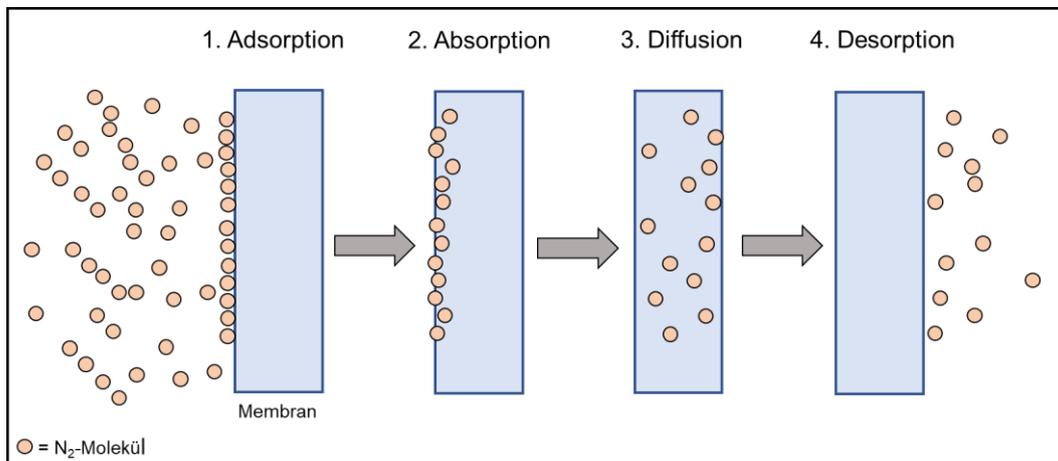


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Permeationsprozesses.

Durch die Einarbeitung von Füllstoffen kann die Diffusion durch die Membran deutlich verlangsamt werden. Der Füllstoff verlängert den Diffusionsweg, den die Moleküle innerhalb des Werkstoffs durchlaufen müssen, um zur konzentrationsarmen Seite zu gelangen. Der Grad der Gewundenheit des Transportwegs wird mit der Tortuosität τ beschrieben und ist wie folgt definiert:

$$\tau = \frac{\text{Distanz, die das Moleküle durch einen Stoff zurücklegen muss}}{\text{Minimale Distanz, die das Molekül durch einen Stoff zurücklegen muss}}$$

Unter Berücksichtigung der Füllstoffgeometrie und des Volumens des Füllstoffs, ergibt sich unter idealen Bedingungen folgender Ausdruck für die Tortuosität:

$$\tau = 1 + \left(\frac{L}{2W}\right)\phi_F$$

Wobei L die Länge des Füllstoffs, W die Dicke des Füllstoffs sowie ϕ_F der Volumenanteil des Füllstoffs ist. [121]

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Füllstoffgeometrie einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Permeabilität eines gefüllten Elastomers hat. Je höhere das Aspektverhältnis eines Füllstoffs, desto größer wird die Tortuosität und desto länger benötigt ein Stoff, um durch eine gefüllte Matrix zu diffundieren. [122] Die Auswirkungen auf den Diffusionsweg innerhalb einer gefüllten Matrix ist in Abbildung 26 beispielhaft für einen Füllstoff mit geringem und mit hohem Aspektverhältnis schematisch dargestellt.

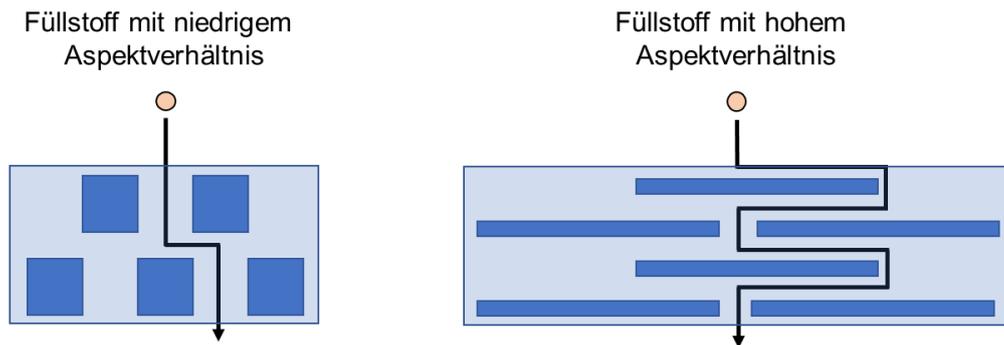


Abbildung 26: Diffusionsweg eines Gas-Moleküls durch ein Polymer, welches mit einem Füllstoff mit einem niedrigen Aspektverhältnis (links) und einem hohen Aspektverhältnis (rechts) gefüllt ist.

Der Einfluss der Füllstoffgeometrie auf die Barriereigenschaften wurde bereits in einigen Studien untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass ein hohes Aspektverhältnis der Füllstoffpartikel zu einer deutlichen Reduktion der Permeabilität führt. [123]

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Einarbeitung von TEMPO-oxidierter nanofibrillierter Cellulose zu einer deutlichen Abnahme der Sauerstoffpermeabilität führen kann. Die erhaltenen Nanofibrillen wiesen ein Aspektverhältnis von über 100 auf und führten neben der deutlichen Reduktion der Sauerstoffdurchlässigkeit auch zu einer Verstärkung der Materialien, in Bezug auf die Zugfestigkeit. [124]

4 Prüfmethoden und Materialien

4.1 Optische Analysemethoden

4.1.1 Auflichtmikroskop

Die grundlegende morphologische Charakterisierung der verschiedenen Cellulose-Produkte erfolgt mithilfe mikroskopischer Analysemethoden.

Es wurde das Auflichtmikroskop VHX-600 der Firma Keyence verwendet. Vergrößerungen um Faktor 100 bis 1000 sind hiermit möglich.

Zur Präparation der Proben wurden diese auf einen Objektträger gegeben und getrocknet. Dies erfolgte, abhängig von der Beschaffenheit der Cellulose, nach einer Verdünnung mit Ethanol oder unverdünnt.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskop

REM- Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Zeiss, Typ EVO MA 10, bei einer Beschleunigungsspannung von 6 kV aufgenommen.

Die Präparation der Proben erfolgte durch einen mehrstufigen Lösungsmittelaustausch. Es wurden ca. 30 g NFC-Suspension mit 150 mL Ethanol versetzt und auf dem Magnetrührer bzw. dem Laborschüttler dispergiert. Im Anschluss wurde die Lösung 5 min bei 10000 rpm zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Dieser Vorgang wurde 4-fach wiederholt. Danach wurden 100 mL Aceton hinzugegeben, dispergiert, zentrifugiert und der Überstand abgenommen. Auch dieser Schritt erfolgte 4-fach. Zuletzt wurden als Lösungsmittel 100 mL Hexan verwendet und wieder wurde 4-fach dispergiert und zentrifugiert. Nach dem Abdekantieren des letzten Lösungsmittelüberstandes wurde die Cellulose (NFC) über Nacht bei Raumtemperatur gelagert und anschließend bei 40°C im Vakuum getrocknet.

4.1.3 Transmissionselektronenmikroskop

Es wurden hochauflösende Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) angefertigt.

Es wurde das TEM Libra 120 der Firma Zeiss verwendet. Elektronenquelle des LIBRA 120 ist ein LaB₆-Kristall, die angelegte Beschleunigungsspannung liegt bei 120 kV.

Für die Präparation der Proben wurde die wässrige NFC-Suspension auf ein Formvar-Beschichtetes Kupfergrid getropft. Überschüssiges Wasser wurde mit einem Filterpapier entfernt und die restliche Feuchtigkeit an der Luft getrocknet.

4.2 BET

Die spezifische Oberfläche der verschiedenen Cellulose-Produkte wurde mithilfe der BET-Methode bestimmt. Die Bezeichnung der Methode ist ein Akronym aus den Nachnamen der Entwickler Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett und Edward Teller, dieser Analysemethode [125]. Die Messungen wurden an der Apparatur der Firma Microtrac (BELSORP-max) durchgeführt. Als Prüfmedium wurde Stickstoff verwendet. Die Oberflächenbestimmung wurde gemäß ASTM D6556 (Nitrogen Surface Area, NSA) durchgeführt. Die Cellulose-Proben wurden analog den REM-Messungen präpariert.

4.3 Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurde zur Bestimmung der thermischen Beständigkeit an den getrockneten Cellulosen und an ausgefällten, getrockneten Latexmischungen durchgeführt.

Hierbei wurden etwa 5 bis 15 mg des getrockneten Feststoffs in Aluminiumoxid-Tiegel eingewogen und auf 850°C erhitzt. Die Heizrate betrug 10°C·min⁻¹, bei 500°C erfolgte ein Wechsel von einer inerten Stickstoffatmosphäre auf eine oxidative Luftatmosphäre. Die Messungen wurden an dem Gerät TG 209 F1 Libra der Firma Netzsch durchgeführt.

4.4 Herstellung des Sekundärlatex

Da IIR-Latex käuflich nicht zu erwerben ist, wurde aus dem IIR-Kautschuk IIR 268S (ExxonMobil) ein Sekundärlatex hergestellt. Industriell wird IIR-Kautschuk im Allgemeinen kationisch in Lösung polymerisiert.

Für die Sekundärlatexherstellung ist als erster Schritt das Lösen des Kautschuks in einem geeigneten Lösungsmittel notwendig. Hierzu wurden einige Lösungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 2: Übersicht über die Löslichkeit von IIR in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

| Lösungsmittel | Löslichkeit | Problematik |
|------------------------|-----------------------------------|---|
| Xylol (Isomergemisch) | flüssig, klar, niedrig viskos | hoher Siedepunkt von 137-140°C, gesundheitlich bedenklich |
| Toluol | flüssig, klar, etwas höher viskos | hoher Siedepunkt von 111°C, gesundheitlich bedenklich |
| Dichlormethan | zwei Phasen | keine Lösung entstanden |
| Methyl-tert-butylether | flüssig, leicht trüb | geeignet |
| Tetrahydrofuran | flüssig, höher viskos, trüb | zu geringe Löslichkeit |
| n-Heptan | trüb, gelartig | zu geringe Löslichkeit |
| Petrolether | flüssig, trüb | zu geringe Löslichkeit |
| Cyclohexan | trüb, höherviskos | zu geringe Löslichkeit |

Anhand der Lösungsversuche konnte festgestellt werden, dass sich Methyl-tert-butylether (MTBE) am besten zur Herstellung des Sekundärlatex eignet.

Der IIR-Kautschuk wurde in kleine Stücke geschnitten und in MTBE gelöst. Dieser Vorgang dauerte 24 h. Anschließend wurde zu der Lösung Myristinsäure gegeben und eine weitere Stunde gerührt. Darauf folgte die Zugabe von verdünnter Ammoniaklösung. Danach wurde die Lösung weitere 24 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mittels eines Homogenisierers bei etwa 9000 rpm durchmischt.

Der Sekundärlatex wurde schließlich durch die Entfernung des Ethers erhalten. Hierzu wurde die homogenisierte Reaktionslösung in Aliquote aufgeteilt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der hergestellte Sekundärlatex wies einen Feststoffgehalt von etwa 7-10 % auf. Der Ablauf der Sekundärlatexherstellung ist in Abbildung 27 schematische dargestellt.

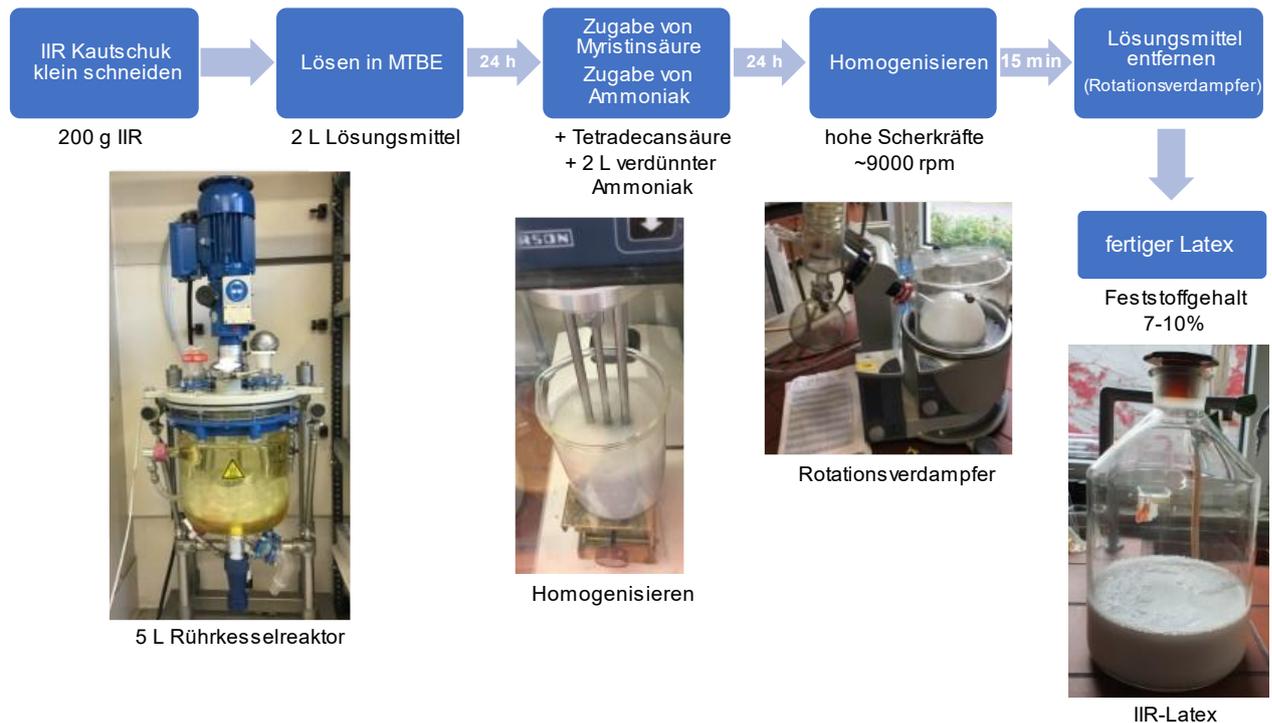


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Sekundärlatexherstellung.

4.5 Trocknung der koagulierten Kautschukmischungen

Die koagulierten Kautschukmischungen wurden, wenn nicht anders angegeben, vor der Weiterverarbeitung, im Innenmischer, in einem Trockenschrank bei 60°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dieser Schritt ist notwendig, weil die Koagulate, aufgrund des Herstellungsverfahrens, noch größere Mengen Wasser enthalten.

Bei den sehr permeationsdichten IIR-Mischungen reichte diese Art der Trocknung nicht aus, um alle flüchtigen Bestandteile zu entfernen. Nach der Trocknung im Trockenschrank wurden diese Materialien in einem Microcompounder bei einer voreingestellten Temperatur von 80°C plastifiziert und so die restlichen leicht flüchtigen Bestandteile entfernt.

4.6 Plastifikation am Microcompounder

Eine Möglichkeit der Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile ist durch eine Vergrößerung der Koagulatoberfläche mit einer simultanen Temperaturerhöhung gegeben. Dies ist durch den Einsatz eines Microcompounders realisierbar. Es wurde der DSM Explore 15cm³ Microcompounder verwendet. Dies ist ein Zweischnellenextruder mit corotierenden konischen Schnecken. Die Drehzahl kann zwischen 0 und 245 U/min und die Temperatur zwischen 20 und 350°C eingestellt werden. Die maximale Axialkraft beträgt 8000 N. In Abbildung 28 ist der Extruder dargestellt.



Abbildung 28: Geöffneter Microcompounder mit eingebauten corotierenden konischen Schnecken.

Das zuvor getrocknete IIR-Koagulat wurde in dem Microcompounder bei einer definierten Temperatur (90°C) mit einer definierten Geschwindigkeit (150 rpm) für eine vorgegebene Zeit plastifiziert und extrudiert.

4.7 Innenmischer

Es wurde der Innenmischer Rheomix 600 der Firma Haake verwendet. Dieser weist ein Kammervolumen von 78 cm³ auf und wurde mit tangierenden Banbury-Rotoren und einem Füllgrad von 70% betrieben. Der Mischer wurde auf 50°C temperiert und die Rotorgeschwindigkeit wurde auf 50 rpm eingestellt.

4.8 Rheologische Charakterisierung

4.8.1 Rubber-Process Analyzer (RPA)

An den unvulkanisierten Mischungen wurden rheologische Messungen mittels RPA bei 80°C und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt. Die Messungen erfolgten an dem Gerät Monsanto RPA 2000 (Firma Alpha Technologies). Die Auftragung des Speichermoduls G' gegen die Deformationsamplitude lässt Rückschlüsse auf die verstärkende Wirkung und den Payne-Effekt der Füllstoffe zu.

4.8.2 Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens

Neben der Charakterisierung mittels RPA, an den unvulkanisierten Proben, wurde auch das Vulkanisationsverhalten der verschiedenen Systeme untersucht.

Die Messungen wurden an dem Vulkameter MDR 3000 Basic der Firma MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH durchgeführt.

4.9 Zug-Dehnungsuntersuchungen

Die vulkanisierten Proben wurden mithilfe von Zug-Dehnungsmessungen untersucht, um die Materialeigenschaften der vulkanisierten Proben beurteilen und vergleichen zu können. Die Messungen wurden bei 23°C, einer Vorkraft von 1 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min an dem Gerät Z010 der Firma Zwick/Roell durchgeführt.

4.10 Quellungsuntersuchungen nach Kraus

Die Quellungsuntersuchungen wurden an zylindrischen, vulkanisierten Prüfkörpern mit einem Durchmesser von ca. 12 mm und einer Dicke von 2 mm durchgeführt. Das Quellmedium wurde in Abhängigkeit des zu untersuchenden Kautschuks ausgewählt.

Neben dem Quellgrad wurden bei ausgewählten Systemen auch die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen untersucht. Hierzu wurde der Kraus-Plot angewendet.

Die zugrundeliegenden mathematischen Zusammenhänge sind in den folgenden Gleichungen (1) und (2) dargestellt [126] [127]:

$$\frac{V_{r0}}{V_{rf}} = 1 - m \left(\frac{\phi}{1-\phi} \right) \quad (1)$$

$$C = \frac{m - V_{r0} + 1}{3(1 - V_{r0}^{\frac{1}{3}})} \quad (2)$$

V_{r0} : Volumen der gequollenen, ungefüllten Probe

V_{rf} : Volumen der gequollenen, gefüllten Probe

m : Steigung der linearen Regression

ϕ : Füllstoffvolumenbruch

C : Kraus-Parameter

Eine Auftragung von $\frac{V_{r0}}{V_{rf}}$ gegen $\left(\frac{\phi}{1-\phi} \right)$ liefert nach einer linearen Regression die Steigung m .

Durch Einsetzen der bestimmten Werte in Gleichung 2 kann die spezifische Materialkonstante C bestimmt werden. Diese ist ein Maß für die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen. Je größer die spezifische Materialkonstante ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen.

4.11 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte erfolgt gemäß DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A.

Die runden Prüfkörper hatten einen Durchmesser von 12 mm und eine Dicke von 2 mm. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt. Als Prüfmedium wurde Isopropanol verwendet.

4.12 Härteprüfung

Von den Vulkanisaten wurde die Härte in Shore A gemessen. Die Messungen wurden an einem Gerät von Fluke nach DIN 53519-2 bestimmt. Es wurde eine Fünffachbestimmung durchgeführt.

4.13 Headspace GC-MS

Der Schwerpunkt der Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (HS-GC-MS) Messungen wurde auf die Untersuchung der unvulkanisierten Proben gelegt, um mögliche flüchtige Bestandteile, die bei der Vulkanisation freigesetzt werden könnten, zu bestimmen.

Es wurden ca. 500 mg des unvulkanisierten Materials in ein Probengefäß überführt, luftdicht verschlossenes und auf 180°C erhitzt. Nach 20 min wurde ein Aliquot aus der sich gebildeten Gasphase im Probengefäß durch ein Septum entnommen und mithilfe eines Gaschromatographen aufgetrennt. Durch ein sich daran anschließendes Massenspektrometer konnten schließlich die Bestandteile identifiziert werden.

Es wurden die folgenden Parameter verwendet:

| | |
|---------------------|--|
| Instrument: | Agilent 6890N |
| Detektor: | Agilent-Massenselektiver Detektor 5975C |
| Injektortemperatur: | 150°C |
| Säulentemperatur: | 40°C, 4 min isotherm, Heizrate 10°C/min., 280°C isotherm |
| Headspace-Sampler: | Agilent 7697A |
| Trägergas: | Helium |

Die Auswertung der Massenspektren erfolgte durch Vergleichsspektren der Spektrenbibliothek.

4.14 Permeationsmessung

Zur Überprüfung der Permeabilität wurden Messungen, gemäß ISO 15105-1, an dem Gas-Transmissions-Testgerät (GTT) der Firma Brugger München durchgeführt. Der ausgewählte Gasfluss betrug ca. 50 cm³/min, die Probenoberfläche der Prüfkörper betrug 78,4 cm², als Messgas wurde Stickstoff und als Messtemperatur wurden 30°C gewählt.

Die hergestellten Prüfkörper wurden vor der Messung für mindestens 24 h in einem Vakuumschrank bei 40°C gelagert. Außerdem wurde an dem Gerät eine Evakuierungsdauer von 1 h eingestellt, bevor die Messung gestartet wurde.

4.15 Untersuchte Cellulose Typen

Es wurden Cellulose-Muster unterschiedlicher Hersteller charakterisiert. In Tabelle 3 sind die einzelnen Handelsprodukte aufgeführt.

Bei allen Produkten handelt es sich um wässrige Suspensionen mit einer gel- oder pastenartigen Konsistenz.

Tabelle 3: Übersicht über die verwendeten Cellulose Typen sowie ausgewählte Herstellerangaben.

| Hersteller | Produktname | Cellulosegehalt / % | Oberfläche / m ² g ⁻¹ | Partikellänge / µm |
|---|-------------------------------------|---------------------|---|--------------------|
| Weidmann Fiber Technology | Celova M250R-G (Cellulose-Gel) | 2,5-3,5 | 230-280 | 8-10 |
| | Celova M150R-G (Cellulose-Gel) | 2,5-3,5 | 130-180 | 9-11 |
| J. Rettenmaier & Söhne GmbH + Co. KG (JRS, Deutschland) | Vitacel WFG HS 73 (Weizenfaser-Gel) | 2,0 | - | - |
| | Vivapur MCG MF 40 (Cellulose-Gel) | 2,6 | - | - |
| Centre Technique du Papier (CTP, Frankreich) | Cellulose-Suspension | ~3 | - | 130 |
| Borregaard (Norwegen) | Exilva P 01-L | 2 | - | - |

4.16 CR- und IIR-Kautschuk

Es wurde der Polychloropren-Latex „Baypren 210“ (Firma Arlanxeo) verwendet. Die rußhaltigen Systeme (Ruß N550) wurden aus dem Koagulat dieses Latex hergestellt. In Tabelle 5 sind ausgewählte Kenndaten des CR-Latex aufgeführt.

Tabelle 4: Chemische und physikalische Kenndaten des verwendeten Polychloropren-Latex „Baypren 210“ laut Herstellerangaben.

| Spezifikation | |
|------------------------------------|-------------------------|
| Mooney Viskosität, UML 1+4 (100°C) | 43 ± 4 |
| Spezifische Dichte | 1,23 g·cm ⁻³ |
| Kristallisation | medium |
| Feststoffgehalt | 32 % |
| pH-Wert | 12 |

Der verwendete Butylkautschuk (IIR) stammt von der Firma ExxonMobil und trägt die Bezeichnung „Exxon butyl rubber 268S“. In Tabelle 5 sind ausgewählte Kenndaten aufgeführt. Aus dem IIR-Kautschuk wurde ein Sekundärlatex hergestellt, damit die Einarbeitung der wässrigen Cellulose-Suspension möglich ist.

Tabelle 5: Chemische und physikalische Kenndaten des verwendeten Butylkautschuks „Exxon butyl rubber 268S“ laut Herstellerangaben.

| Spezifikation | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Mooney Viskosität, ML 1+8 (125°C) | 51 ± 5 |
| Spezifische Dichte | 0,92 g·cm ⁻³ |
| Antioxidant (nichtfärbend) | 0,03 Gew. % |
| Flüchtige Bestandteile / Wasser | 0,3 Gew. % |
| Ungesättigter Anteil | 1,7 mol % |

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Cellulose

Die nachfolgenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um die verschiedenen Cellulose-Typen zu bewerten. Anhand der Ergebnisse wurde die Cellulose ausgewählt, die in den späteren Gummianwendungen die besten Materialeigenschaften hervorrufen sollte. Dies war nötig, um den Umfang der Versuchsreihen sinnvoll zu reduzieren.

Durchlichtmikroskopie

Für die Analyse der Morphologie der verschiedenen Cellulose-Typen wurden Aufnahmen mit dem digitalen Durchlichtmikroskop angefertigt.

Die Cellulose wurde dafür teilweise mit Ethanol verdünnt oder unverdünnt direkt auf einen Objektträger gegeben, getrocknet und untersucht.

Bei den Cellulosefasern der Firma Borregaard, Abbildung 29, sind bei einer 300-fachen Vergrößerung einzelne feine Fasern, die sich teilweise über mehrere hundert Mikrometer Länge erstrecken, zu erkennen. Das Strukturbild erscheint einheitlich.

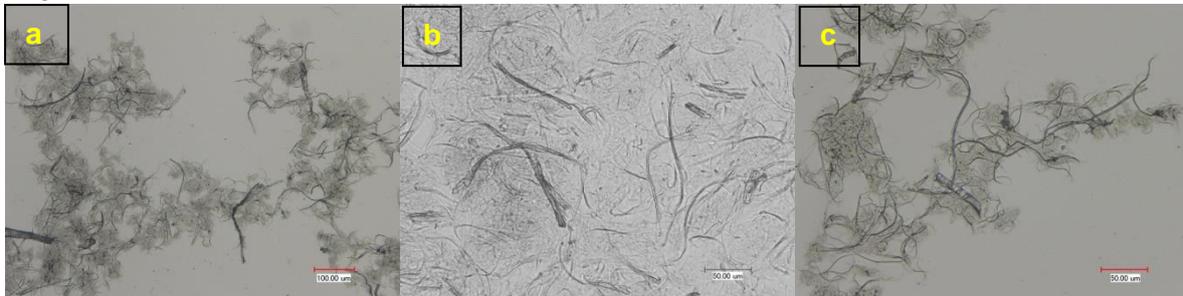


Abbildung 29: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern Borregaard „Exilva“: a) 300x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet; b) 700x vergrößert, unverdünnt; c) 700x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet.

Die Aufnahmen der Cellulose „Vitacel WFG HS 73“, Abbildung 30, zeigen Fasern als auch Partikel. Bei weiterer Vergrößerung zeigt sich, dass die länglichen Fasern teilweise mehrere hundert Mikrometer lang sind, im Vergleich zur Cellulose von Borregaard erscheinen diese weniger filigran.

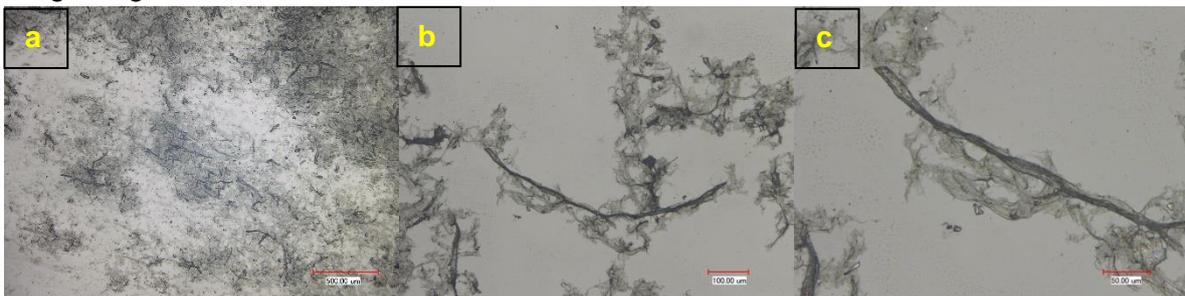


Abbildung 30: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern „Vitacel WFG HS 73“: a) 300x vergrößert, unverdünnt; b) 300x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet; c) 700x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet.

Die Cellulose „Vivapur MCG MF 40“, Abbildung 31, zeigt ein anderes Erscheinungsbild. Hier ist bei geringer Vergrößerung bereits zu erkennen, dass es sich nicht um fibrillierte Fasern handelt, sondern um Partikel, die eine heterogene splittrige Form aufweisen.

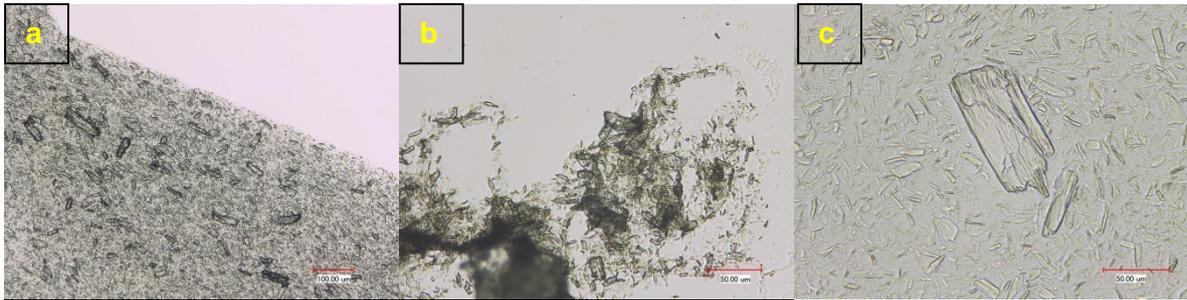


Abbildung 31: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern „Vivapur MCG MF 40“: a) 300x vergrößert, unverdünnt; b) 500x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet; c) 1000x vergrößert, unverdünnt.

Die beiden „Celova“ Handelsprodukte der Firma Weidmann, Abbildung 32 und Abbildung 33, unterscheiden sich unter dem Durchlichtmikroskop nicht wesentlich. Beide weisen feine Fasern auf, die sich teilweise bereits bei Vergrößerungen von 700x bis 1000x sichtbar in Fibrillen aufspalten. Bei der Cellulose „Celova M150R-G“ (Abbildung 32) lassen sich etwas größere Partikel bzw. Fasern erkennen, die nicht so stark fibrilliert sind.

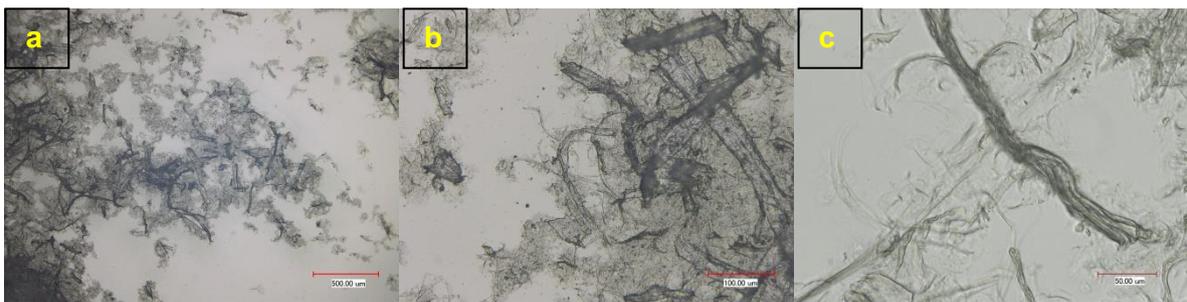


Abbildung 32: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern Weidmann „Celova 150R-G“: a) 100x vergrößert, unverdünnt; b) 500x vergrößert, unverdünnt; c) 1000x vergrößert, im Vakuum getrocknet.

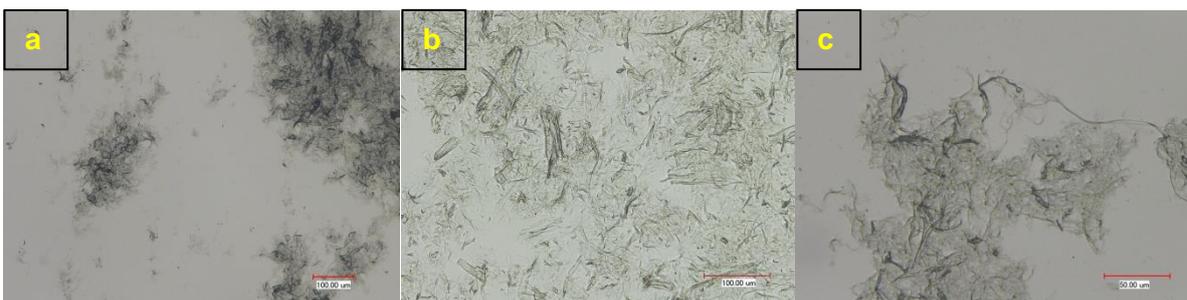


Abbildung 33: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern Weidmann „Celova 250G“: a) 300x vergrößert, unverdünnt; b) 500x vergrößert; c) 1000x vergrößert, verdünnt in Ethanol im Vakuum getrocknet.

Das Produkt der französischen Forschungsorganisation, Abbildung 34, weist eine vergleichbare Struktur, wie die Weidmann Produkte, auf. Die Größenverteilung der Fibrillen erscheint einheitlicher.

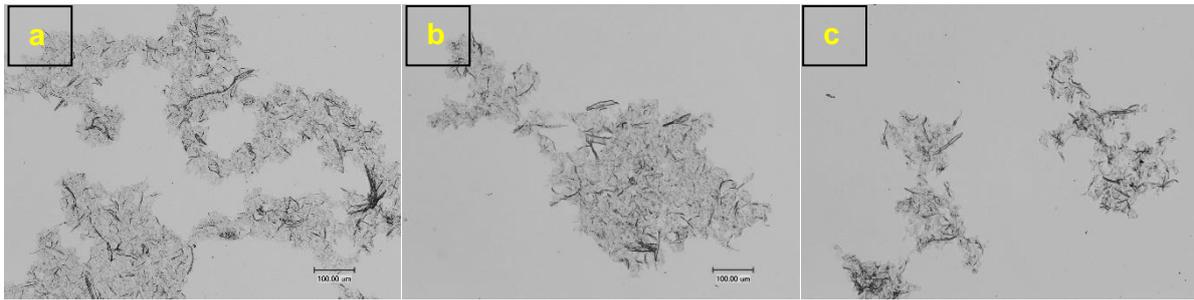


Abbildung 34: Durchlichtmikroskopaufnahmen der Cellulosefasern des französischen Forschungsinstituts (Mikrofibrillierte Cellulose aus Hartholz): a), b) und c) 300x vergrößert.

Anhand der Lichtmikroskop-Aufnahmen sind morphologische Unterschiede zwischen den verschiedenen Cellulose-Typen zu erkennen. Während bei der Cellulose „Exilva“ feine Fibrillen und homogene Strukturen zu erkennen sind (Abbildung 29), weist die Cellulose „Vivapur MCG MF40“ (Abbildung 31) deutliche andere Strukturen auf. Die Partikel dieser Cellulose sind deutlich kürzer und haben keinen faserigen Charakter. Die zu erkennenden Fragmente wirken kristallin und starr. Bei „Vivapur“ handelt es sich um eine nanokristalline Cellulose.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen der Cellulose „Exilva“ von Borregaard, Abbildung 35, zeigen lange, dünne sowie einige dickere Fasern, die aus vielen Fibrillen bestehen und sich teilweise netzwerkartig übereinanderlegen. Es sind feine Verästelungen zu erkennen.

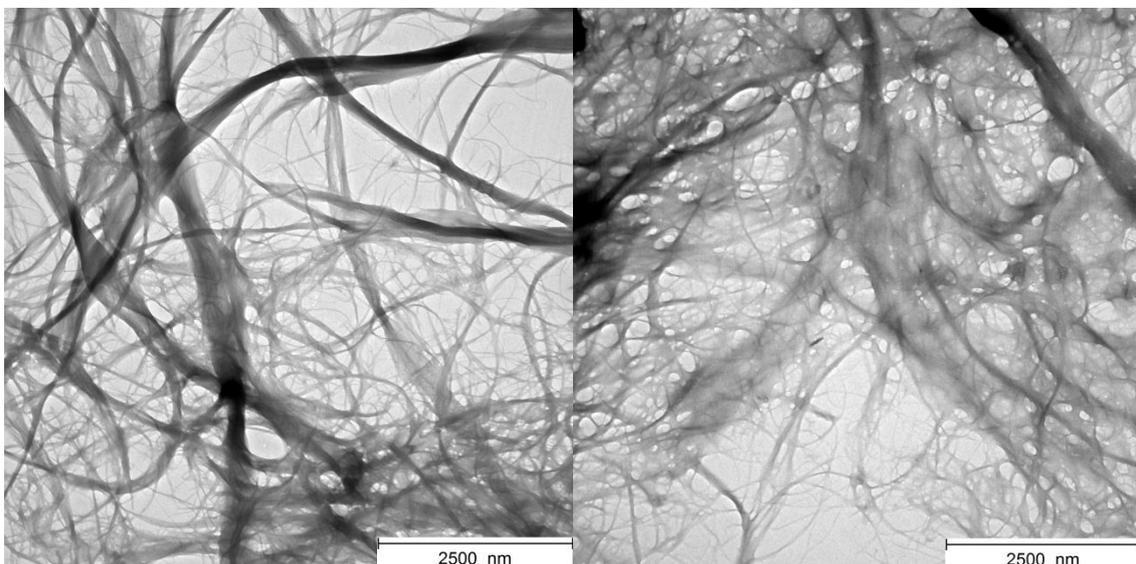


Abbildung 35: TEM Aufnahme Cellulose Borregaard „Exilva“.

Das Produkt „Vivapur MCG MF 40“, Abbildung 36, von JRS weicht strukturell anhand der TEM-Aufnahme deutlich von den übrigen Cellulosen ab. Es sind große und auch sehr feine Splitter zu erkennen, keinerlei faserige Strukturen. Es handelt sich hier um deutlich kristalline Anteile. Dies bestätigt die Aussage des Herstellers, dass es sich bei diesem Produkt um eine nanokristalline Cellulose handelt.

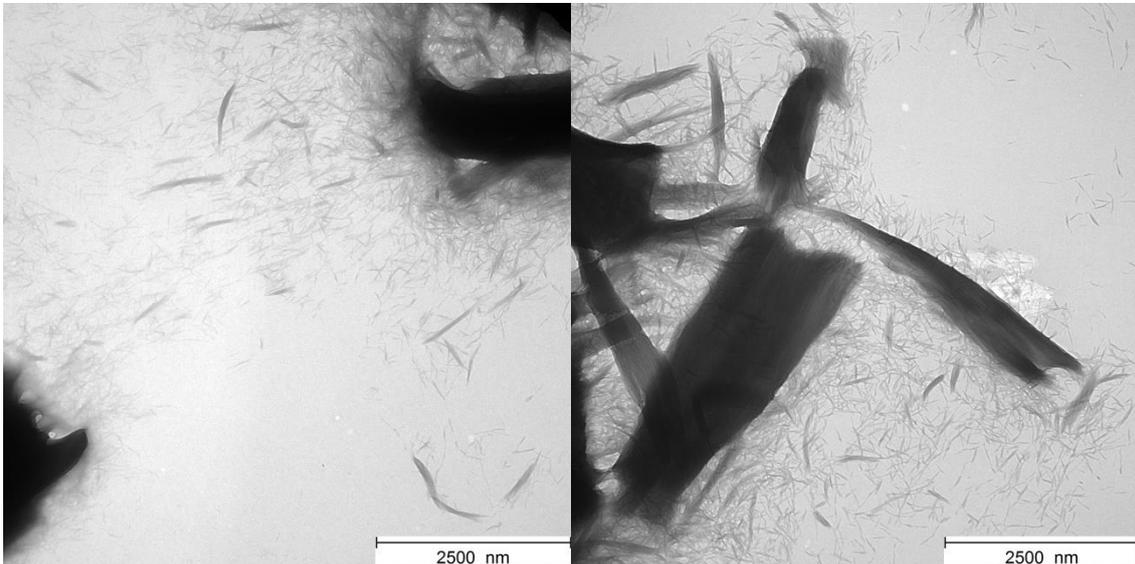


Abbildung 36: TEM Aufnahme Cellulose „Vivapur“.

Die Cellulose „Vitacel WFG HS 73“, Abbildung 37, weist hingegen eine feine Faserung auf. Es sind sehr feine und einige dickere Fibrillen zu erkennen. Teilweise sind sphärische Partikel bzw. Agglomerate mit Durchmessern von etwa 600 nm erkennbar. Es ist nicht zu erkennen, ob die Partikel isoliert vorliegen oder mit dem Fasernetz verbunden sind.

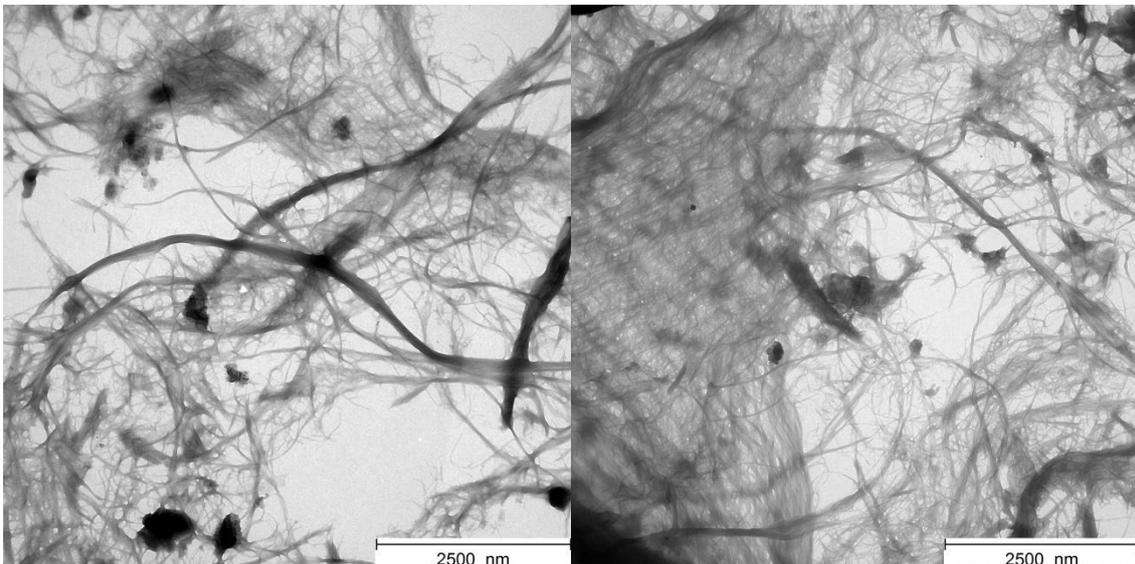


Abbildung 37: TEM Aufnahme Cellulose „Vitacel“.

Die Celova-Produkte von Weidmann, Abbildung 38 und Abbildung 39, weisen beide feine Fasern auf, die sich deutlich in Fibrillen aufspalten. Zudem sind dichte gewebeartige Strukturen zu erkennen, die sich aus vielen übereinadergelagerten Fasern zusammensetzen.

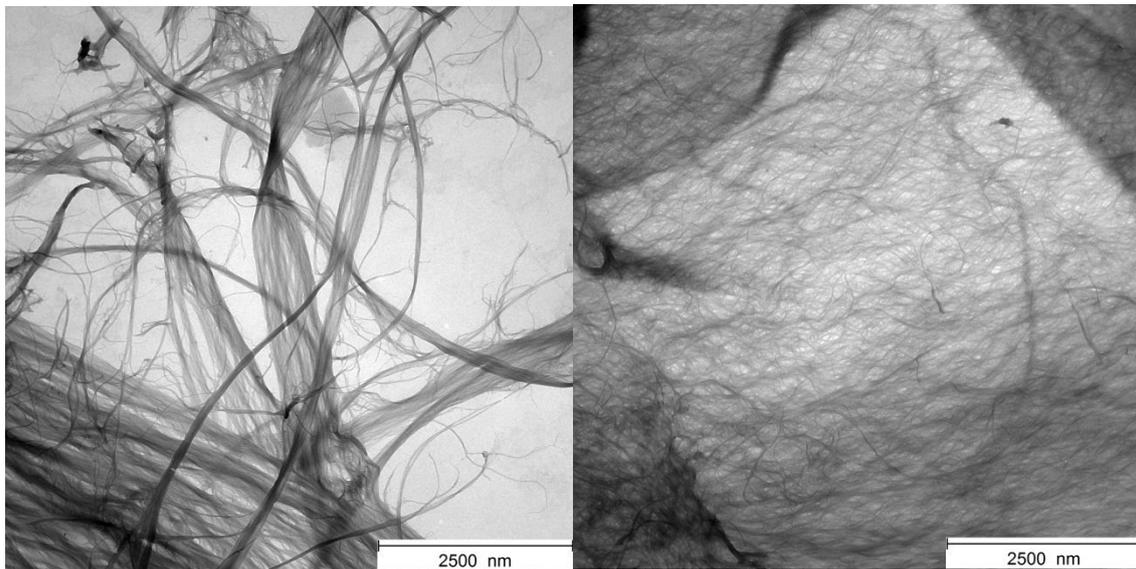


Abbildung 38: TEM Aufnahme Cellulose Weidmann „Celova 150R Gel“.

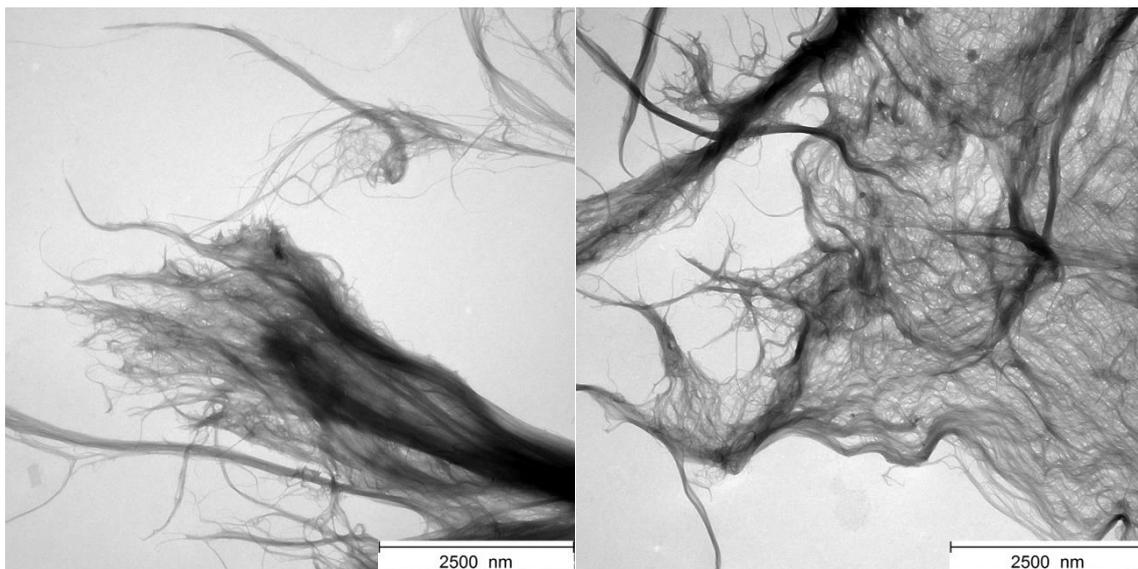


Abbildung 39: TEM Aufnahme Cellulose Weidmann „Celova 250R Gel“.

Analog zu den Aufnahmen der Lichtmikroskopie, unterscheidet sich die Cellulose „Vivapur“ anhand ihrer Morphologie deutlich von den übrigen Cellulose-Typen. Die TEM-Aufnahmen zeigen große und kleine kristalline Fragmente, während bei den anderen Cellulose-Proben faserige und gewebeartige Strukturen zu erkennen sind. Bei der „Vitacell“ Cellulose sind zudem einige sphärische Partikel zu erkennen. Bei den Aufnahmen der „Exilva“ Cellulose sind die meisten isoliert voneinander vorliegenden Fasern zu erkennen.

Die Unterschiede in der Morphologie sind vermutlich auf verschiedene Herstellungsverfahren zurückzuführen. Kristalline Cellulose wird durch saure Hydrolyse gewonnen, während nanofibrillierte Cellulose im Hochdruckverfahren aus Zellstoff gewonnen wird (siehe Kapitel 3.2.4.).

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die thermische Beständigkeit der verschiedenen Cellulose-Typen wurde mithilfe von TGA-Messungen untersucht. Aufgrund von Vulkanisationstemperaturen, der späteren Kautschukmischungen, zwischen 160-200°C, ist es wichtig, dass in diesem Temperaturbereich keine Zersetzungsprozesse einsetzen.

Die Ergebnisse der TGA-Messungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Thermogravimetrische Analyse der verschiedenen Cellulose-Typen.

| Hersteller | Typ | Zersetzungstemperatur / °C | Leichtflüchtige Bestandteile / Gew.% | Anorganische Bestandteile / Gew.% |
|--------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| Weidmann | Celova M150R-G | 285 | 4 | <1 |
| Weidmann | Celova M250R-G | 280 | 5 | <1 |
| CTP-Institut | CTP | 275 | 4 | <1 |
| JRS | Vitacel WFG HS 73 | 233 | 5 | <1 |
| | Vivapur MCG MF 40 | 235 | 6 | <1 |
| Borregaard | Exilva P 01-L | 290 | 5 | <1 |

Für die verschiedenen Cellulosen lassen sich Zersetzungstemperaturen in ähnlichen Bereichen von 235 bis etwa 285°C feststellen. Zum Beginn der Zersetzung ist ein steiler Abfall der Kurven bis zu einer Temperatur von etwa 400°C festzustellen. Danach verlangsamt sich die Massenabnahme deutlich. Ab einer Temperatur von etwa 240°C beginnt die thermische Zersetzung der Cellulose und ist bei etwa 600°C abgeschlossen. Es bleiben kaum anorganische Rückstände, wie beispielsweise Mineralsalze zurück.

Der Verlauf der Messkurven, der verschiedenen Cellulose-Typen, ist ähnlich und ist in Abbildung 40 dargestellt. Bis zu einer Temperatur von ca. 150°C werden leicht flüchtige Bestandteile evaporiert. Diese sind auf adsorbiertes Wasser und Lösemittelreste aus der Trocknung zurückzuführen.

Die geringsten thermischen Beständigkeitseigenschaften weisen die Cellulose „Vitacel“ und „Vivapur“ auf. Dies ist zum einen die kristalline Cellulose („Vivapur“) und zum anderen die Cellulose in der sphärische Partikel („Vitacel“) bei den mikroskopischen Aufnahmen festgestellt wurden.

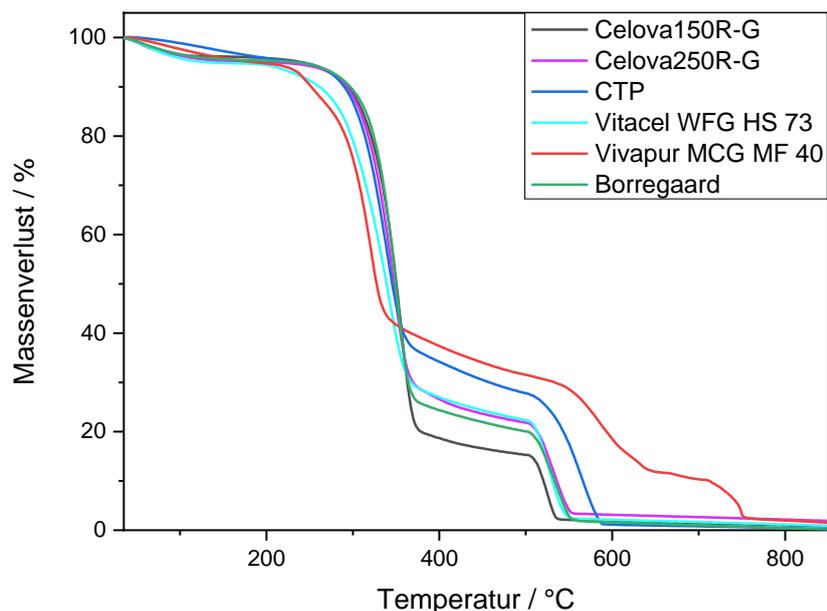


Abbildung 40: Thermogramme der unterschiedlichen Cellulose-Typen.

Die geringere Temperaturstabilität der Cellulose-Typen „Vitacel“ und „Vivapur“ könnte durch Verunreinigung hervorgerufen werden, die dazu führen, dass die Zersetzungstemperatur herabgesetzt wird. Dies würde die Abweichung gegenüber den anderen untersuchten Proben erklären. Aufgrund der späteren Vulkanisation der Kautschukmischungen ist dies ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl einer geeigneten Cellulose.

Rasterelektronenmikroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der Morphologie der verschiedenen Cellulose-Typen wurden REM-Aufnahmen angefertigt.

Die REM-Aufnahmen des Celluloseprodukts „Exilva“, Abbildung 46, weisen eine feine fasrige Fibrillierung auf. Die Fasern liegen größtenteils isoliert vor und bilden eine netzwerkartige Struktur aus.

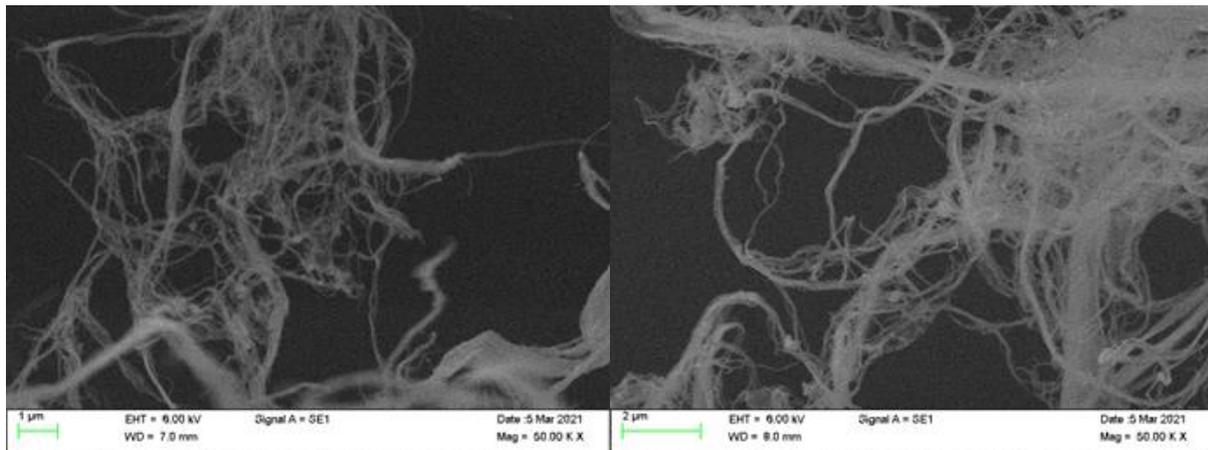


Abbildung 41: REM Aufnahme Cellulose Borregaard „Exilva“.

Bei den REM-Aufnahmen der Cellulose „Vitacel“, Abbildung 42, sind unterschiedlich geformte Partikel zu erkennen, die Agglomerate verschiedener Größe ausbilden. Es sind keine einzelnen Fasern zu erkennen. Die zum Teil stäbchenförmigen Bestandteile bilden eine dichte Struktur aus. Unter Berücksichtigung der vorangegangenen Untersuchungen erscheint eine weitere Berücksichtigung der Cellulose „Vitacel“ nicht sinnvoll.

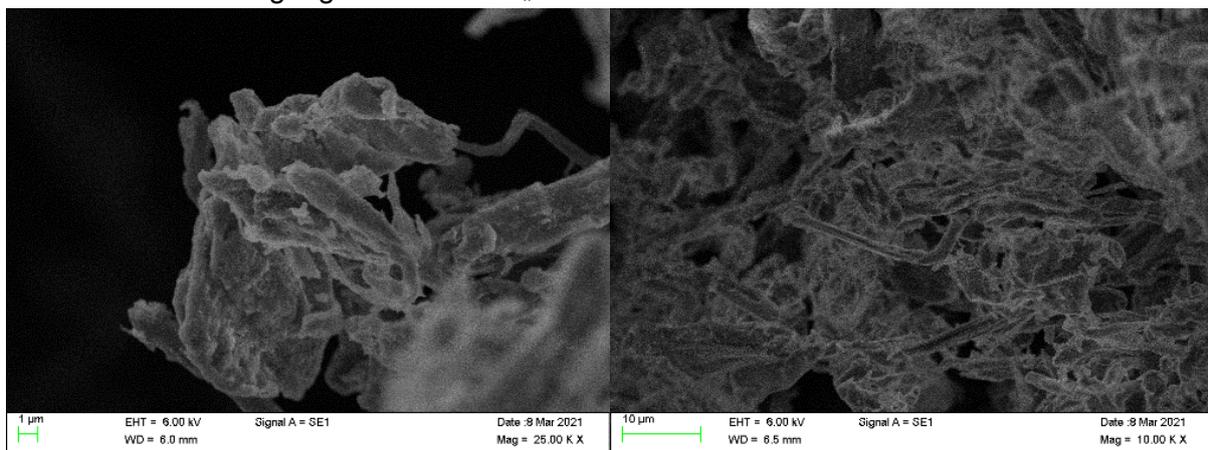


Abbildung 42: REM Aufnahme Cellulose Rettenmaier „Vitacel“.

Auch die Aufnahmen der Cellulose „Vivapur“, Abbildung 43, zeigen einzelne Partikel, die verschieden große Agglomerate bilden. Es sind keine Fasern zu erkennen, dies korreliert mit den Herstellerangaben, dass es sich um eine kristalline Cellulose handelt. Weiterführende Untersuchungen der Cellulose „Vivapur“ sind aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht zielführend.

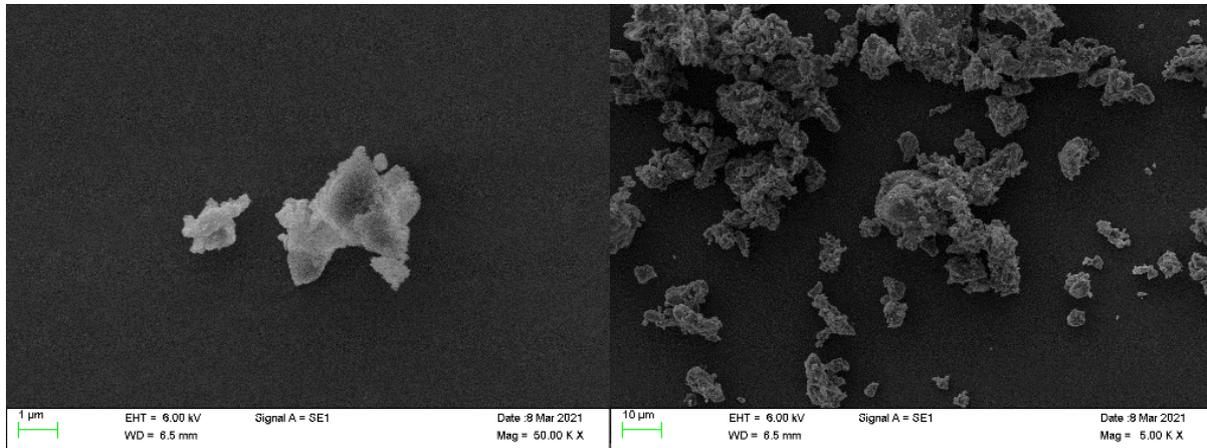


Abbildung 43: REM Aufnahme Cellulose Rettenmaier „Vivapur“.

Das Produkt „Celova 150R-G“ des Herstellers Weidmann, Abbildung 44, zeigt deutlich dickere Faserbündel als die Aufnahmen der Cellulose „Exilva“ des Herstellers Borregaard. Es sind keine freiliegenden einzelnen Fasern zu erkennen. Zudem ähneln die agglomerierten stäbchenförmigen Strukturen den Aufnahmen der Cellulose „Vitacel“.

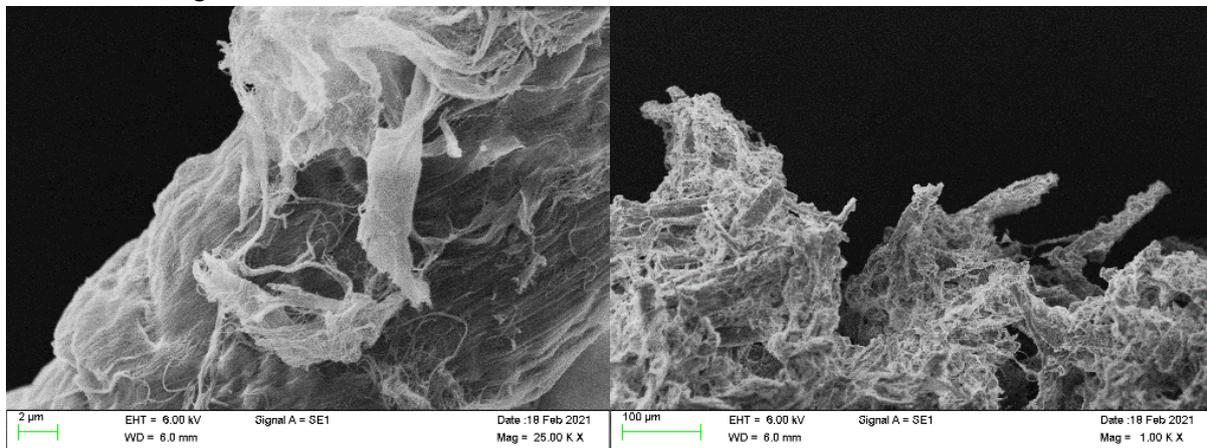


Abbildung 44: REM Aufnahme Cellulose Weidmann „Celova 150R-G“.

Bei den REM-Aufnahmen des zweiten Weidmann-Produkts, „Celova 250R-G“, Abbildung 45, sind einige faserige Strukturen zu erkennen. Es sind einige dickere Fasern zu sehen, die sich fein verästelnd. Zudem ist auf dem rechten Teil der Abbildung ein großes Agglomerat zu erkennen, welches eine stark strukturierte Oberfläche aufweist.

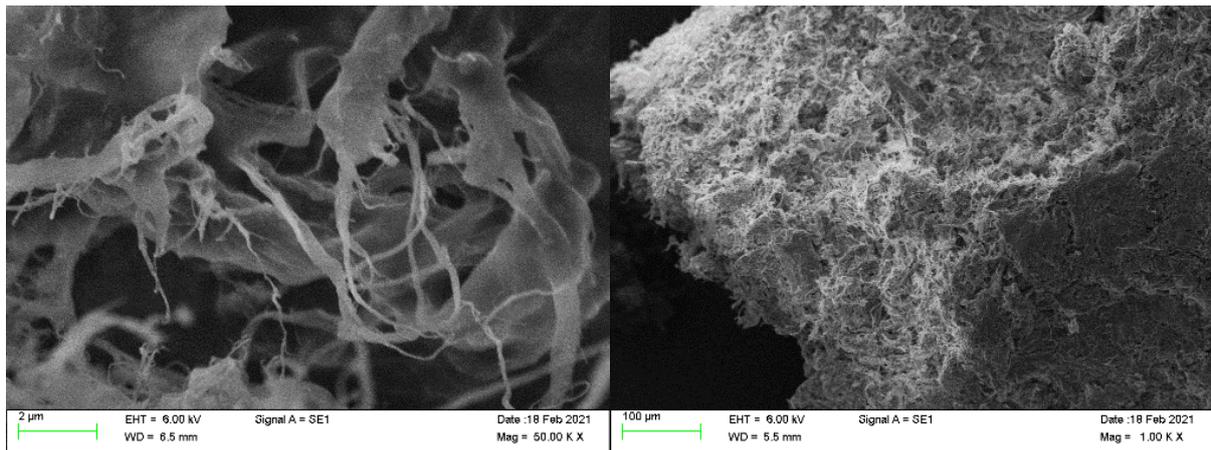


Abbildung 45: REM Aufnahme Cellulose Weidmann „Celova 250R-G“.

Die Aufnahmen der Cellulose aus dem französischen Forschungsinstitut, Abbildung 46, zeigen größere Agglomerate, an deren Oberfläche feine faserige Verästelungen zu sehen sind. Auch bei diesem Produkt sind keine isoliert voneinander vorliegenden Fasern zu erkennen.

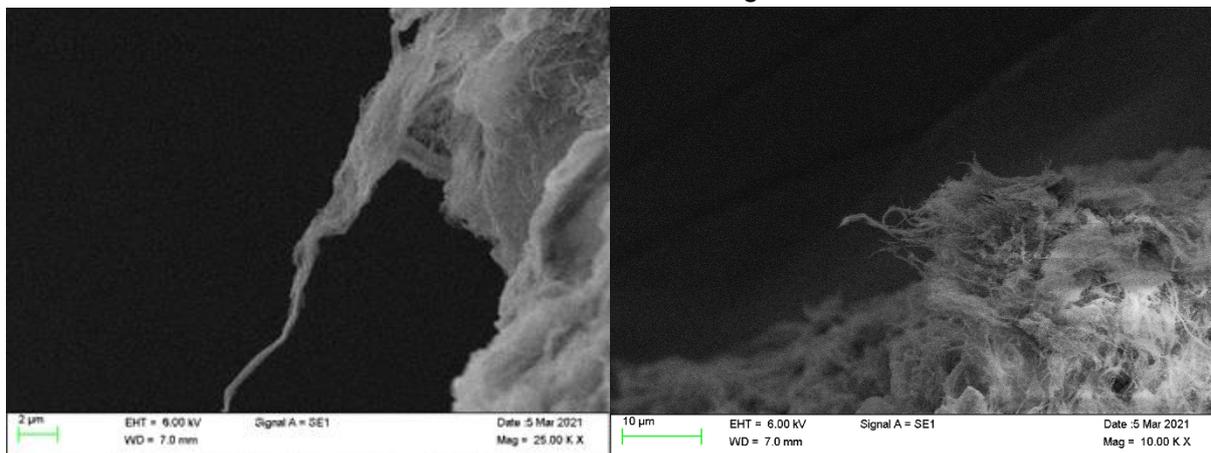


Abbildung 46: REM Aufnahme Cellulose des französischen Forschungsinstituts „CTP“.

Durch die REM-Aufnahmen konnten die anderen mikroskopischen Analysen bestätigt werden. Die Cellulose „Exilva“ weist bei allen Aufnahmen eine faserige Struktur auf und es liegen sowohl Faserbündel als auch isolierte Fasern vor. Die Celova-Produkte und die Cellulose des französischen Forschungsinstituts weisen eine vergleichbare Morphologie und Temperaturbeständigkeit auf, allerdings sind nicht so viele isolierte Fasern zu erkennen, wie bei der „Exilva“-Cellulose. Die beiden Cellulose-Typen „Vitacel“ sowie „Vivapur“ wurden nach den mikroskopischen Analysen und den thermogravimetrischen Ergebnissen bei den weiterführenden Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die geringe Zersetzungstemperatur, sowie die schwach ausgeprägte Fibrillierung deuten darauf hin, dass sie für die gewünschten Anwendungen als Füllstoff in vulkanisierten Gummiapplikationen ungeeignet sind.

BET-Messungen

Die spezifische Oberfläche eines Füllstoffs ist ein wichtiges Kriterium für die Beurteilung und Abschätzung der resultierenden verstärkenden Wirkung. Der verstärkende Effekt eines Füllstoffs basiert vor allem auf der Stärke der physikalischen Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und der Füllstoffoberfläche. Je höher die spezifische Oberfläche eines Füllstoffs ist, desto höher ist somit der verstärkende Effekt, wenn der Füllstoff ideal dispergiert und distribuiert in der Polymermatrix vorliegt.

Die BET-Messungen erfolgten an den vier ausgewählten Cellulose-Typen. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Tabelle 7: BET-Oberflächen verschiedener Cellulose-Typen.

| Cellulose-Typ | Gemessen BET-Oberfläche | Herstellerangabe |
|-----------------------------|-------------------------|------------------|
| Centre Technique du Papier | 140 m ² /g | k.A. |
| Weidmann „Celova M250R-Gel“ | 75 m ² /g | 230-280 |
| Weidmann „Celova M150R-Gel“ | 30 m ² /g | 130-180 |
| Borregaard „Exilva P01-L“ | 74 m ² /g | k.A. |

Die bestimmten BET-Oberflächen weichen stark von den Angaben der Hersteller ab. Dies deutet darauf hin, dass es bei der Trocknung zu einer Agglomeration der Partikel gekommen ist.

5.2 Vorversuche zur Auswahl der aussichtsreichsten Cellulose

Um den Umfang der Versuchsreihen auf die aussichtsreichste Cellulose zu beschränken, wurden nach der morphologischen Charakterisierung und der Überprüfung der technischen Verfügbarkeit vier Cellulose-Typen ausgewählt. Die ausgewählten Cellulose-Typen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Ausgewählte Cellulose-Typen sowie die gewählte Abkürzung in der Gegenüberstellung.

| Hersteller | Cellulose | Abkürzung |
|----------------------------|----------------------------|-----------|
| Centre Technique du Papier | Centre Technique du Papier | Franz. |
| Weidmann | Celova M150R-G | M150R-G |
| Weidmann | Celova M250R-P | M250R-P |
| Borregaard | Exilva P01-L | Borr |

Zum Vergleich der resultierenden Materialeigenschaften wurden Mischungen von den oben aufgeführten Cellulose-Typen angefertigt. Zudem wurden eine ungefüllte Probe sowie eine N550-Referenz hergestellt. Als Polymermatrix wurde der CR-Kautschuk „Baypren 210“ verwendet, die Mischrezeptur ist in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Mischrezeptur für die Vorversuche zur Auswahl einer Cellulose.

| Komponente | phr |
|--|------------|
| CR | 100 |
| ZnO | 5 |
| Stearinsäure | 1 |
| 3-Methylthiazolidinthion-2 (Rhenogran MTT80) | 1,2 |
| MgO | 4 |
| NFC / N550 (10 Vol.%) | 9,5 / 15,6 |

5.2.1 Charakterisierung der ausgewählten Cellulose-Systeme

An den unvulkanisierten Mischungen wurden amplitudenabhängige rheologische Messungen mittels Rubber Process Analyzer (RPA) bei 80°C und einer Frequenz von 1 Hz durchgeführt.

Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Cellulose-Typen und einer N550-Probe in CR mit gleichem Füllstoffgehalt (10 Vol.%) zeigt, dass die Probe, die mit der Cellulose des Herstellers „Borregaard“ gefüllt ist, das höchste Speichermodul bis zu einer Deformationsamplitude von etwa 100 % aufweist. Die RPA-Kurven dieser Systeme sind in Abbildung 47 dargestellt.

Anhand der NFC-Konzentrationsreihe, die im Theorieteil in Abbildung 12 gezeigt ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Perkolationschwelle bei einem Füllgrad von 10 Vol.% bei keinem der Systeme (Abbildung 47) erreicht wurde. Aufgrund der höheren Werte bei dem „Borregaard“-System kann die Annahme getroffen werden, dass die Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff stärker ausgeprägt sind als bei den anderen Cellulose-Typen. Außerdem könnte eine bessere Verteilung des Füllstoffs vorliegen. Die übrigen Cellulose-Typen weisen einen Verlauf auf, der dem isotropen N550-System entspricht.

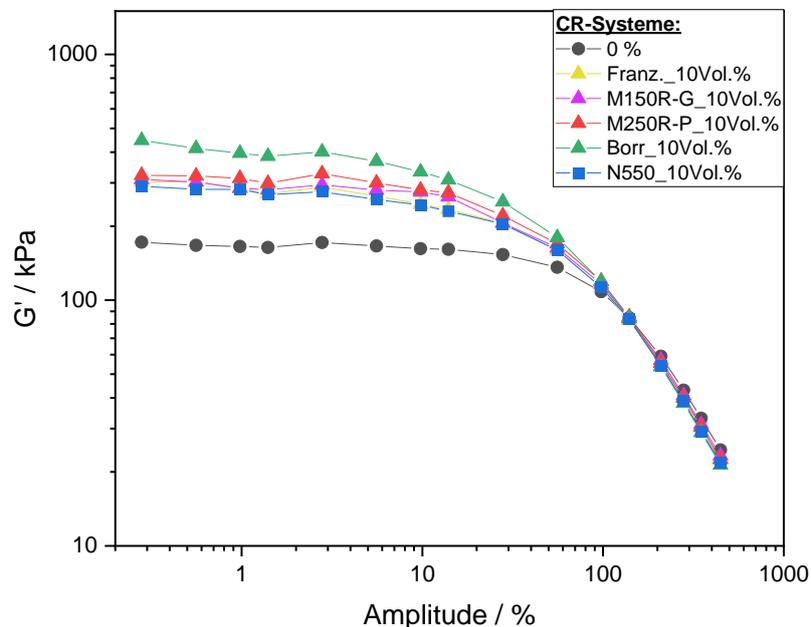


Abbildung 47: Speichermodul der verschiedenen Cellulose-Typen sowie der ungefüllten Probe und der N550-Referenz, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Neben der Charakterisierung mittels RPA an den unvulkanisierten Proben, wurde auch das Vulkanisationsverhalten der verschiedenen Systeme untersucht.

Die Rheometerkurven sind in Abbildung 48 dargestellt. Ein Vergleich der Kurven untereinander bestätigt die Ergebnisse der RPA-Messungen. Die Probe, die mit der „Borregaard“-Cellulose gefüllt ist, weist das höchste maximale Drehmoment auf und somit die größte Verstärkung. Die übrigen Cellulose-Systeme liegen im Bereich des maximalen Drehmoments, welcher der Ruß-N550-Probe (dunkelblaue Kurve) entspricht.

Des Weiteren kann anhand des Kurvenverlaufs die Inkubationszeit der Proben bestimmt werden. Je steiler der Kurvenanstieg, desto kürzer ist die Inkubationszeit und desto höher ist die Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Systems. Die Rußprobe weist erwartungsgemäß die kürzeste Inkubationszeit auf. Dies ist mit der guten Wärmeleitfähigkeit des Rußes im Vergleich zu den Cellulose-Systemen zu begründen. Danach folgt die „Borregaard“-Probe, die von allen Cellulose-Typen die feinste Fibrillierung aufweist. Für das Vulkanisationsverhalten ist zusätzlich die chemische Zusammensetzung der Oberfläche sowie der Grad der

Verunreinigungen mit entscheidend. Basizität beschleunigt beispielsweise die Vulkanisation und erhöht die erreichbare Vernetzungsdichte.

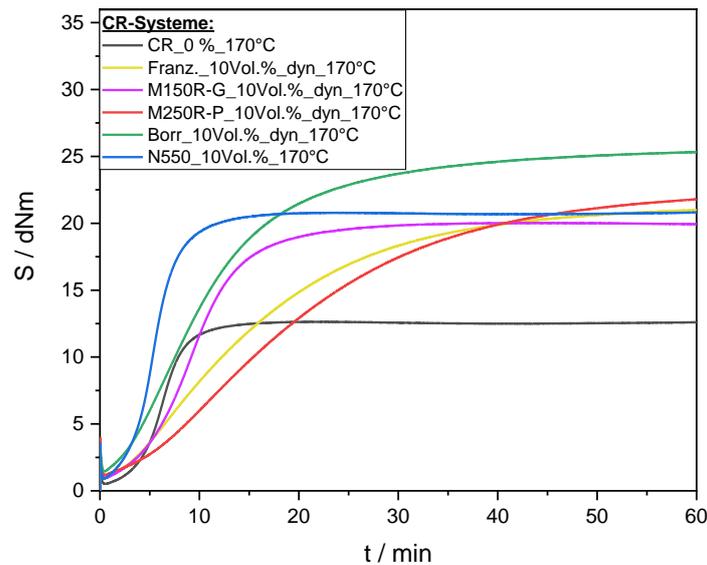


Abbildung 48: Rheometerkurven der verschiedenen Cellulose-Typen sowie der ungefüllten Probe und der N550-Referenz, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Anschließend wurden die Proben mithilfe von Zug-Dehnungs-Messungen untersucht. Die Messungen wurden bei 23°C, einer Vorkraft von 1 N und einer Prüfgeschwindigkeit von 200 mm/min an dem Gerät Z010 der Firma Zwick/Roell durchgeführt. Ein Vergleich der verschiedenen Kurvenverläufe zeigt, dass der verstärkende Effekt bei Dehnungen bis etwa 100 % bei dem System mit der „Borregaard“-Cellulose am stärksten ausgeprägt ist. Die übrigen Systeme weisen eine deutlich geringere Steigung auf. Da die Reißdehnung gering ist, kann der Effekt des „occluded rubber“ nicht ausgeschlossen werden. Nur das N550-System erreicht höhere Spannungswerte, allerdings erst bei höheren Dehnungswerten. Die resultierenden Kurven sind in Abbildung 49 dargestellt.

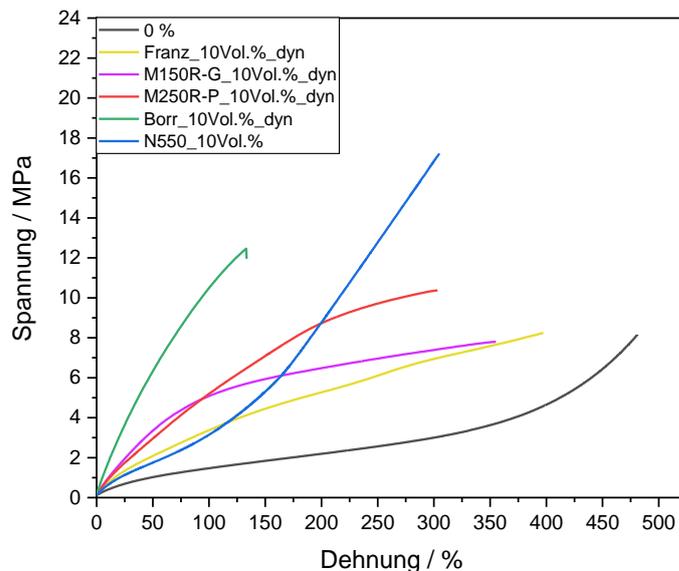


Abbildung 49: Zug-Dehnungs-Messungen der verschiedenen Cellulose-Typen sowie der ungefüllten Probe und der N550-Referenz, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Auswahl der aussichtsreichsten Cellulose wurde durch Quellungsmessungen abgeschlossen. Die Gleichgewichts-Quellungen wurden bei Raumtemperatur und in 2-Butanon (Methylethylketon) durchgeführt. Die runden Prüfkörper wiesen einen Durchmesser

von ca. 12 mm und eine Dicke von ca. 2 mm auf. Es wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Anhand der Quellungsmessungen können Rückschlüsse auf den verstärkenden Effekt der Füllstoffe geschlossen werden. Je weniger die Proben quellen, desto stärker sind die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen ausgeprägt.

Die Quellungsmessungen wurden an Proben durchgeführt, die 10 Vol.% des jeweiligen Füllstoffs enthalten. Von den Ruß-N550- und den „Borregaard“-Systemen wurden zusätzlich 5 und 15 Vol.-%-haltige Proben hergestellt und untersucht.

In Abbildung 50 sind die Ergebnisse der Quellungsmessungen dargestellt. Ein Vergleich aller Proben, die 10 Vol.% Füllstoff enthalten, zeigt, dass das System, welches die „Borregaard“-Cellulose enthält, den geringsten Quellgrad aufweist. Außerdem weisen die „Borregaard“-Systeme mit 5 und 15 Vol.% geringere Quellgrade als die entsprechenden N550-Systeme auf. Dies deutet darauf hin, dass die Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und Borregaard-Cellulose stärker ausgeprägt sind als bei den anderen Füllstoffen.

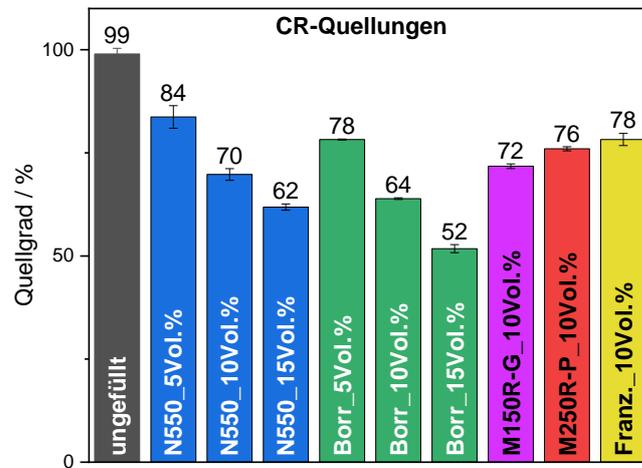


Abbildung 50: Quellungsmessungen der verschiedenen Cellulose-Typen sowie der ungefüllten Probe und der N550-Referenzen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Zur Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wurde der Kraus-Plot (Kapitel 4.10) auf die N550- und die NFC-Konzentrationsreihe angewendet.

Eine Auftragung von $\frac{V_{r0}}{V_{rf}}$ gegen $(\frac{\phi}{1-\phi})$ liefert nach einer linearen Regression die Steigung m.

Durch Einsetzen der aus der Quellung bestimmten Werte in Gleichung 2 wird die spezifische Materialkonstante C bestimmt. Diese ist ein Maß für die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen. Je größer die spezifische Materialkonstante ist, desto stärker sind die Wechselwirkungen.

In Abbildung 51 ist die Auftragung zur Bestimmung des Kraus-Parameters dargestellt.

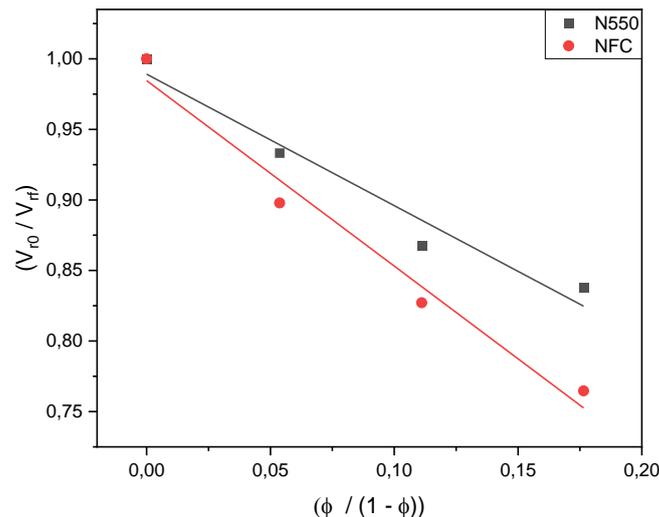


Abbildung 51: Lineare Regressionen zur Bestimmung der Krausparameter der N550- und NFC-Konzentrationsreihe in einer CR-Polymermatrix (statisch hergestellt vgl. Kap. 5.3.1).

Die Steigung der jeweiligen linearen Regression sowie die berechnete Materialkonstante C sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Ergebnisse des Kraus-Plots deuten darauf hin, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und dem Polymer stärker ausgeprägt sind als zwischen Ruß und dem Polymer. Aufgrund der höheren Polaritätsunterschiede zwischen Cellulose und dem Polymer wurde erwartet, dass der C-Parameter für Ruß höher ausfallen würde. Die stärkere Wechselwirkung zwischen Cellulose und dem Polymer könnte durch das hohe Aspektverhältnis und der damit einhergehenden hohen spezifischen Oberfläche der Cellulose zu begründen sein.

Tabelle 10: Steigung der linearen Regression und die berechneten Materialkonstanten der N550- und NFC-Reihe.

| Probe | Steigung m | C |
|-----------------------|------------------|-----|
| CR_N550 | $-0,93 \pm 0,14$ | 1,9 |
| CR_NFC („Borregaard“) | $-1,31 \pm 0,10$ | 2,4 |

Aufgrund der Ergebnisse der morphologischen Charakterisierung (Lichtmikroskopie, REM, TEM), der sehr guten Verfügbarkeit in technischen Mengen und der Ergebnisse der Vorversuche wurde für die weiteren Arbeiten die Cellulose Exilva P01-L des Herstellers Borregaard ausgewählt.

5.3 Herstellung der Masterbatch-Materialien

Zur Herstellung der Masterbatch-Materialien (Koagulat aus dem entsprechenden Kautschuk und NFC) wurden zwei verschiedene Verfahren durchgeführt. Zum einen wurden das statische Batch-Verfahren und zum anderen das dynamische CDLC-Verfahren angewendet.

Bei beiden Verfahren wird zunächst eine Mischung aus dem entsprechenden Latex und der wässrigen NFC-Suspension hergestellt, anschließend wird das Gemisch mithilfe eines Homogenisierers bei etwa 4000 rpm für ca. 15 min gemischt.

5.3.1 Statisches Batch-Verfahren

Beim statischen Batch-Verfahren erfolgt nach der Homogenisierung die Zugabe einer 0,5 molaren $MgCl_2$ -Lösung, die zur Koagulation des Systems führt. Die Menge an

Koagulationslösung variiert geringfügig und ist abhängig von der Zusammensetzung der jeweiligen Mischung.

5.3.2 Dynamisches CDLC-Verfahren

Das „Continuous Dynamic Latex Compounding“ (CDLC-Verfahren) ist ein Verfahren, welches am Deutschen Institut für Kautschuktechnologie (DIK) entwickelt wurde (Patent DE 10 2007 048 995 A1 2009.04.16). Es ermöglicht einen Füllstoff in situ in einer Polymermatrix zu dispergieren.

Bei diesem Verfahren werden Dehnströmungen genutzt, um eine Agglomeration der Füllstoffpartikel zu verhindern und so eine hohe Dispersion der Partikel in der gewünschten Matrix zu erzielen. Dieses Verfahren bietet vor allem bei Füllstoffen mit einem hohen Aspektverhältnis, wie z. B. Schichtsilicaten, CNTs oder NFCs, erhebliche Vorteile gegenüber dem klassischen Batch-Verfahren. Durch die Dehnströmung werden die Partikel voneinander separiert und erfahren gleichzeitig eine Ausrichtung in Strömungsrichtung. Hinzu kommt, dass die Füllstoffpartikel durch die zielgerichtete Koagulation von der Polymermatrix umschlossen werden und so fein verteilt in dem jeweiligen Masterbatch vorliegen. Außerdem kann durch die punktuelle und regulierte Zufuhr des Koagulationsmediums die benötigte Menge von diesem stark reduziert und so der Eintrag von Fremdstoffen auf ein Minimum begrenzt werden. [128] Analog zum statischen Verfahren wird als Koagulationsmedium ein 0,5 molare $MgCl_2$ -Lösung verwendet. Die kontinuierliche Prozessführung erlaubt es zudem, einen hohen Umsatz in kurzer Zeit zu generieren und ist somit auch unter Einbezug wirtschaftlicher Gesichtspunkte sehr innovativ.

In Abbildung 52 ist der schematische Aufbau der CDLC-Anlage dargestellt. In Reaktorkammer 1 wird ein Gemisch aus Latex und Füllstoff gegeben, in die Reaktorkammer 2 wird das Koagulationsmittel eingefüllt. Beide Kammern können mithilfe von Stickstoff unter Druck gesetzt und ihre Freisetzung durch ein Handventil gesteuert werden. Der gewünschte Druck kann durch einen Druckminderer für jede Kammer separat eingestellt werden. An Reaktorkammer 1 schließt sich ein modularer Strömungsreaktor an. Dieser setzt sich aus mehreren Bauteilen zusammen, die eine konische Bohrung aufweisen, die sich stufenlos, von oben nach unten, immer weiter verjüngen. Am Ende des Strömungsreaktors ist eine Mischkammer angebracht, in der das Latex-Füllstoff-Gemisch zur Koagulation gebracht wird. Hierzu wird über drei Bypässe das Koagulationssystem in die Mischkammer injiziert. Das Koagulationsmedium befindet sich in Reaktorkammer 2 und wird über ein Rohrleitungssystem zur Mischkammer geleitet.

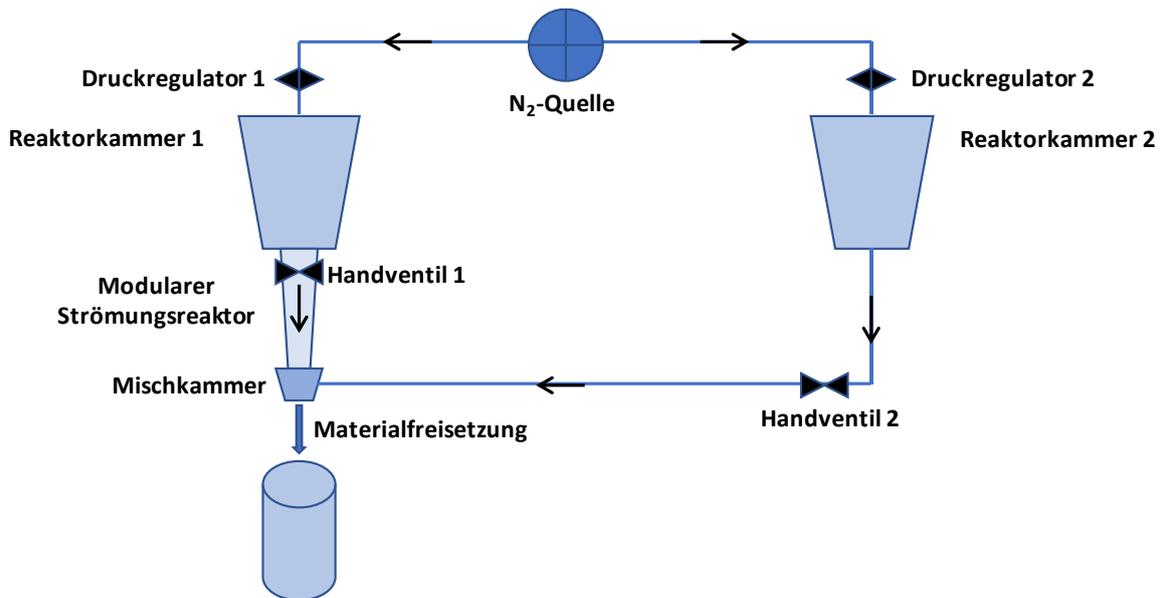


Abbildung 52: Schematischer Aufbau der CDLC-Anlage.

5.3.3 Weiterverarbeitung der CR- und IIR-Masterbatch-Materialien

Die Mischungen wurden an einem Innenmischer (RheomixOS, Hersteller Firma Haake) hergestellt. Es wurden Konzentrationsreihen mit NFC sowie Referenzen mit N550 hergestellt. Die Zugabe des Füllstoffs bei den N550-Referenzen erfolgte beim Mischprozess im Innenmischer. Bei den IIR-N550-Referenzen wurde als Ausgangsmaterial der Kautschuk vom Ballen verwendet und nicht das getrocknete Koagulat des Sekundärlatex (Verfügbarkeit des Sekundärlatex limitiert). Bei den CR-N550-Referenzen wurde das getrocknete Koagulat des Latex für die weiteren Verarbeitungsschritte verwendet.

Bei den CR-Systemen wurde kein Weichmacher eingesetzt. Außerdem wurde das Vernetzungssystem angepasst, da die Vernetzung beim CR mit den Metalloxiden ZnO und MgO erfolgt. Das allgemeine Mischrezept für die CR-Systeme ist in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Mischrezeptur der angefertigten CR-Systeme.

| Komponente | phr |
|--|------------|
| CR | 100 |
| ZnO | 5 |
| Stearinsäure | 1 |
| Rhenogran MTT80 (3-Methylthiazolidinthion-2) | 1,2 |
| MgO | 4 |
| NFC / N550 (10 Vol.%) | 9,5 / 15,6 |

In Tabelle 12 ist das allgemeine Mischrezept für die IIR-Systeme aufgeführt.

Tabelle 12: Mischrezeptur der angefertigten IIR-Systeme.

| Komponente | phr |
|--|-------------|
| IIR | 100 |
| Paraffinisches Mineralöl (Sunpar 2280) | 5 |
| ZnO | 3 |
| Stearinsäure | 1 |
| Schwefel | 0,5 |
| MBTS (Di(benzothiazol-2-yl)disulfid) | 1,5 |
| NFC / N550 (10 Vol.%) | 13,4 / 21,9 |

In Abbildung 53 ist beispielhaft der Verlauf des Mischvorgangs im Innenmischer gezeigt. Im ersten Abschnitt erfolgt die Plastifizierung des Kautschuks, danach erfolgt die Beimischung von Zuschlagsstoffen, hier ZnO und Stearinsäure und wie in diesem Beispiel, die Zugabe des Füllstoffs N550, dadurch wird ein deutlicher Anstieg des Drehmoments hervorgerufen. Durch die homogene Verteilung der hinzugefügten Stoffe während des Mischprozesses kommt es schließlich wieder zu einer Abnahme des Drehmoments und zur Ausbildung eines Plateaus. Abschließend wird das Vulkanisationssystem hinzugeben, dies setzt sich in diesem Fall aus Schwefel und dem Beschleuniger MBTS zusammen. Der Abfall des Drehmoments zwischen den einzelnen Schritten ist durch das Öffnen der Mischkammer und dem damit einhergehenden Wegfall des Stempeldrucks zu erklären.

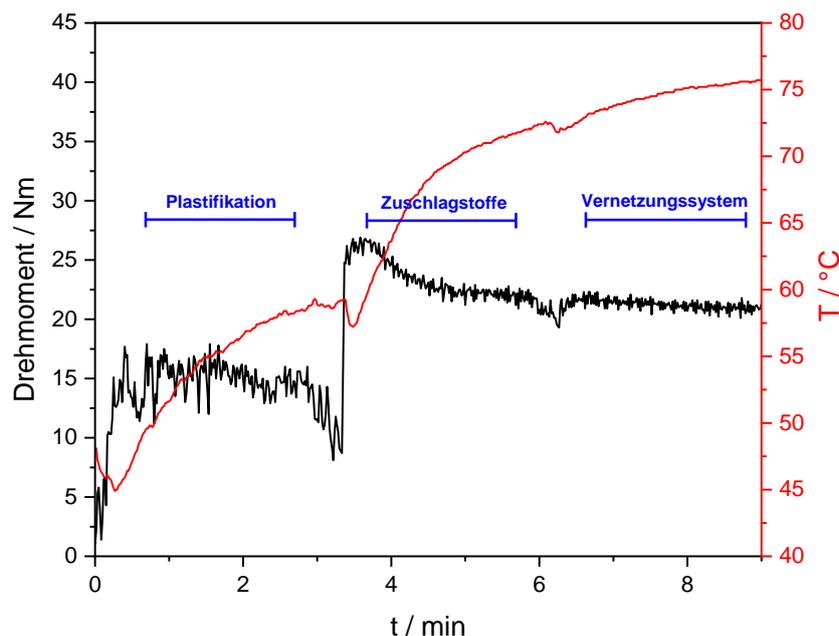


Abbildung 53: Verlauf eines Mischvorgangs am Beispiel eines rußgefüllten IIR-Compounds.

5.3.4 Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses

Nachdem die Cellulose „Exilva P01-L“ der Firma Borregaard ausgewählt wurde, wurde der Einfluss des Koagulationsverfahrens auf die resultierenden Mischungen untersucht. Die beiden Verfahren sind in Kapitel 5.3 detailliert beschrieben.

Aufgrund der limitierten Verfügbarkeit des IIR-Latex wurden die Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses nur am CR untersucht. Die daraus gezogenen Schlüsse werden im Anschluss auf den IIR übertragen.

Zunächst erfolgte eine amplitudenabhängige rheologische Charakterisierung an den unvulkanisierten Mischungen mithilfe von RPA-Messungen. Die Messungen wurden an Proben durchgeführt, die 0, 10, 15 und 20 Vol.% NFC enthalten. Die Messergebnisse sind in Abbildung 54 dargestellt. Anhand eines Vergleichs der Kurvenverläufe der RPA-Messungen beider Koagulationsverfahren ist kein signifikanter Unterschied festzustellen.

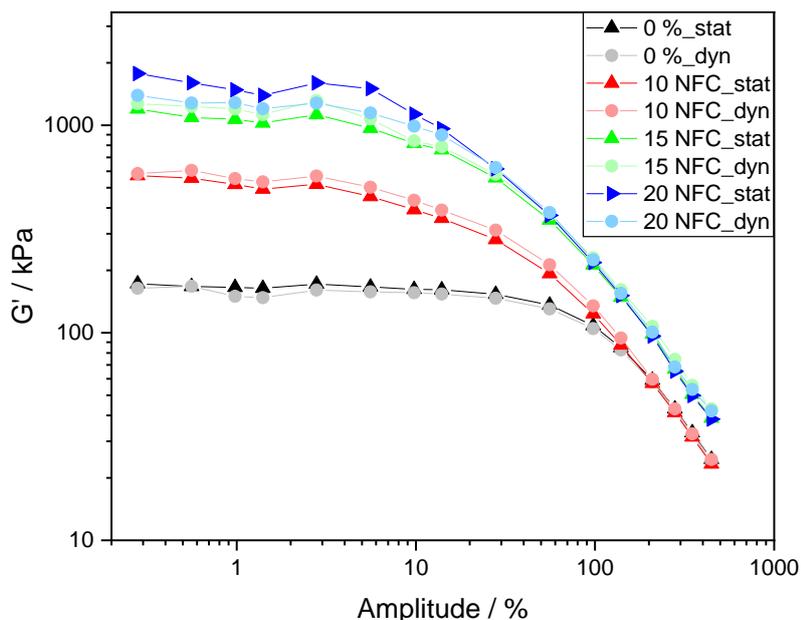


Abbildung 54: RPA-Messungen der statisch und dynamisch angefertigten Mischungen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Nach den RPA-Messungen wurde die rheologische Charakterisierung durch die Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens abgeschlossen. Als Vulkanisationstemperatur wurde 200°C gewählt.

Auch bei den Vulkameterkurven sind keine Unterschiede zu erkennen. Die jeweiligen Proben weisen das gleiche maximale Drehmoment auf. Die Vulkameterkurven sind in Abbildung 55 dargestellt. Allerdings weist die Vulkameterkurve der statisch koagulierten Probe mit 10 Vol.% NFC eine geringere Steigung, als die dynamisch koagulierte Probe auf und der Kurvenverlauf deutet darauf hin, dass die Vulkanisation noch nicht abgeschlossen ist. Dies könnte an einer zu geringen Einwaage des Beschleunigers 3-Methylthiazolidinthion (Rhenogran MTT-80) liegen. Außerdem handelt es sich bei den vorliegenden Daten um Einfachbestimmungen. Anhand eines Vergleichs mit den übrigen Messreihen ist somit davon auszugehen, dass diese Abweichung nicht aus den unterschiedlichen Koagulationsverfahren resultiert.

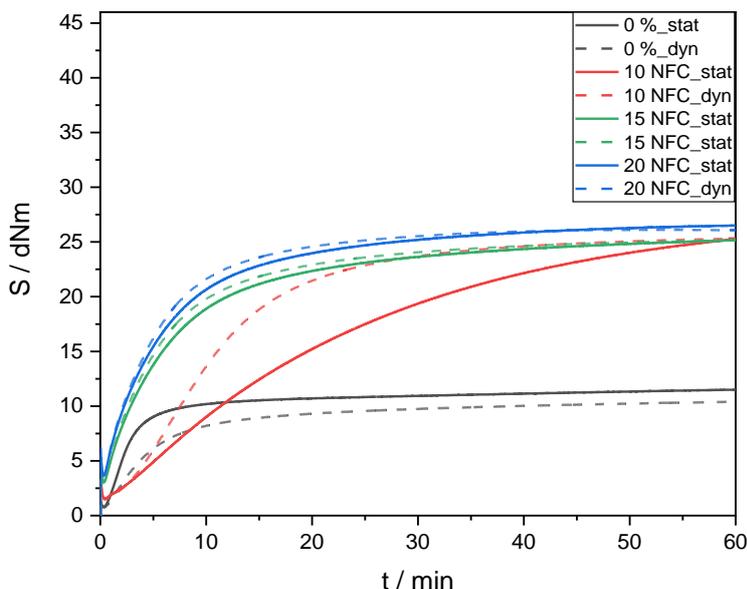


Abbildung 55: Vulkameterkurven der statisch und dynamisch angefertigten Mischungen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Anschließend wurden an den Vulkanisaten Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt, diese sind in Abbildung 56 dargestellt. Anhand dieser Messungen konnten ebenfalls keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Proben einer Füllstoffkonzentration (unterschiedliches Koagulationsverfahren) festgestellt werden. Nur die statisch koagulierte Probe, mit 10 Vol.% NFC, zeigt eine größere Abweichung im Vergleich zur dynamisch koagulierten Probe. Diese Abweichung konnte bereits bei den Vulkameterkurven festgestellt werden und ist vermutlich durch eine fehlerhafte Einwaage der Mischungsbestandteile zu begründen und wurde nicht durch das Koagulationsverfahren hervorgerufen.

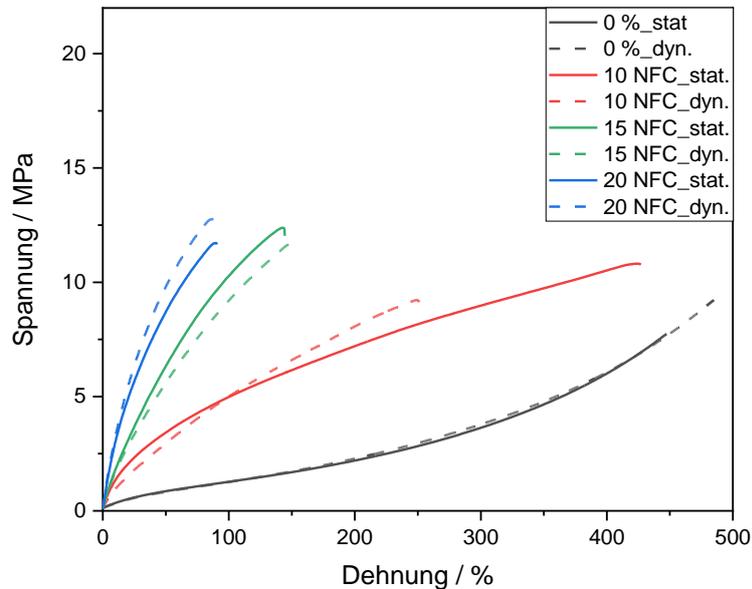


Abbildung 56: Zug-Dehnungs-Messungen der statisch und dynamisch angefertigten Mischungen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Unter Berücksichtigung der oben aufgeführten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass das Koagulationsverfahren in den betrachteten Systemen keinen Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften hat.

Aufgrund der Tatsache, dass bei dem CDLC-Verfahren deutlich weniger Einschlüsse von flüssigen Latexblasen bei der Koagulation aufgetreten sind und es deutlich effektiver zur Herstellung von größeren Mengen von Masterbatch-Materialien ist, wurde dieses Verfahren zur Herstellung der NFC-Masterbatch-Materialien ausgewählt.

5.4 Modifikation und Funktionalisierung von Cellulose

5.4.1 Komplexometrische Titration zur Bestimmung des Carboxylgehalts

Zur Bestimmung des Carboxylgehalts der Cellulose wurden vor und nach der TEMPO-Oxidation komplexometrische Ethylendiamintetraacetat (EDTA) Titrations durchgeführt. Die ursprüngliche Methode basiert auf den Arbeiten von Sobue und Okubo [129] und wurde von Fras et. al. [130] weiterentwickelt. Die Grundlage für diese Titration bildet ein Ionenaustausch zwischen Protonen der Carboxylgruppen und Calciumionen.

Zunächst wurde die zu untersuchende Menge Cellulose in einer Calciumacetatlösung bekannter Konzentration dispergiert. Anschließend wurde die Lösung filtriert und eine definierte Menge des Filtrats in ein Becherglas überführt. Zu der Lösung wurde der Indikator Murexid gegeben und der pH-Wert mithilfe von Natronlauge auf pH = 12 eingestellt. Murexid ruft im alkalischen Milieu eine blau/violette Färbung hervor, wenn keine Ionen zur Komplexbildung zur Verfügung stehen. Die Abnahme der freien Calciumionenkonzentration

konnte schließlich über eine Rücktitration mit einer EDTA-Lösung bekannter Konzentration bestimmt werden. [130]

Durch die Zugabe von Murexid verfärbt sich die alkalische calciumhaltige Lösung rosa (Abbildung 57 a → b), da sich ein Murexid-Calcium-Komplex ausbildet. Durch die Titration mit einer EDTA-Lösung wird das Calciumion aus dem Indikator-Komplex gelöst und vom EDTA komplexiert. Der EDTA-Calcium-Komplex (im Verhältnis 1:1) ist farblos und es ist ein Farbumschlag von rosa zu blau/violett zu beobachten (Abbildung 57 b → c → d). Dies entspricht der Farbe des freien Indikators Murexid im alkalischen Milieu. [131] Der Farbverlauf der Titration ist Abbildung 57 gezeigt.

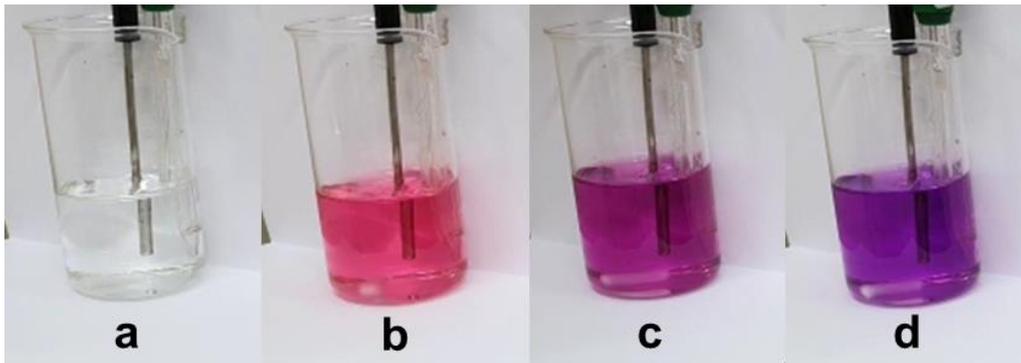


Abbildung 57: Farbübergang der EDTA-Titration einer calciumhaltigen, alkalischen Lösung. a) Lösung ohne Murexid, b) mit Murexid, c) nach der ersten Zugabe von EDTA-Lösung, d) Endpunkt der Titration.

Durch Subtraktion der bestimmten freien Calciumionen von der Ausgangskonzentration der Calciumacetatlösung kann schließlich der Carboxylgehalt der Cellulose bestimmt werden. Der Ionenaustausch zwischen den Calciumionen und den Carboxylgruppen der Cellulose kann entweder im Verhältnis 1 : 1 (Abbildung 58 Gleichung a) oder im Verhältnis 1 : 2 (Abbildung 58 Gleichung b) erfolgen [132] [133].

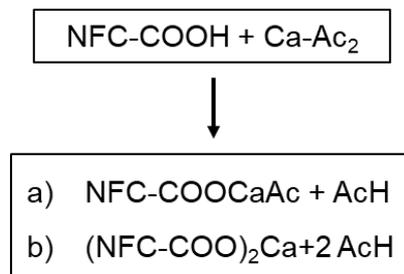


Abbildung 58: Mögliche Stöchiometrie der Ionenaustauschreaktion zwischen den Calciumionen und den Carboxylgruppen von Cellulose: a) Verhältnis 1:1 und b) Verhältnis 1:2, nach [130].

Die Reaktionskaskade, die zur Etablierung von Carboxylgruppen in Cellulose führt, ist zusammenfassend in Abbildung 59 dargestellt. Durch eine TEMPO-Laccase-Oxidation bei einem konstanten pH-Wert von 5 ist eine selektive Oxidation der C6-Hydroxidgruppe zugänglich. Diese wird zunächst in eine Aldehydgruppe überführt und reagiert schließlich durch eine Autoxidation zu einer Carboxylgruppe weiter. Die Bestimmung der Konzentration der Carboxylgruppen ist durch eine komplexometrische EDTA-Titration realisiert worden, dabei ist die Stöchiometrie der Ionenaustauschreaktion (1:1 oder 1:2) zu berücksichtigen.

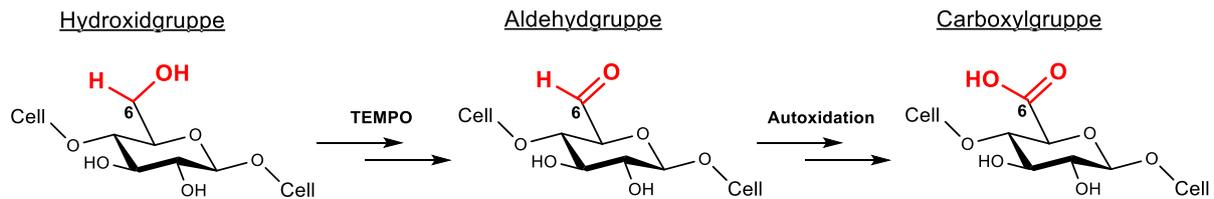


Abbildung 59: Reaktionskaskade der C6-Hydroxidgruppe über die Aldehydgruppe bis zur Carboxylgruppe.

Es wurden zwei verschiedene TEMPO-Konzentrationen gewählt, während die Konzentration der katalysierenden Laccase konstant bei 0,1 U/mL gehalten wurde. Die Laccase weist laut Herstellerangaben (Sigma Aldrich) eine Aktivität von 0,5 U/mg auf.

Zum einen wurden eine TEMPO-Konzentration von 0,1 mmol/L und zum anderen eine von 1 mmol/L gewählt. Die Proben, die Cellulose enthalten, die mit der geringeren TEMPO-Konzentration behandelt wurden, tragen das Kürzel „low“ und die mit der höheren Konzentration das Kürzel „high“.

Die bestimmten Carboxylgehalte sind in Abbildung 60 dargestellt. Die unbehandelte nanofibrillierte Cellulose trägt durch den Herstellungsprozess ebenfalls einige Carboxylgruppen an der Oberfläche. Durch die Oxidation mit der geringen TEMPO-Konzentration ist nur ein geringer Anstieg des Carboxylgehalts festzustellen. Durch die hohe TEMPO-Konzentration konnte etwa eine Verdopplung der Carboxylgruppen im Vergleich zur niedrigeren Konzentration erzielt werden.

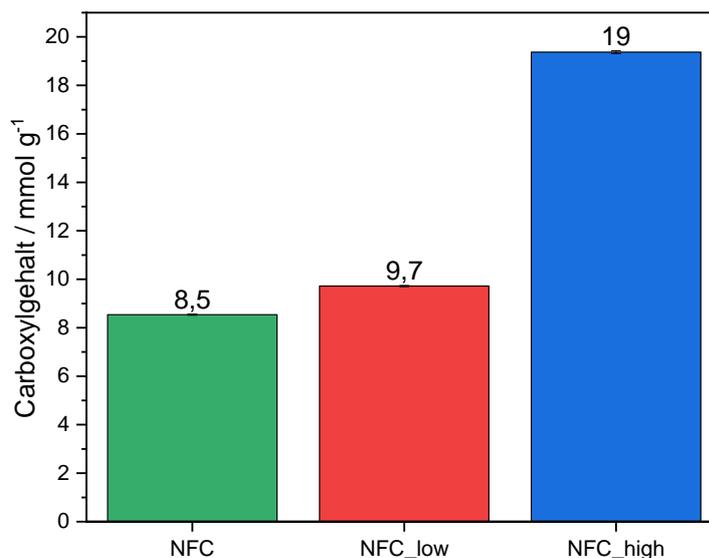


Abbildung 60: Bestimmte Carboxylgehalte von un behandelter Cellulose und den beiden TEMPO oxidierten Cellulose-Varianten.

5.5 Charakterisierung der CR-Komposite

5.5.1 Charakterisierung der N550- und NFC-Systeme

Da die Produkteigenschaften maßgeblich von der Füllstoffkonzentration abhängig sind, wurde zunächst die Perkolationschwelle des NFC- sowie des N550-Referenzsystems bestimmt. Die Perkolationschwelle ist der Bereich, ab dem davon ausgegangen werden kann, dass neben dem Polymernetzwerk auch ein durchgehendes Füllstoffnetzwerk vorliegt. Die Perkolationschwelle wurde mithilfe von RPA-Messungen bestimmt.

Es wurden Konzentrationsreihen von den NFC- sowie von den N550-Systemen in definierten Schritten von 0 bis 20 Vol.% hergestellt. Die Herstellung der NFC-Masterbatch-Materialien

erfolgte über das dynamische Koagulationsverfahren, während die N550-Systeme über das Schmelzmischverfahren angefertigt wurden.

Das Erreichen der Perkolationschwelle wird durch einen sprunghaften Anstieg des Speichermoduls deutlich. Dies ist sowohl beim NFC- als auch beim N550-System bei einem Übergang von 10 auf 15 Vol.% Füllstoffgehalt festzustellen. Die RPA-Messungen sind in Abbildung 61 dargestellt.

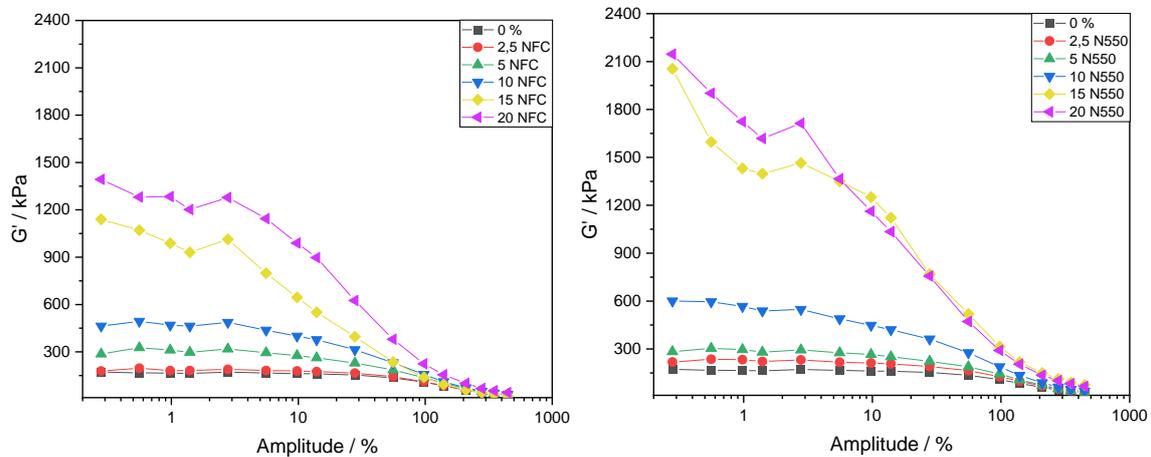


Abbildung 61: RPA-Messungen zur Bestimmung der Perkolationschwelle der NFC (links) und N550 (rechts) Mischreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

In Abbildung 62 ist der Verlauf des Payne-Effekts mit zunehmender Füllstoffkonzentration für die NFC- und die N550-Reihe dargestellt. Zur Berechnung des Payne-Effekts der jeweiligen Füllstoffkonzentration, wurde der Speichermodul bei einer Amplitude von 0,5 % von dem Speichermodul bei 446 % subtrahiert. Diese Auftragung verdeutlicht den sprunghaften Anstieg des Moduls zwischen 10 und 15 Vol.%, was der Perkolationschwelle entspricht.

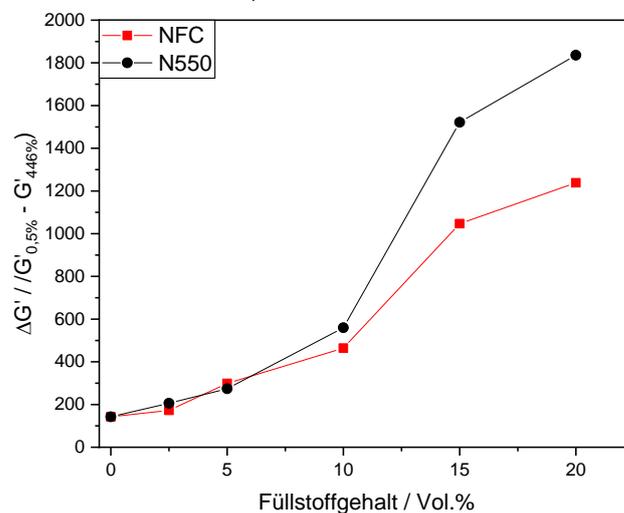


Abbildung 62: Auftragung des Payne-Effekts gegen die Füllstoffkonzentration, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Anschließend wurde das Vulkanisationsverhalten der beiden Füllstoffkonzentrationsreihen untersucht. Die Vulkameterkurven wurden bei 200°C über einen Zeitraum von einer Stunde aufgenommen und sind in Abbildung 63 dargestellt.

Ein Vergleich der Kurven der zwei Füllstoffsysteme untereinander zeigt, dass es bei beiden mit steigendem Füllstoffgehalt zu einem Anstieg des Drehmoments (S) kommt. Dieser Effekt ist bei den N550-Systemen stärker ausgeprägt. Insbesondere die Probe mit 20 Vol.% N550 weist einen deutlich stärkeren Anstieg im Drehmoment als die entsprechende NFC-Probe, auf.

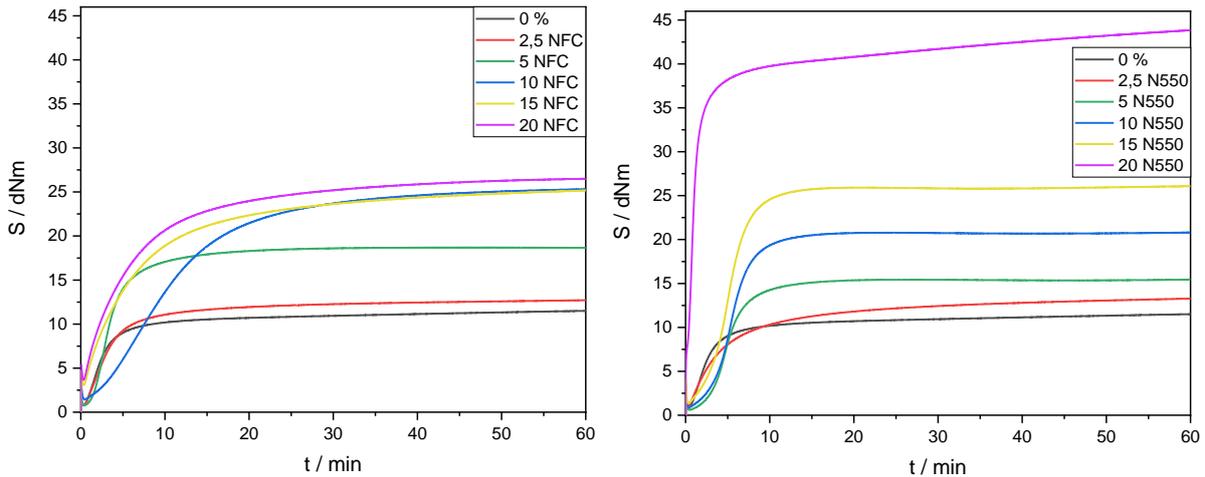


Abbildung 63: Vulkanometerkurven, die bei 200°C über einen Zeitraum von 1 h von der NFC- (links) und der N550-Konzentrationsreihe (rechts) gemessen wurden, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Eine Beurteilung des verstärkenden Effekts der Füllstoffe ist anhand der ΔS -Werte möglich. Diese sind in Abbildung 64 dargestellt. Ein Vergleich der beiden Füllstoffe zeigt, dass die NFC-Reihe einen höheren Anstieg der Messwerte bis zu einer Füllstoffkonzentration von 10 Vol.% aufweist. Bei höheren Konzentrationen ist kein weiterer Anstieg festzustellen. Bei der N550-Reihe ist ein kontinuierlicher Anstieg der ΔS -Werte festzustellen. Zudem wurde aus den ΔS -Werten der Verstärkungsfaktor nach Wolff berechnet. [134] Anhand dessen wird deutlich, dass mit NFC, bei geringeren Füllstoffanteilen, eine höhere Verstärkung erzielt werden kann als mit N550. Ab einem Füllstoffgehalt von 10 Vol.% ist bei NFC keine weitere Zunahme der Verstärkung mehr festzustellen, während es bei den N550-Systemen zu einem deutlichen Anstieg der Verstärkung kommt.

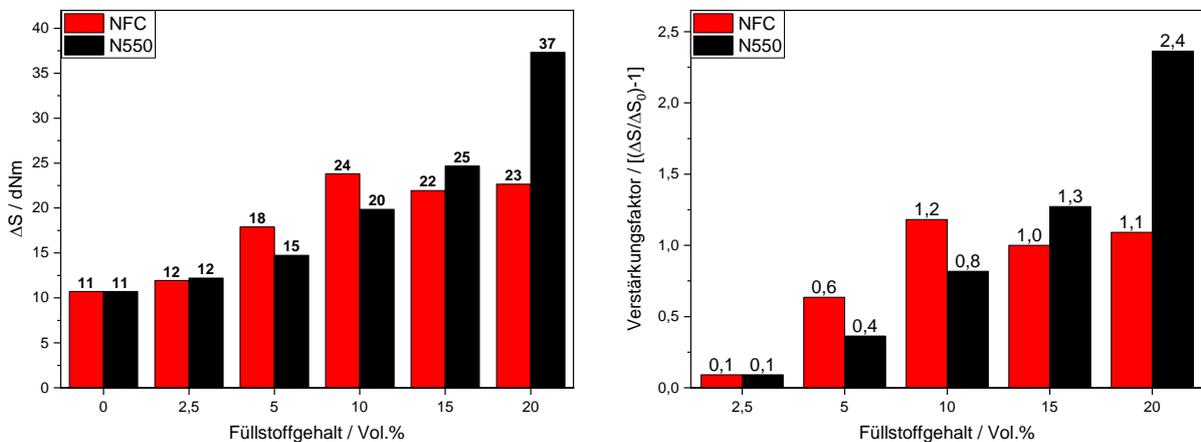


Abbildung 64: ΔS -Werte der NFC- und N550-Konzentrationsreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Anschließend wurden an den Vulkanisaten Zug-Dehnungs-Messungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 65 dargestellt. Ein Vergleich zwischen den beiden Füllstoffen zeigt, dass die NFC-Systeme einen deutlich steileren Kurvenverlauf bei niedrigen Dehnungswerten (< 100 %), aufweisen als die N550-Systeme. Dies deutet auf einen höheren verstärkenden Effekt der Cellulose in diesem Bereich hin. Die reduzierte Reißdehnung weist aber auch auf eine geringere Dispersion hin, was aufgrund der Polaritätsverhältnisse zu erwarten ist.

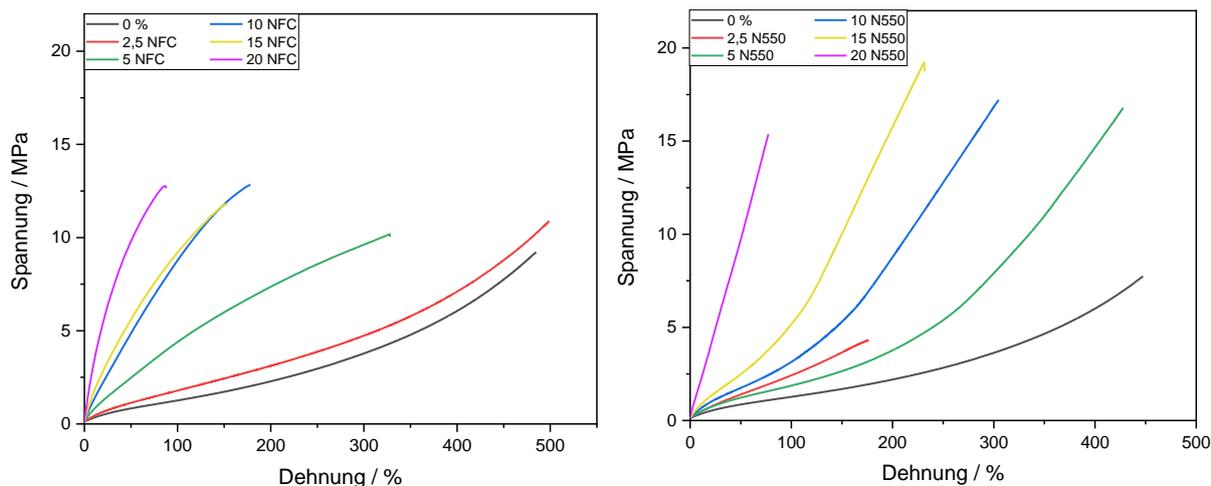


Abbildung 65: Zug-Dehnungs-Messungen der NFC- (links) und der N550-Konzentrationsreihe (rechts), als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Eine Auftragung der Spannung bei 50 % Dehnung gegen den Füllstoffgehalt, also der lineare Bereich der Zug-Dehnungskurven, ist in Abbildung 66 dargestellt. Dieser Bereich wird auch als E-Modul bezeichnet. Ein Vergleich, zwischen den NFC- und den N550-Systemen in diesem Bereich zeigt, dass die NFC-Systeme bis zu einem Füllstoffgehalt von 15 Vol.% deutlich höhere Werte aufweisen. Dies deutet darauf hin, dass der verstärkende Effekt der Cellulose in diesem Bereich stärker ausgeprägt ist als der des Rußes N550. Der sprunghafte Anstieg bei den N550-Systemen zwischen 15 und 20 Vol.% Füllgrad ist auf das Erreichen der Perkolationschwelle zurückzuführen.

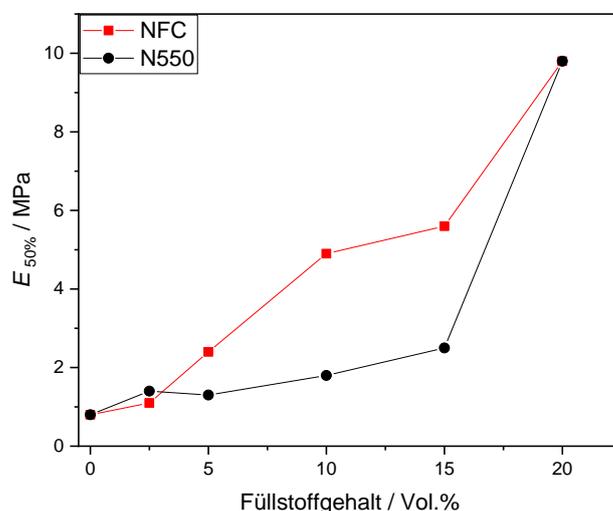


Abbildung 66: E-Modul der NFC- sowie N550-Konzentrationsreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Des Weiteren wurde die Härte in Shore A der Systeme gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 67 dargestellt. Erwartungsgemäß steigt die Härte mit steigendem Füllstoffgehalt an. Dieser Anstieg ist bei den NFC-Systemen stärker ausgeprägt als bei den N550-Systemen, wobei sich die Werte bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% annähern.

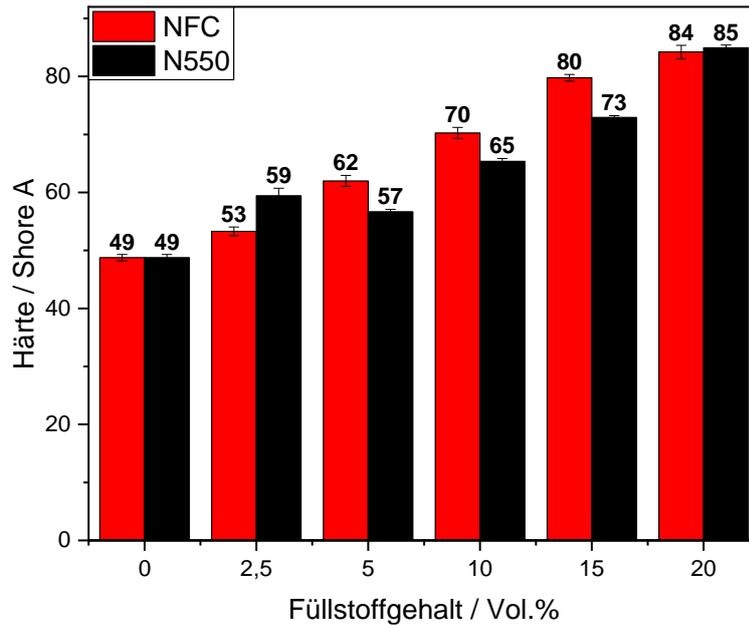


Abbildung 67: Härte in Shore A der NFC- sowie N550-Konzentrationsreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Dichten der Materialien wurden gemäß DIN EN ISO 1183-1 Verfahren A untersucht. Die ermittelten Dichten sind in Abbildung 68 dargestellt. Um eine bessere optische Auflösung der Unterschiede zu erreichen, wurde die y-Achse nicht vom Ursprung beginnend dargestellt. Die Dichte nimmt mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Die Zunahme ist bei der N550-Konzentrationsreihe stärker ausgeprägt als bei der NFC-Konzentrationsreihe. Dies resultiert aus der geringeren Dichte der Cellulose im Vergleich zum Ruß N550. Den größten Beitrag zur Dichte liefert allerdings die CR-Polymermatrix. Dies ist an den ungefüllten Proben zu erkennen.

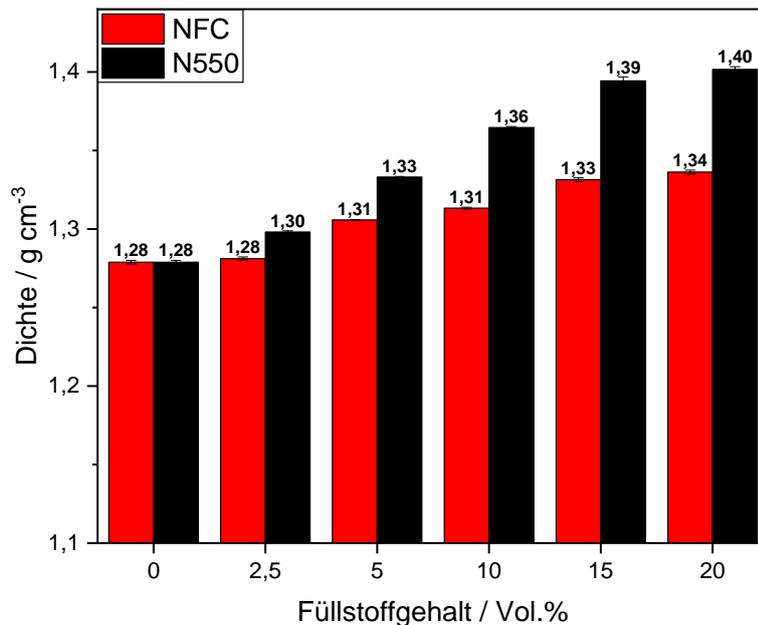


Abbildung 68: Dichten der NFC- sowie N550-Konzentrationsreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Zur Beurteilung der Beständigkeit gegenüber Lösemitteln wurden Quellungsmessungen in 2-Butanon durchgeführt.

Der Quellgrad der Proben der Füllstofffreien ist in Abbildung 69 dargestellt. Mit zunehmenden Füllstoffgehalt ist eine Abnahme des Quellgrads festzustellen. Diese Abnahme ist bei beiden Füllstoffsystemen gleichermaßen ausgeprägt. Je mehr Füllstoff in einer Probe vorhanden ist, desto weniger Polymer liegt prozentual vor. Der Füllstoff quillt nicht, darum nimmt mit steigendem Füllstoffanteil der Quellgrad ab. Außerdem führen die Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und dem Füllstoff dazu, dass ein Teil der Polymermatrix stark an den Füllstoff gebunden wird. Dieser Anteil des Polymers wird als „bound rubber“ bezeichnet und ist so stark an den Füllstoff adsorbiert, dass er nicht oder nur wenig quillt [55]. Dies ist ein weiterer Grund, warum mit steigendem Füllstoffgehalt der Quellgrad abnimmt.

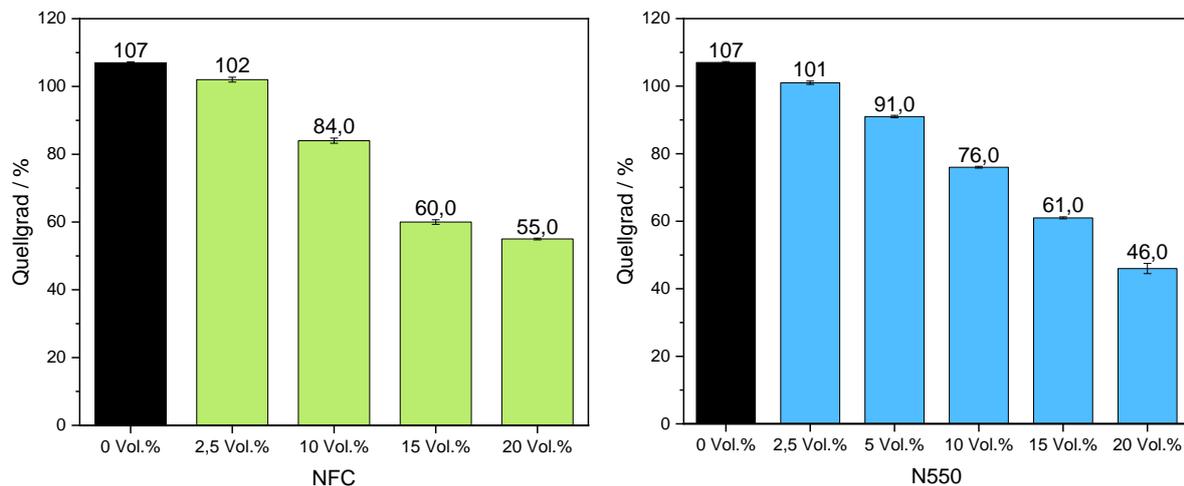


Abbildung 69: Quellgrade der NFC- (links) sowie N550-Konzentrationsreihe (rechts), als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Zur Beurteilung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen wurde der Kraus-Plot auf die N550- und die NFC-Konzentrationsreihe angewendet. Die lineare Regression der zwei Füllstofffreien ist in Abbildung 70 dargestellt.

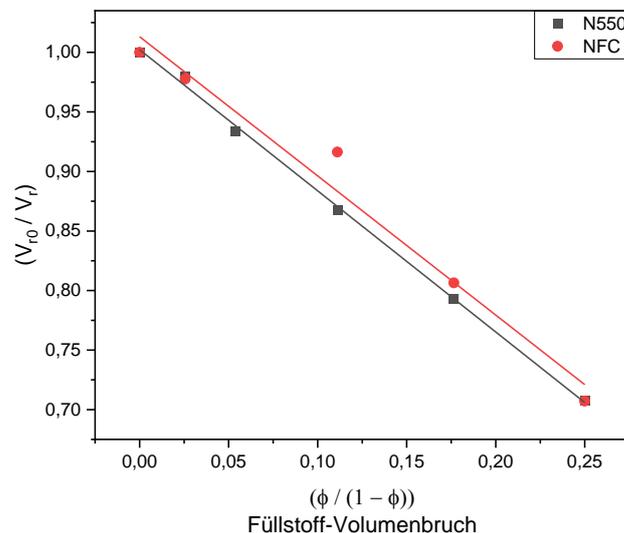


Abbildung 70: Lineare Regressionen zur Bestimmung der Kraus-Parameter der N550- und NFC-Konzentrationsreihe in einer CR-Polymermatrix.

Anhand der Steigung der Regression kann wie beschrieben die spezifische Materialkonstante C bestimmt werden. Je größer die spezifische Materialkonstante, desto stärker sind die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Füllstoff. Die Steigung und die Materialkonstante sind für beide Füllstoffe in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Steigung der linearen Regression und die berechneten Materialkonstanten der NFC- und N550-Reihe.

| Probe | Steigung m | Materialkonstante C |
|---------|------------------|---------------------|
| CR_NFC | $-1,19 \pm 0,02$ | 2,1 |
| CR_N550 | $-1,17 \pm 0,11$ | 2,1 |

Anhand dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen NFC und CR sowie N550 und CR fast identisch sind. Die Abweichungen dieser Messresultate zu den Ergebnissen aus den Vorversuchen (siehe Abbildung 51) kann durch die höhere Anzahl an Messpunkten in den weiterführenden Untersuchungen begründet werden. Dies deutet darauf hin, dass die höheren Polaritätsunterschiede zwischen der CR-Matrix und der Cellulose, im Vergleich zum Ruß, durch das hohe Aspektverhältnis ausgeglichen werden.

5.5.2 Permeationsmessungen der CR-Komposite

Die Permeabilität eines Gummimaterials kann durch die Wahl des Füllstoffes maßgeblich beeinflusst werden. Damit die Durchlässigkeit möglichst gering ist, müssen zum einen die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen stark ausgeprägt sein und zum anderen sollte der Füllstoff den Diffusionsweg des Permeaten innerhalb des Materials verlängern. Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses stellt Cellulose einen idealen Füllstoff für die Verringerung der Permeabilität eines Gummiartikels dar.

5.5.2.1 Prozessoptimierung zur Fertigung der Permeations-Prüfkörper

Zur Herstellung geeigneter Prüfkörper musste zunächst eine Optimierung der Vulkanisationsbedingungen durchgeführt werden.

Bei einer Vulkanisationstemperatur von 200°C war es nicht möglich Prüfkörper herzustellen, die mit dem Gerät geprüft werden konnten. Die Vulkanisate waren nicht planar und wiesen keine einheitliche Probendicke auf. Die geringe Inkubationszeit der Mischungen ist der Grund für die resultierenden fehlerhaften Prüfkörper. Durch die geringe Inkubationszeit setzte die Vernetzung ein, bevor die gesamte Pressform mit der Mischung ausgefüllt war.

Eine Reduktion der Vulkanisationstemperatur auf 140°C führt zu einer Erhöhung der Inkubationszeit und ermöglicht so die Fertigung planarer Prüfkörper einheitlicher Dicke. In Abbildung 71 sind beispielhaft zwei Prüfkörper, die 15 Vol.% N550 enthalten, gezeigt, die bei 160°C und bei 140°C hergestellt wurden.

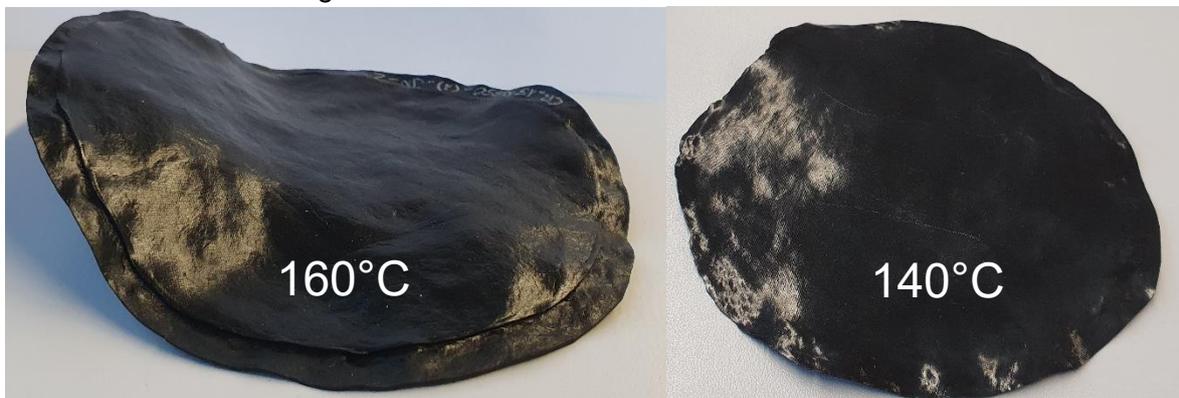


Abbildung 71: Hergestellte Prüfkörper einer CR-N550 Mischung mit 15 Vol.% Füllstoffgehalt, die bei 160°C (links) und 140°C (rechts) vulkanisiert wurden.

Die Vulkameterkurven der stufenweisen Anpassung der Vulkanisationstemperatur sind in Abbildung 72 für die CR-Systeme mit 10 und 15 Vol.% N550 dargestellt. Aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit des Rußes gegenüber der Cellulose wurde die Anpassung an rußgefüllten

Proben überprüft, um sicher zu stellen, dass die Temperaturreduktion auch bei Mischungen mit einem höheren Füllstoffgehalt zu Prüfkörpern führt, die untersucht werden können. Durch die Herabsetzung der Temperatur steigen die Vulkameterkurven weniger steil im Anfangsbereich der Vulkanisation an. Dieser Effekt ist bei einer Reduktion auf 160°C nur schwach ausgeprägt. Bei einer Temperatur von 140°C ist die Zunahme der Inkubationszeit deutlich am Kurvenverlauf zu erkennen. Eine Erhöhung der Füllstoffkonzentration führt zu einer besseren Wärmeleitfähigkeit des gesamten Systems. Dies führt wiederum zu einer Abnahme der Inkubationszeit und wird durch einen Vergleich der Vulkameterkurven, die bei 140°C gemessen wurden, deutlich.

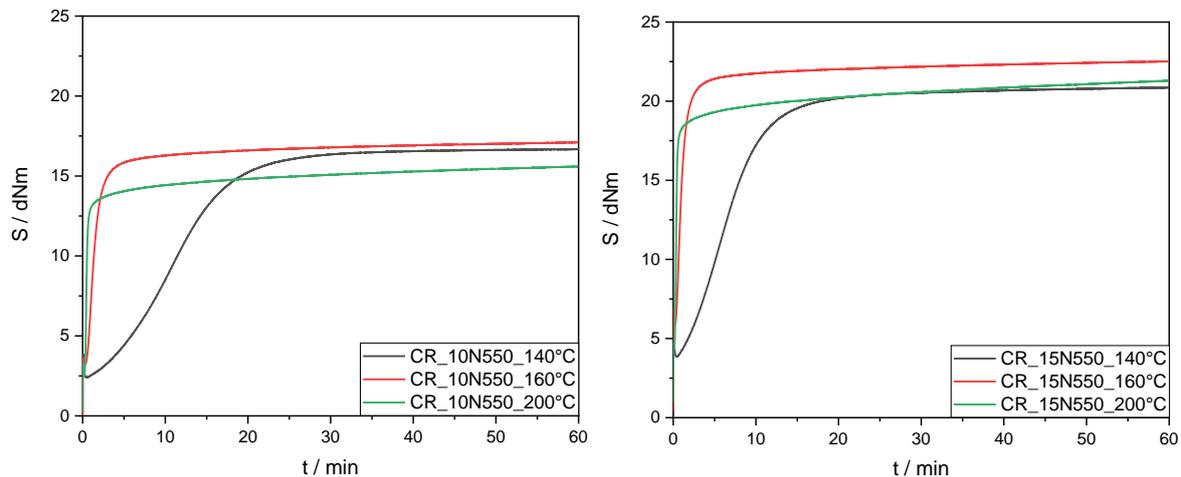


Abbildung 72: Vulkameterkurven, die die stufenweise Anpassung der Vulkanisationstemperatur des CR-Systems mit 10 Vol.% (links) und 15 Vol.% N550 (rechts) zeigen.

Die Optimierung der Vulkanisationstemperatur wurde an den CR-N550-Kompositen durchgeführt, da diese Materialien in ausreichenden Mengen zur Verfügung standen. Die Anpassung der Vulkanisationstemperatur der CR-NFC-Komposite erfolgte anhand von Erfahrungswerten. Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Cellulose wurde eine Vulkanisationstemperatur von 160°C gewählt. Die Vulkameterkurven der N550- und NFC-Konzentrationsreihe sind in Abbildung 73 dargestellt. Bei den Vulkameterkurven der N550-Reihe ist ein stufenweiser Anstieg des Drehmoments und eine Abnahme der Inkubationszeit mit steigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Die Vulkameterkurven der NFC-Reihe zeigen ebenfalls einen stufenweisen Anstieg des Drehmoments. Im Gegensatz zu der N550-Reihe ist jedoch eine Abnahme der Inkubationszeit mit steigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Aufgrund der geringeren Wärmeleitfähigkeit der Cellulose im Vergleich zum Ruß war dies zu erwarten. Des Weiteren hat der pH-Wert einen Einfluss auf die Vulkanisationsgeschwindigkeit. Je niedriger der pH-Wert eines Füllstoffs ist, desto langsamer verläuft die Vulkanisation. Cellulose weist aufgrund der zahlreichen Hydroxidgruppen an der Oberfläche einen leicht sauren pH-Wert auf. Dies erklärt ebenfalls die längeren Vulkanisationszeiten mit ansteigendem Füllstoffgehalt, im Vergleich zu den N550-Systemen. Außerdem haben die Cellulose-Proben mit mehr als 5 Vol.% NFC das Plateau nach 60 min noch nicht erreicht.

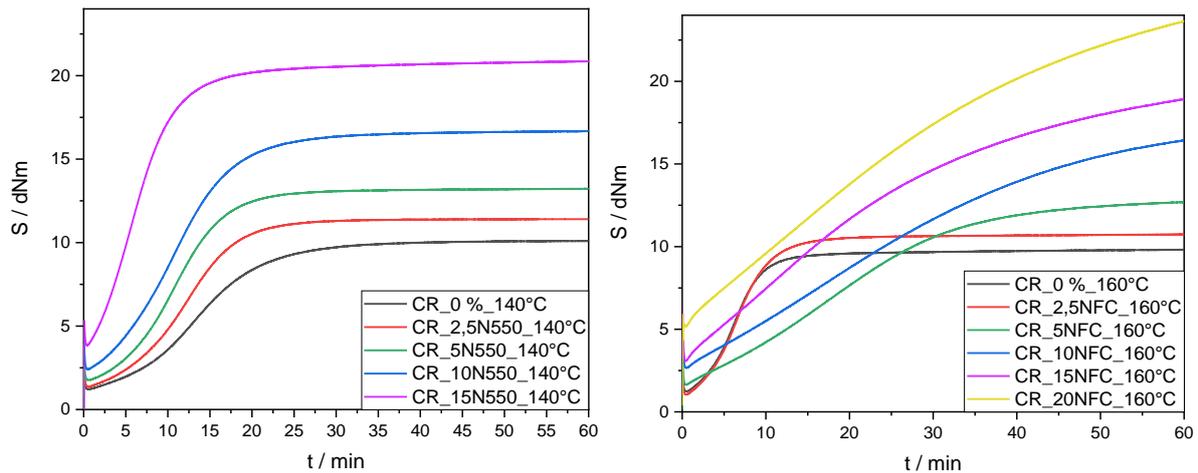


Abbildung 73: Vulkameterkurven der N550-CR-Konzentrationsreihe (links), die bei 140°C vulkanisiert wurden und Vulkameterkurven der NFC-CR-Konzentrationsreihe (rechts), die bei 160°C vulkanisiert wurden.

In Abbildung 74 ist ein vulkanisierter CR-NFC-Prüfkörper mit einem Füllstoffgehalt von 15 Vol.% gezeigt. Der Prüfkörper ist durchgehend planar und weist eine einheitliche Dicke von etwa 1,3 mm auf.



Abbildung 74: CR-NFC-Prüfkörper für Permeationsmessungen mit einem Füllstoffgehalt von 15 Vol.%.

5.5.2.2 Ergebnisse der Permeationsmessungen der CR-Komposite

Mithilfe des Gas-Transmissions-Testgeräts können die Permeabilität und der Diffusionskoeffizient bestimmt werden. Diese Größen beziehen die Dicke der Prüfkörper mit ein und ermöglichen so einen Vergleich der Materialeigenschaften.

Eine Auftragung der Permeabilität und des Diffusionskoeffizienten gegen den Füllstoffgehalt sind in Abbildung 75 dargestellt. An diesen Messergebnissen wurde eine lineare Regression durchgeführt. Anhand der Trendlinien ist zu erkennen, dass es bei beiden Füllstoff-Konzentrationsreihen zu einer nahezu identischen Abnahme der Permeabilität und des Diffusionskoeffizienten gekommen ist.

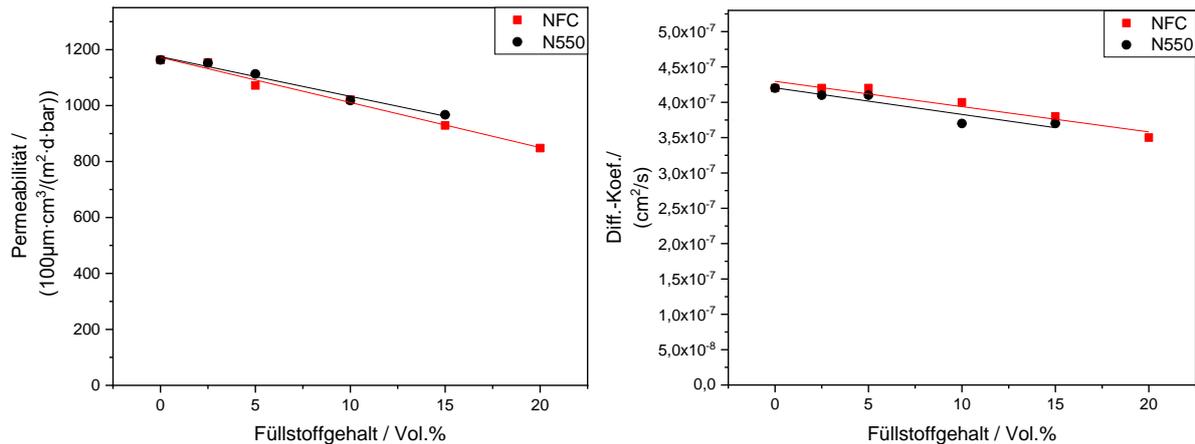


Abbildung 75: Permeabilität (links) und Diffusionskoeffizient (rechts) der NFC- und N550-Konzentrationsreihe, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Permeationsmessungen zeigen, dass NFC die Permeabilität der Materialien mindestens genauso stark reduzieren, wie N550.

5.5.3 Charakterisierung der Silica- sowie der silanisierten Silica und NFC-Systeme

Sowohl Silica als auch Cellulose sind polar. Um die Polaritätsunterschiede zur unpolaren Polymermatrix zu reduzieren, werden diese mithilfe von Organosilanen hydrophobiert. Außerdem reduziert diese Funktionalisierung eine Agglomeration der Füllstoffe. Diese Optimierungen führen dazu, dass die Füllstoffe besser in der Polymermatrix dispergiert werden können und das volle Verstärkungspotential ausgeschöpft werden kann.

Neben den rußgefüllten (N550) Proben wurden auch Silica (VN3) Proben hergestellt, um die Auswirkungen der Silanisierung mit den drei verschiedenen Cellulose-Systemen (NFC und die beiden oxidierten Cellulose-Varianten NFC_low und NFC_high) vergleichen zu können.

Zum Vergleich aller untersuchten Füllstoffsysteme wurden die Ergebnisse der N550-Konzentrationsreihe aus Kapitel 5.5 in einigen Abbildungen ebenfalls mit dargestellt.

Aufgrund der Verfügbarkeit in technischen Mengen, wurde der Chloropren-Latex für die grundlegende Charakterisierung der oxidierten Cellulose ausgewählt. Danach sollen die aussichtsreichsten Modifikationen auf die IIR-Systeme übertragen werden.

Das allgemeine Mischrezept ist in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Beispielmischrezeptur der silanhaltigen NFC- und Silica-Systeme.

| Komponente | phr |
|--|------------|
| CR | 100 |
| n-Octyltriethoxysilan (Silan (Si 208)) | 1,5 |
| ZnO | 5 |
| Stearinsäure | 1 |
| 3-Methylthiazolidinthion-2 (Rhenogran MTT80) | 1,2 |
| MgO | 4 |
| NFC / VN3 (10 Vol.%) | 9,5 / 17,2 |

Der Mischvorgang der Silanisierung ist in Abbildung 76 beispielhaft dargestellt. Nach der Zugabe der Zugschlagstoffe und des Füllstoffes erfolgt der Silanisierungsschritt. Nach der Zugabe des Silans wird die Drehzahl der Rotoren deutlich erhöht, um die Temperatur zu steigern. Damit die Silanisierung erfolgreich und vollständig ablaufen kann sollte die Temperatur im Innenmischer für mindestens 5 min konstant über 140°C gehalten werden.

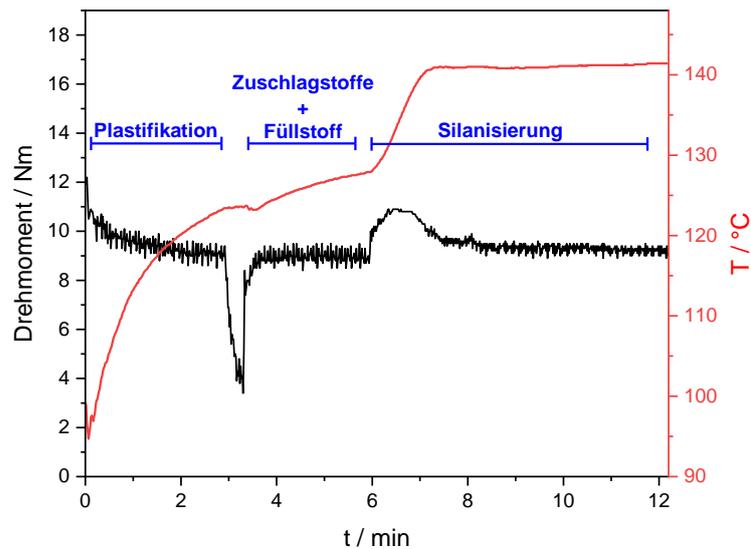


Abbildung 76: Beispiel eines Mischprozessverlaufs mit Silanisierungsschritt.

Der Einfluss der Silanisierung auf die NFC- und Silica-Systeme wurde mithilfe von RPA-Messungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Silanisierung keine Auswirkungen auf die resultierenden Speichermodule hat. Dies gilt für beide Füllstoffsysteme. Die Silanisierung hat zu einer Hydrophobierung der Cellulose geführt. Dadurch sollte der Füllstoff besser in der Polymermatrix dispergiert werden können, zudem wird durch die Funktionalisierung einer Agglomeration des Füllstoffs entgegengewirkt. Deshalb wurde mit einer Abnahme des Speichermoduls bei höheren Füllgraden gerechnet. Die geringe Anzahl der C-6-Hydroxidgruppen ist vermutlich der Grund für das Ausbleiben dieser Erwartungen (siehe 3.2.3.1). Die Silanisierung sollte bevorzugt an der C-6 Position erfolgen, da die primären Hydroxidgruppen eine höhere Reaktivität, als die sekundären Hydroxidgruppen aufweisen (siehe 3.2.4.1). Die RPA-Messungen der NFC- und Silica-Konzentrationsreihe sind in Abbildung 77 dargestellt.

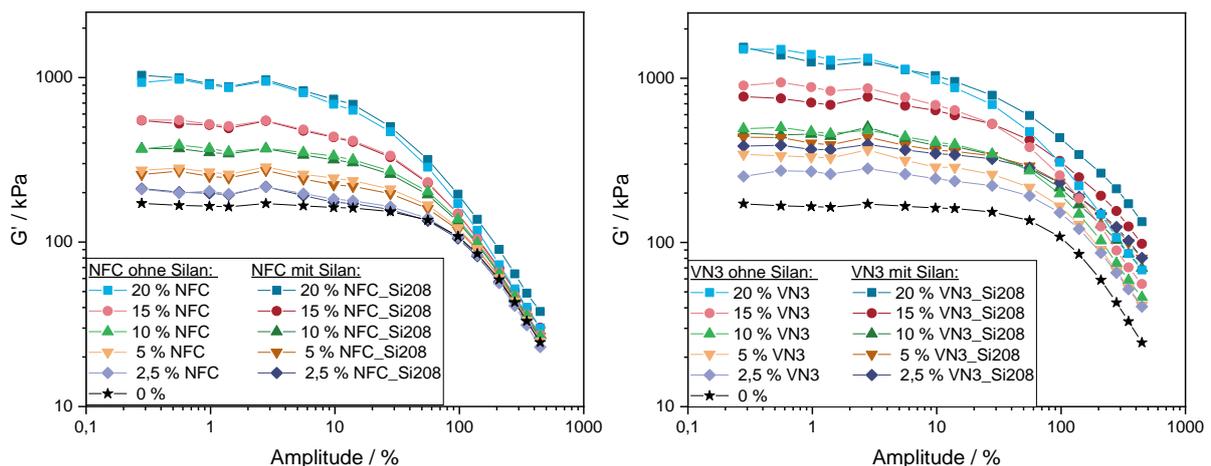


Abbildung 77: RPA-Messungen der nicht silanisierten und silanierten NFC-Konzentrationsreihe (links) und die entsprechenden Silica-Messungen (rechts), als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die größten Auswirkungen auf das Speichermodul sind bei den Systemen mit den höchsten Füllstoffgehalten festzustellen. In Abbildung 78 sind zum Vergleich alle Systeme mit 20 Vol.% Füllstoffgehalt dargestellt. Die Silica-Systeme weisen die höchsten Speichermodule auf. Danach folgen die NFC-Systeme, die nicht oxidiert wurden. Die hochoxidierten NFC-Systeme liegen etwas darunter und die geringsten Speichermodule weisen die niedrigoxidierten NFC-

Systeme auf. Es wurde erwartet, dass es durch die Oxidation der Cellulose zu einem Anstieg des Speichermoduls kommt, weil die Polarität der Cellulose erhöht wurde und damit einhergehend die Tendenz zur Agglomeration steigen sollte. Dies konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich mit dem Silica-Silan-System (VN3) zeigt, dass der Effekt der Silanisierung, also eine Herabsetzung der Polaritätsunterschiede, auch bei diesem etablierten System bei den RPA-Messungen nicht deutlich sichtbar ist.

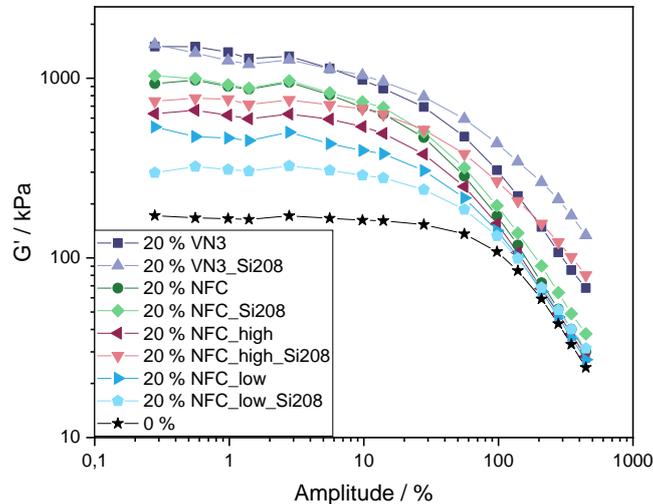


Abbildung 78: RPA-Messungen aller CR-Systeme mit silanisiertem und nicht silanisiertem Füllstoff. Der Füllstoffgehalt beträgt jeweils 20 Vol.%.

Eine Auftragung des Payne-Effekts, der nicht silanisierten Füllstoffe zeigt, dass die Konzentrationsreihen der N550-, Silica- (VN3) und der unbehandelte NFC-Systeme einen sprunghaften Anstieg aufweisen. Dieser deutet auf ein Überschreiten der Perkolationschwelle hin und ist bei diesen drei Systemen zwischen 10 und 15 Vol.% festzustellen. Bei den oxidierten NFC-Systemen (NFC_low und NFC_high) ist anhand des niedrigen Verlaufs der Speichermodule davon auszugehen, dass sich noch kein Füllstoffnetzwerk ausgebildet hat. Die silanisierten Füllstoffkonzentrationsreihen weisen einen analogen Verlauf der Speichermodule auf. Der sprunghafte Anstieg des Speichermoduls tritt jedoch erst zwischen 15 und 20 Vol.% auf.

Insgesamt weisen die silanisierten Systeme tendenzielle etwas niedrigere $\Delta G'$ -Werte auf. Dies ist zum einen mit dem weichmachenden Effekt des Silans und zum anderen mit der Hydrophobierung der Füllstoffe und der daraus resultierenden besseren Dispersion dieser zu begründen. In Abbildung 79 sind links die Verläufe der nicht silaniserten Füllstoffe und rechts daneben die Verläufe der silaniserten Systeme dargestellt. In der rechten Grafik ist zudem die nicht silaniserte NFC-Konzentrationsreihe, zum besseren Vergleich, dargestellt.

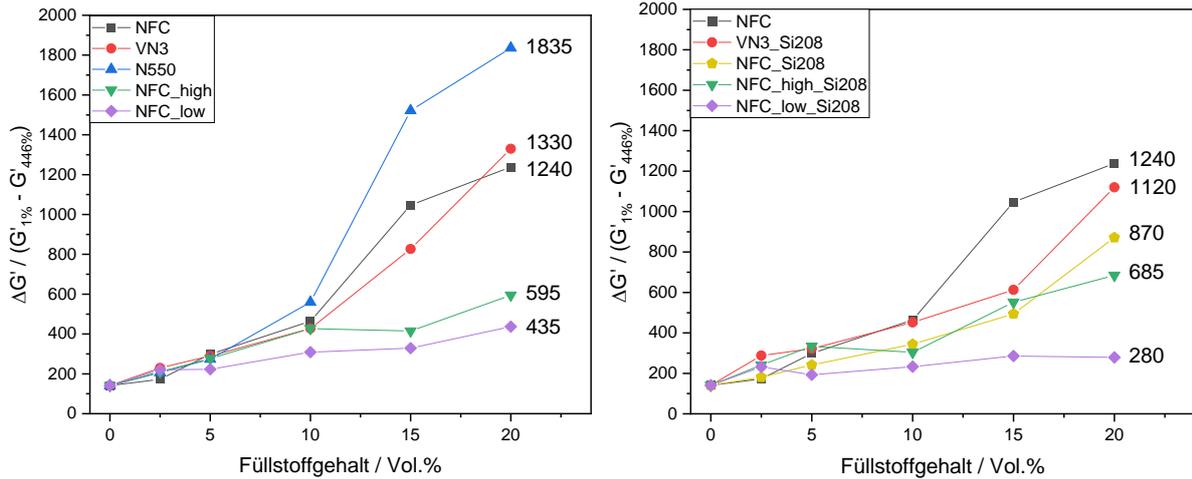


Abbildung 79: Verlauf des Payne-Effekts der nicht silaniserten (links) und der silaniserten (rechts) Füllstoff-Konzentrationsreihen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Beim Vulkanisationsverhalten der Mischungen konnten durch die Silanisierung Unterschiede festgestellt werden. Die silaniserten Proben sind in den folgenden Grafiken durch gestrichelte Linien in den entsprechenden Farben dargestellt.

Sowohl bei den Silica- als auch bei den NFC-Systemen wurde durch die Silanisierung eine Reduktion der Inkubationszeit erreicht. Dies ist an dem steileren Anstieg der Kurven im Anfangsbereich zu erkennen und ist auf die Reaktion der Alkoxygruppen des Silans mit den Silanolgruppen des Silicas zurückzuführen. Durch diese Reaktionen werden weniger Zink und Beschleunigungschemikalien durch das Silica inhibiert und die Vernetzungsreaktionen können schneller ablaufen [135]. Außerdem erreichen die silaniserten Proben eher ein Plateau als die nicht silaniserten Proben.

Die Konzentrationsreihe der silaniserten und der nicht silaniserten Silica-Systeme ist in Abbildung 80 dargestellt.

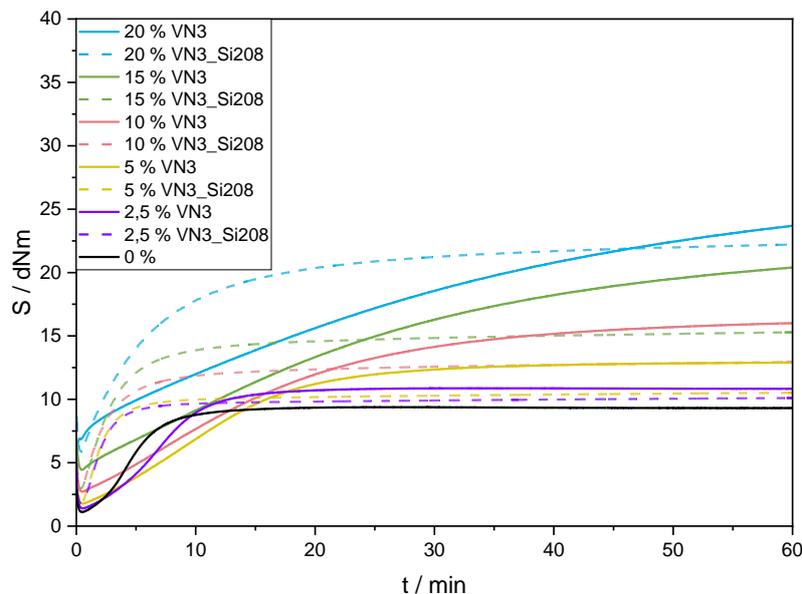


Abbildung 80: Vulkanometerkurven der silaniserten (gestrichelte Linien) und der nicht silaniserten (durchgezogene Linie) Silica-Systeme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Bei den NFC-Mischungen weist die silanierte Probe mit einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.%, im Vergleich zur nicht silaniserten Probe, einen Anstieg im maximalen Drehmoment auf. Dies deutet auf eine bessere Verteilung des Füllstoffs in der Polymermatrix und eine stärkere

Vernetzung der Proben hin. Durch die Silanisierung der Cellulose wurde vermutlich analog zum Silica die chemische Reaktivität der NFC-Oberfläche herabgesetzt, dadurch wurden weniger Vernetzungschemikalien unwirksam und es konnten mehr Vernetzungsstellen aufgebaut werden.

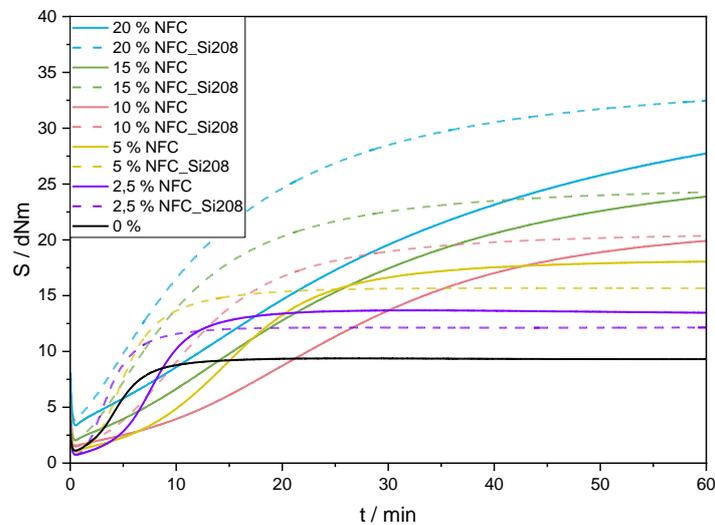


Abbildung 81: Vulkameterkurven der silanisierten (gestrichelte Linien) und der nicht silanisierten (durchgezogene Linie) Cellulose-Systeme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Ein Vergleich aller Füllstoffsysteme mit einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% zeigt, dass die nicht oxidierte, silanisierete NFC-Probe den größten Anstieg des Drehmoments aufweist. Darauf folgen die nicht oxidierte NFC-Mischungen und die hochoxidierte, nicht silanisierete NFC-Probe. Danach kommen die beiden Silica-Systeme und die niedrig oxidierte NFC-Mischung. Die „high“ und „low“ oxidierten und silanisiereten NFC-Proben liegen darunter. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Messungen der Speichermodule. Die nicht oxidierten NFC-Proben weisen, im Vergleich zu den übrigen NFC-Systemen, die höchsten Werte für die Speichermodule auf. Das geringere Drehmoment der beiden oxidierten und silanisiereten Cellulose-Systeme deutet auf eine schwächer ausgeprägte Vernetzung dieser Systeme, im Vergleich zum nicht oxidierten NFC-System, hin. Durch den Oxidationsvorgang könnte die Stabilität der Cellulose-Ketten verringert worden sein. [136] Durch den hohen Energieeintrag beim Mischvorgang könnte es dann zu einem Abbau der Fasern gekommen sein. Die oben beschriebenen Vulkameterkurven sind in Abbildung 82 dargestellt.

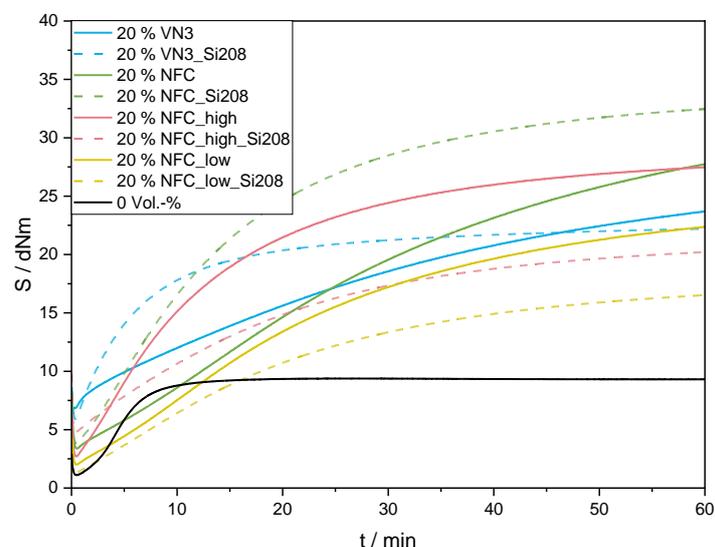


Abbildung 82: Vergleich der Vulkameterkurven aller Füllstoffsysteme mit 20 Vol.% Füllstoffgehalt, als Polymermatrix zur CR eingesetzt.

Zur Beurteilung der verstärkenden Wirkung der Füllstoffe wurden die ΔS -Werte der Mischungen bestimmt. Dabei konnte festgestellt werden, dass es mit einem Anstieg der Füllstoffkonzentrationen in fast allen Fällen zu einem Anstieg des Drehmoments gekommen ist. Nur die gering oxidierte NFC- sowie die hochoxidierte, silanisierte NFC-Konzentrationsreihen weichen in einigen Punkten von diesem Trend ab. Die höchsten Werte und die damit voraussichtlich größte Verstärkung, weisen die beiden nicht oxidierten NFC-Konzentrationsreihen (silanisiert und nicht silanisiert) auf.

Die leichte Abnahme der ΔS -Werte der übrigen Systeme, die bei den silanisierten Proben festzustellen ist, kann mit dem weichmachenden Effekt des Silans erklärt werden. Dies korreliert mit den Ergebnissen der RPA-Untersuchungen (Abbildung 79).

Der Verlauf der ΔS -Werte aller Füllstoffsysteme, mit ansteigendem Füllstoffgehalt, ist in Abbildung 83 dargestellt.

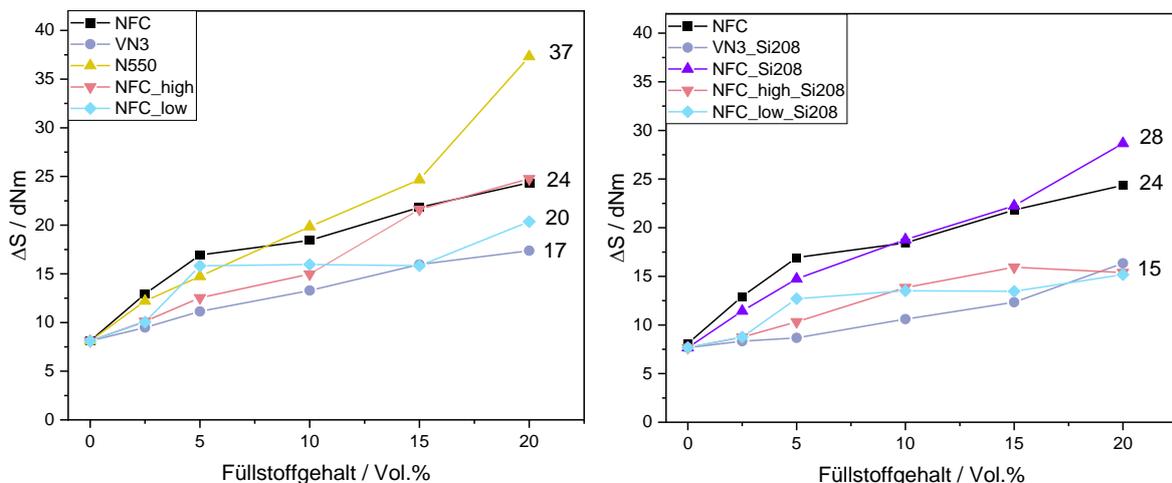


Abbildung 83: ΔS -Werte der Vulkameterkurven aller Füllstoffsysteme. Links die nicht silanisierten und rechts die silanisierten Konzentrationsreihen, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Charakterisierung der Zug-Dehnungskurven ermöglicht, in Kombination mit den vorangegangenen Untersuchungen, ebenfalls eine Beurteilung des verstärkenden Effekts der Füllstoffe. In Abbildung 84 sind die Zug-Dehnungs-Messungen aller hergestellten Füllstoffsysteme mit einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% dargestellt.

Ein Vergleich der Kurven zeigt, dass die Silanisierung bei allen Füllstoffsystemen zu einer Verringerung der Spannungswerte bei gleicher Dehnung gegenüber der jeweiligen nicht silanisierten Probe geführt hat. Mit Ausnahme der niedrig oxidierten und silaniserten Probe, weisen die übrigen silanisierten Proben geringere Reißdehnungswerte als die nicht silanisierten Proben auf. Diese Ergebnisse korrelieren mit den vorangegangenen Messungen des Vulkanisationsverhaltens und sind analog auf einen Weichmachereffekt des Silans zurückzuführen.

Außerdem weisen die Cellulose-Systeme vergleichbare oder höhere Reißfestigkeiten als die Silica-Systeme auf. Dies deutet auf stärker ausgeprägte Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen hin und lässt auf ein größeres Verstärkungspotential der Cellulose schließen.

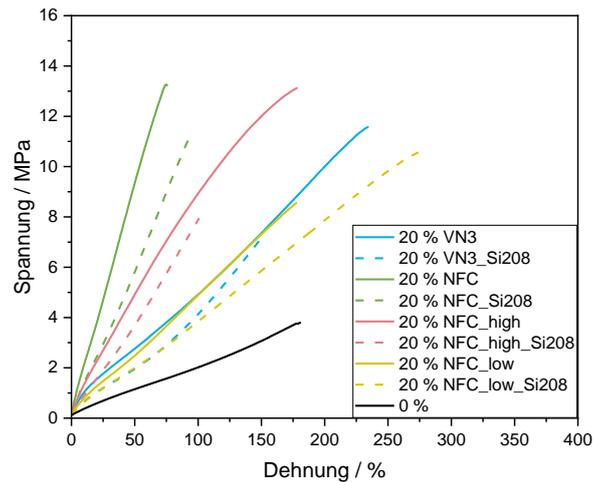


Abbildung 84: Zug-Dehnungsmessungen aller hergestellten Füllstoffsysteme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Eine Auftragung der Spannungswerte bei 50 % Dehnung (linearer Bereich) gegen die Füllstoffkonzentration ist in Abbildung 85 dargestellt. Je höher die Werte liegen, desto ausgeprägter ist der verstärkende Effekt des entsprechenden Füllstoffs. Beide Silica-Systeme sowie beide Mischungen, die die niedrigoxidierte Cellulose enthalten, weisen sehr geringe Werte im E-Modul auf. Die Silanisierung hat bei beiden Füllstoffen zu einer Abnahme des Verstärkungsfaktors geführt. Bei der hochoxidierten Probe ist durch die Silanisierung keine Veränderung des E-Moduls festzustellen. Die nicht oxidierte Cellulose weist den zweithöchsten Modul auf. Dies gilt sowohl für das nicht silanierte als auch für das silanierte System. Die Silanisierung hat bei der nicht oxidierten NFC-Probe zu einer leichten Reduktion des Verstärkungsfaktors geführt. Ein Vergleich der Verstärkungsfaktoren zwischen silanisierten und nicht silanisierten Füllstoffsystem stützt die Vermutung, dass es durch den hohen Energieeintrag, während der Silanisierung, zu einem Abbau der Polymermatrix gekommen ist.

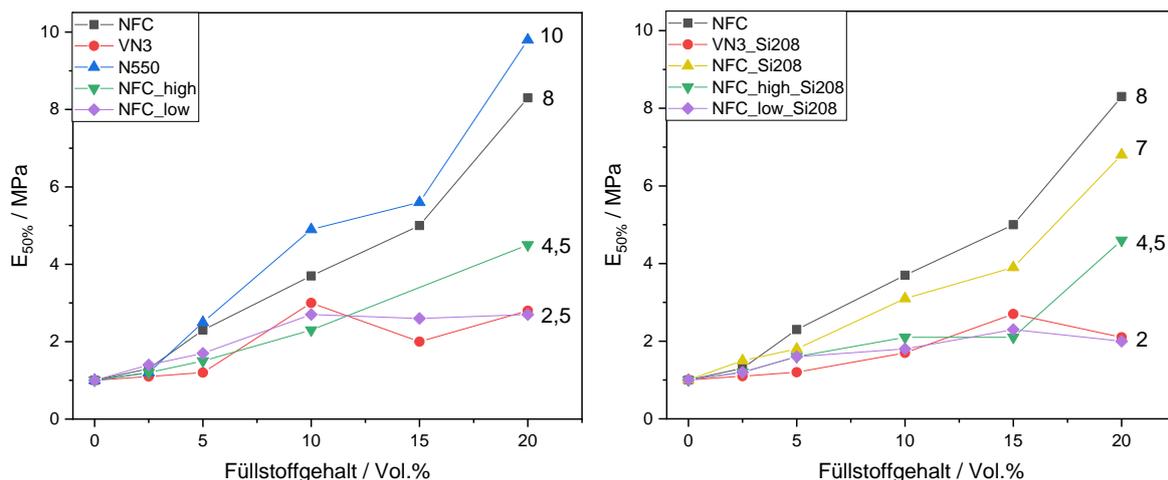


Abbildung 85: Auftragung des Verstärkungsfaktors bei 50 % aller hergestellten Füllstoffsysteme. Links die nicht silanierten und rechts die silanierten Füllstoffsysteme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Silanisierung hat auch Auswirkungen auf die Härte der Materialien. Sie hat bei allen Systemen zu einer Abnahme der resultierenden Härten geführt. Dies ist ein weiteres Indiz für den Abbau der Polymermatrix während der Silanisierung und den Weichmachereffekt des Silans. Die Abnahme ist bei der hochoxidierten Cellulose-Mischung (NFC_high) bei einem

Füllstoffgehalt von 20 Vol.% am stärksten ausgeprägt (Abnahme von 79 auf 69 Shore A), somit ist davon auszugehen, dass sowohl die Oxidation als auch der hohe Energieeintrag bei der Silanisierung zu diesen Messergebnissen geführt haben. In Abbildung 86 sind die bestimmten Shore A Härten der Konzentrationsreihen, der unterschiedlichen Füllstoffsysteme dargestellt.

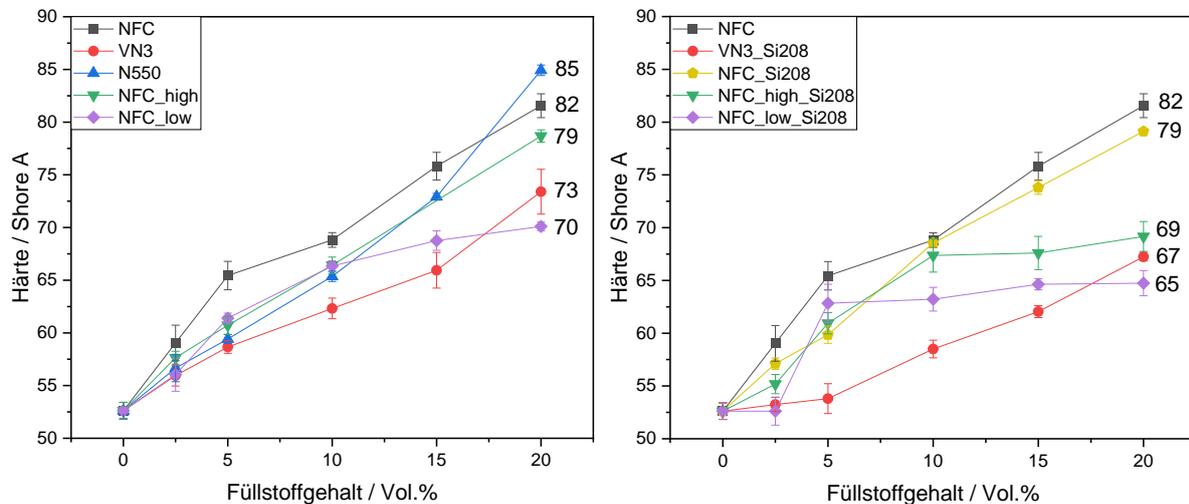


Abbildung 86: Bestimmten Shore A Härten der verschiedenen Füllstoff-Konzentrationsreihen. Links die nicht silanisierten und rechts die silanisierten Systeme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Weiterhin wurde die Dichte der Systeme ermittelt. Je geringer die Dichte ist, desto leichter sind die Materialien, die aus der eingesetzten Mischung gefertigt werden. Dies ist bei allen Produkten wichtig, bei denen ein geringes Gewicht entscheiden ist, beispielsweise bei Sportschuhen, Rucksäcken oder Schutzanzügen.

Die Verläufe der resultierenden Dichten, der verschiedenen Füllstoffsysteme mit zunehmender Füllstoffkonzentration, sind in Abbildung 87 dargestellt.

Die etablierten Füllstoffe Silica (VN3) und Ruß (N550) weisen die höchsten Werte auf. Alle Cellulose-Systeme liegen darunter. Dies gilt sowohl für die nicht silanisierten, als auch für die silanisierten Systeme. Der Unterschied zwischen den Silica und Ruß-Systemen zu den Cellulose-Systemen beträgt bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% etwa 4,5 %. Die Silanisierung hat demnach keinen Einfluss auf die resultierenden Dichten.

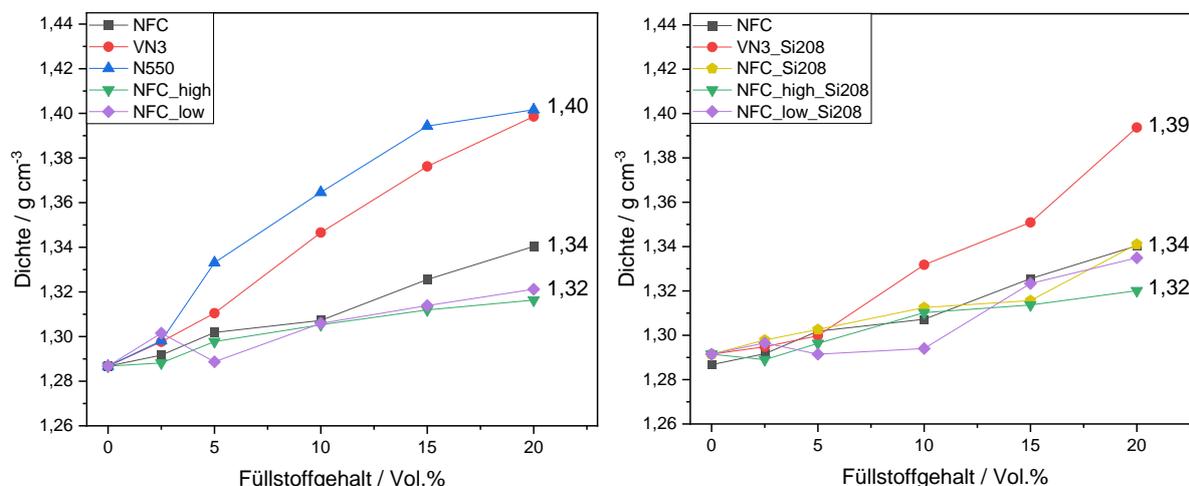


Abbildung 87: Verlauf der ermittelten Dichten der Konzentrationsreihen der hergestellten Füllstoffsysteme. Links nicht silanisiert und rechts silanisiert, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Die Beständigkeit gegenüber Lösemitteln wurden mithilfe von Quellungsmessungen an den Vulkanisaten untersucht. Die Quellungen wurden in 2-Butanon durchgeführt. Der Verlauf der Quellungseigenschaften mit zunehmenden Füllstoffgehalt der verschiedenen Füllstoffsysteme ist in Abbildung 88 dargestellt.

Mit steigendem Füllstoffgehalt ist eine Abnahme des Quellgrads zu erwarten. Dieser Trend ist bei jedem Füllstoff-System festzustellen.

Bei den nicht silanisierten Füllstoffen weist die Ruß-Konzentrationsreihe die größte Abnahme des Quellgrads auf. Danach folgen die Konzentrationsreihen der nicht oxidierten Cellulose und der hochoxidierten Cellulose. Das nicht oxidierte Cellulose-System weist bei einem Füllstoffgehalt von 5 Vol.% die stärkste Abnahme des Quellgrads auf.

Die geringste Abnahme des Quellgrads der nicht silanisierten Füllstoffe weist das Silica-System auf.

Die Silanisierung hat sowohl bei der Silica- als auch bei der Cellulose-Konzentrationsreihe zu einer Verringerung des Quellgrads geführt. Dies ist durch die Hydrophobierung der Füllstoffe zu erklären, die dadurch stärkere Wechselwirkungen mit der Polymermatrix eingehen können und so zu einer Reduktion des eindringenden Lösemittels führen.

Bei der niedrigoxidierten Cellulose-Reihe ist kein Effekt festzustellen, allerdings quillt diese stärker als die nicht oxidierte Cellulose-Reihe. Bei der hochoxidierten Cellulose ist es zu einer leichten Zunahme des Quellgrads durch die Silanisierung gekommen. Dies korreliert mit der Vermutung, dass es durch die Oxidation zu einer Destabilisierung der Cellulosefasern gekommen ist und diese schließlich, während des Silanisierungsschritts im Innenmischer, abgebaut wurden.

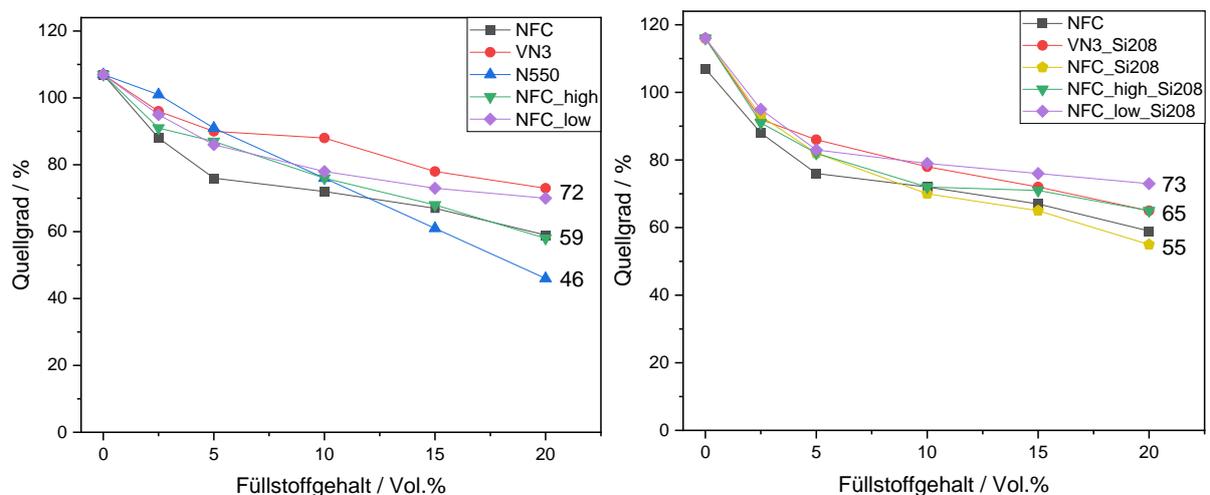


Abbildung 88: Verlauf der Quellungseigenschaften der verschiedenen Füllstoffsysteme. Links die nicht silanierten System und rechts die silanierten Systeme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

Zudem wurden die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen der verschiedenen Füllstoffsysteme charakterisiert, hierzu wurde der Kraus-Plot auf die Ergebnisse der Quellungsmessungen angewendet. Dieser ist bei allen Systemen, außer dem Ruß-System stark fehlerbehaftet, bestätigt aber die Ergebnisse, die aus den Quellungsuntersuchungen gezogen werden können. Bei dem Kraus-Plot handelt es sich um eine lineare Regression, allerdings weist nur das N550-System einen linearen Zusammenhang zwischen Füllstoffkonzentration und Quellgrad auf (siehe 4.10).

Das Ruß-System weist die stärksten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen auf, danach folgt das silanierte nicht oxidierte Cellulose-System, dann das hochoxidierte Cellulose-System

und danach das nicht oxidierte Cellulose-System. Die geringste Wechselwirkung zeigt das unsilanisierte Silica-System.

Eine Übersicht über alle resultierenden Wechselwirkungsparameter C ist in Tabelle 15 aufgeführt. Die ermittelten Parameter sind absteigend aufgeführt. Neben den Wechselwirkungsparametern sind die dazugehörigen Steigungen aufgeführt, aus denen die Werte berechnet wurden. Die Formeln sind in Kapitel 5.2.1 aufgeführt.

Tabelle 15: Wechselwirkungsparameter C und die dazugehörige Steigung der linearen Regression, der untersuchten Füllstoffsysteme.

| Füllstoff | C | m |
|----------------|------|--------------|
| N550 | 2,18 | -1,22 ± 0,06 |
| NFC_Si208 | 1,72 | -0,85 ± 0,24 |
| NFC_high | 1,57 | -0,71 ± 0,12 |
| NFC | 1,44 | -0,59 ± 0,22 |
| VN3_Si208 | 1,4 | -0,57 ± 0,22 |
| NFC_high_Si208 | 1,37 | -0,55 ± 0,28 |
| NFC_low | 1,2 | -0,39 ± 0,17 |
| NFC_low_Si208 | 1,15 | -0,36 ± 0,26 |
| VN3 | 1,08 | -0,28 ± 0,11 |

Die Durchlässigkeit der Vulkanisate gegenüber Gasen, hier exemplarisch Stickstoff, wurde durch Permeationsmessungen ermittelt.

Bei den nicht silanisierten Proben weisen alle Cellulose-Systeme eine geringere Permeabilität als die Silica- und Ruß-Systeme auf. Dies kann durch die anisotrope Morphologie der Cellulose erklärt werden. Die Fasern verlängern den Diffusionsweg durch das Material.

Die Silica-Vulkanisate weisen bei gleichem Gehalt die höchste Permeabilität auf. Dies ergibt sich aus der porösen Beschaffenheit dieses Füllstoffs. [137]

Die Ruß-Systeme weisen eine vergleichbare Durchlässigkeit, wie die nicht oxidierten Cellulose-Systeme auf.

Die beiden oxidierten Cellulose-Systeme weisen die geringste Permeabilität auf.

Die Silanisierung hat bei den oxidierten Cellulose-Systemen zu einer leichten Zunahme der Permeabilität geführt. Bei der nicht oxidierten, aber silanisierten Cellulose-Konzentrationsreihe ist eine leichte Abnahme der Durchlässigkeit gegenüber Stickstoff festzustellen. Dies liegt vermutlich an einer verbesserten Dispersion des anisotropen Füllstoffs in der Polymermatrix, die durch die Hydrophobierung mittels Silan erzielt wurde. In Abbildung 89 sind die bestimmten Permeabilitäten der verschiedenen Füllstoffsysteme dargestellt.

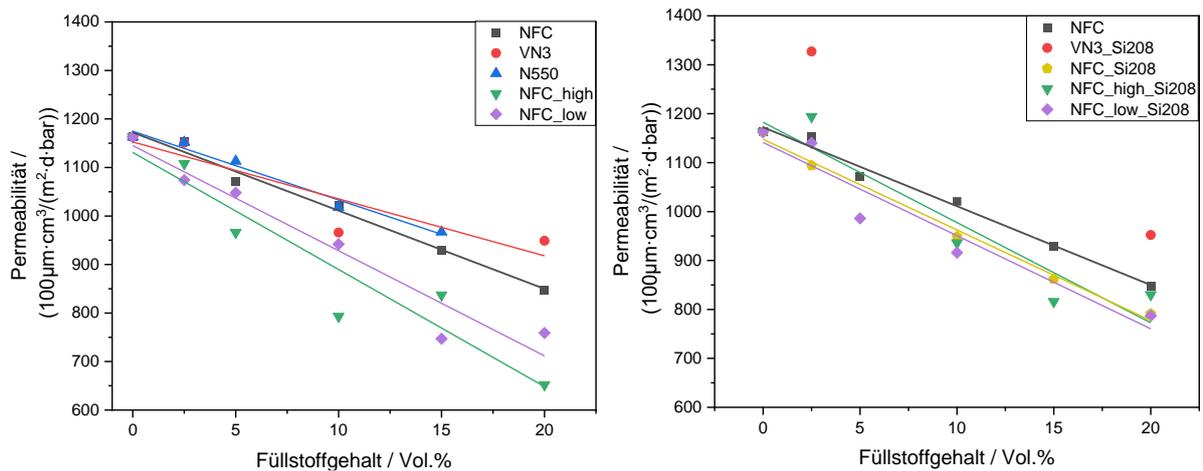


Abbildung 89: Bestimmten Permeabilitäten der nicht silanisierten (links) und silanisierten (rechts) Füllstoffsysteme, als Polymermatrix wurde CR eingesetzt.

5.5.4 Zusammenfassung der CR-Ergebnisse

Die Einarbeitung von Cellulose in eine Chloropren-Matrix wurde umfangreich untersucht. Als Referenzmaterialien wurden Silica-Mischungen angefertigt. Silica wurde ausgewählt, weil die etablierte Silica-Silan-Technologie auf Cellulose übertragen wurde. Sowohl Silica als auch Cellulose weisen Hydroxidgruppen an der Oberfläche auf, an denen eine Funktionalisierung mittels Silan durchgeführt werden kann. Um den Silanisierungsgrad der Cellulose zu erhöhen, wurde diese mittels TEMPO-Oxidation oxidiert.

Zunächst wurde mithilfe von RPA-Messungen das Dispersionverhalten der Füllstoffe untersucht, dabei konnte festgestellt werden, dass die Silanisierung keinen großen Einfluss auf den Speichermodul hat. Beim Vulkanisationsverhalten konnte durch die Silanisierung der Cellulose eine Reduktion der Inkubationszeit, im Vergleich zur nicht silanisierten Cellulose, festgestellt werden. Außerdem konnte durch eine Korrelation, der weiterführenden Charakterisierung der Vulkanisate, gezeigt werden, dass es durch die Oxidation der Cellulose und den hohen Energieeintrag während des Silanisierungsschritts im Innenmischer, zu einem Abbau der Cellulosefasern sowie der Polymermatrix gekommen sein muss. Auch der Weichmachereffekt des Silans führt zu den geringeren mechanischen Resultaten. Dies wurde vor allem anhand der Zug-Dehnungsuntersuchungen und den Härtemessungen deutlich. Zudem konnte an diesen Untersuchungen festgestellt werden, dass der verstärkende Effekt der Cellulose stärker ausgeprägt ist als der des Silicas oder der des Rußes.

Des Weiteren wurde gezeigt, dass durch die Inkorporation von Cellulose die Dichte des Gummicomounds sowie die Permeabilität gegenüber Gasen, im Vergleich zu Ruß- und Silicasystemen, herabgesetzt werden konnte. Bei der nicht oxidierten Cellulose hat die Silanisierung im CR-Compound zu einer Reduktion der Permeabilität, im Vergleich zur nicht silanisierten Cellulose, geführt.

5.6 Charakterisierung der IIR-Komposite

Analog zu den CR-Kompositen wurden Konzentrationsreihen von NFC und N550 mit Butylkautschuk (Isobuten-Isopren-Rubber, IIR) als Polymermatrix hergestellt und charakterisiert.

Die IIR-NFC Systeme wurden aus einem Sekundärlatex und die IIR-N550 Systeme aus einem Kautschukballen hergestellt. IIR-Latex ist kommerziell nicht verfügbar, darum wurde für die Einarbeitung der wässrigen NFC-Suspension ein Sekundärlatex hergestellt. Das Mischrezept ist in Kapitel 5.3.3 aufgeführt.

Zur Bestimmung der Perkolationsschwelle wurden RPA-Messungen an den unvulkanisierten Konzentrationsreihen durchgeführt. Die Messungen sind in Abbildung 90 dargestellt. Bei einer Betrachtung der Messergebnisse wird ersichtlich, dass eine Zunahme der Füllstoffkonzentration zu einem Anstieg des Speichermoduls führt.

Bei der NFC-Konzentrationsreihe (links) ist ein deutlicher Anstieg des Speichermoduls, bei niedrigen Amplituden, bei einem Übergang von 15 auf 20 Vol.%, festzustellen. Dies deutet auf das Erreichen der Perkolationsschwelle hin.

Der gleiche Trend kann bei der N550-Konzentrationsreihe (rechts) festgestellt werden. Allerdings ist der Übergang etwas weniger sprunghaft und es wird ein geringerer Maximalwert für die Probe mit 20 Vol.% N550, im Vergleich zur Cellulose-Reihe, für das Speichermodul bei niedrigen Amplituden erreicht.

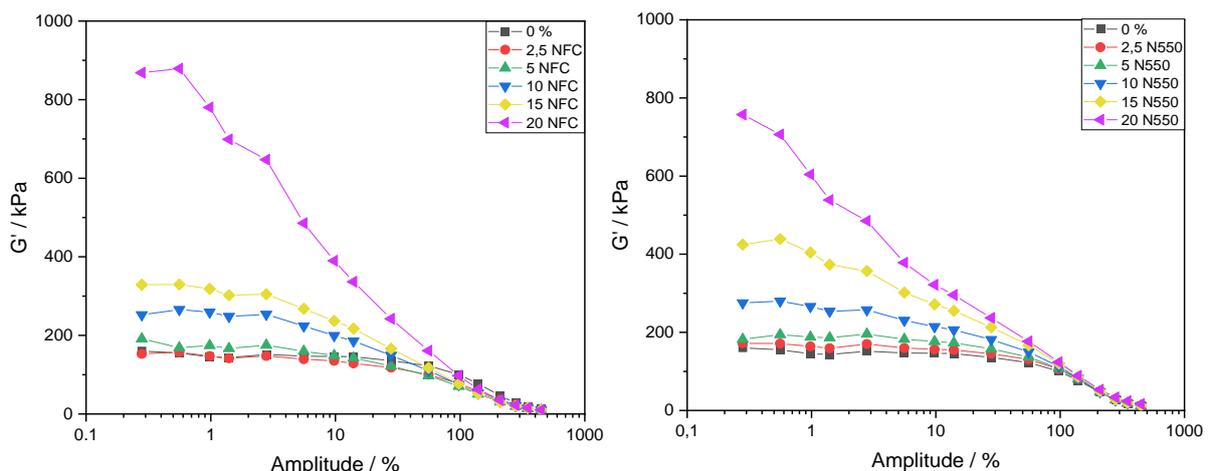


Abbildung 90: RPA-Messungen zur Bestimmung der Perkolationsschwelle der NFC- (links) und N550- (rechts) Mischreihe, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

In Abbildung 91 ist der Verlauf des Payne-Effekts mit zunehmender Füllstoffkonzentration für die NFC- und die N550-Reihe dargestellt. Zur Berechnung des Payne-Effekts der jeweiligen Füllstoffkonzentration, wurde der Speichermodul bei einer Amplitude von 0,5 % von dem Speichermodul bei 446 % subtrahiert.

Anhand der Auftragung des Payne-Effekts gegen den Füllstoffgehalt kann die Perkolationsschwelle ermittelt werden. Diese ist an einem sprunghaften Anstieg des Verlaufs zu erkennen (siehe Kapitel 3.2.1).

Beim Verlauf der NFC-Konzentrationsreihe ist ein sprunghafter Anstieg zwischen 15 und 20 Vol.% festzustellen. Somit ist davon auszugehen, dass die Perkolationsschwelle in diesem Bereich liegt und sich ein Füllstoffnetzwerk ausgebildet hat.

Bei den N550-Systemen ist kein Sprung im Verlauf zu erkennen, allerdings steigt die Kurve steil an. Dies deutet darauf hin, dass die Perkolationsschwelle fast erreicht sein sollte. Es wurde erwartet, dass bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% auch beim Ruß die Perkolationsschwelle überschritten sein sollte. Eine schlechte Dispersion des Rußes könnte

ein Grund für das Ausbleiben des sprunghaften Anstiegs beim höchstgefüllten N550-System sein. Aufgrund des anisotropen Charakters der NFC wird die Perkolationschwelle eher erreicht als bei N550.

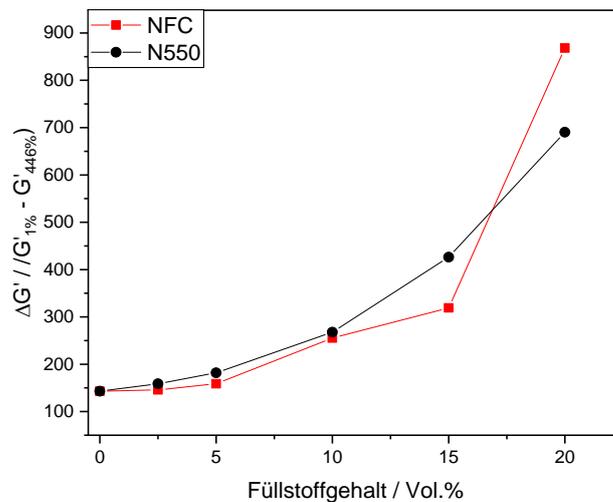


Abbildung 91: Auftragung des Payne-Effekts gegen die Füllstoffkonzentration, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Die Vulkanisate der IIR-Systeme, die aus dem Sekundärlatex hergestellt wurden, wiesen eine starke Blasenbildung auf und konnten nicht weiter charakterisiert werden.

In Abbildung 92 sind exemplarisch zwei vulkanisierte Prüfkörper dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es während des Vulkanisationsprozess zu einer Freisetzung von flüchtigen Bestandteilen gekommen ist.



Abbildung 92: Deformierte vulkanisierte IIR-NFC-Prüfkörper, die 5 (links) und 10 Vol.% (rechts) NFC enthalten.

Grund für die Blasenbildung können Rückstände aus der Sekundärlatexherstellung sein. Zur Bestätigung der Annahme, dass das Masterbatch-Material (getrockneter koagulierter IIR+NFC) noch Wasser und Methylterbutylether enthält, wurden Headspace GC-MS Messungen durchgeführt.

Hierzu wurden ca. 500 mg des unvulkanisierten Materials in ein Probengefäß überführt, luftdicht verschlossen und auf 180°C erhitzt. Nach 20 min wurde ein Aliquot aus der sich gebildeten Gasphase im Probengefäß durch ein Septum entnommen und mithilfe eines Gaschromatographen aufgetrennt. Durch ein sich daran anschließendes Massenspektrometer konnten schließlich die Bestandteile identifiziert werden (siehe 4.13).

In Abbildung 93 ist das Chromatogramm eines solchen Masterbatches dargestellt. Es sind zwei deutliche Signale zu sehen. Zum einem zwischen 4,6 und 4,9 min und zum anderen zwischen 5,9 und 6,1 min. Das erste Signal konnte Wasser zugeordnet werden und das zweite Signal einer Ether-Verbindung.

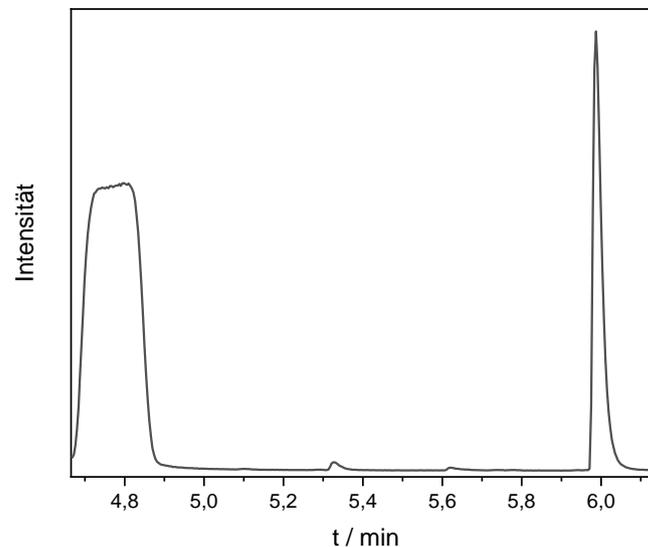


Abbildung 93: Chromatogramm einer Headspace GC-MS Messungen eines nicht gefüllten IIR-Masterbatches.

Durch die Messungen konnte bestätigt werden, dass die getrockneten Masterbatch-Materialien noch erhebliche Rückstände von Wasser und Ether enthalten. Dies ist durch die hohe Gasdichtigkeit des IIR zu begründen, die verhindert, dass eingeschlossene leichtflüchtige Bestandteile das Elastomer in adäquater Zeit wieder verlassen können. Aufgrund dessen wurde nach einer Möglichkeit gesucht, die noch vorhandenen leichtflüchtigen Bestandteile des getrockneten IIR-NFC Masterbatch-Materials, zu entfernen.

5.6.1 Optimierung der IIR-Masterbatch-Materialien

Eine Möglichkeit der Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile ist durch eine Vergrößerung der Koagulatoberfläche mit einer simultanen Temperaturerhöhung gegeben. Dies ist durch den Einsatz eines Microcompounders realisierbar.

Das Koagulat wird in dem Microcompounder bei einer definierten Temperatur mit einer definierten Geschwindigkeit für eine vorgegebene Zeit plastifiziert und abschließend extrudiert. Der verwendete Compounder ist in Abbildung 94 gezeigt. Auf dem linken Bild sind die zwei Förderschnecken sowie die aufgeklappte beheizbare Kammer, in der sich die Schnecken drehen, zu sehen. Auf dem rechten Bild ist die Kammer um die Förderschnecken geschlossen worden und die Beschickungseinheit angebaut worden.



Abbildung 94: Aufgeklappter Microcompounder mit eingesetzten Förderschnecken (links) und zugeklappter Microcompounder mit angebauter Beschickungseinheit (rechts).

Aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Masterbatch-Materialien und der damit einhergehenden deutlich abweichenden tatsächlichen Temperatur des Materials im Compounder, musste eine Anpassung der Geräteeinstellungen erfolgen, damit das Masterbatchmaterial nicht zu heiß wird und sich zersetzt.

Zunächst wurde eine Temperatur von 130°C eingestellt und die Rotorgeschwindigkeit zwischen 90 und 150 rpm variiert. Das Material wurde für 5 min im Kreis gefördert, bis es extrudiert wurde. Unter diesen Bedingungen ist es jeweils zu einer Zersetzung des Masterbatches gekommen. Eine Reduktion der Temperatur auf 90°C sowie eine Rotorgeschwindigkeit von 150 rpm lieferten schließlich nach 5 min Plastifikation ein Extrudat, welches weiterverarbeitet werden konnte. Die Ergebnisse der Anpassungen der Einstellungen am Microcompounder sind in Abbildung 95 dargestellt.

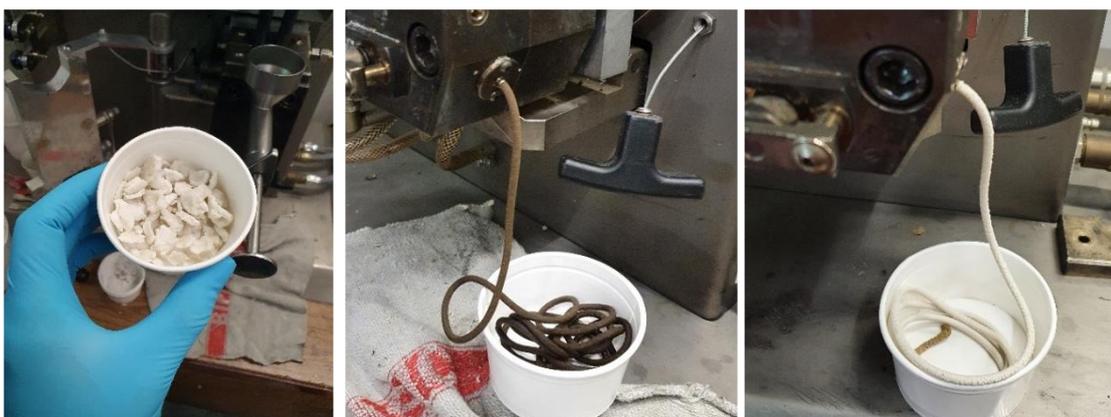


Abbildung 95: Ergebnisse der Anpassung der Einstellungen am Microcompounder: Getrockneter Masterbatch (links), zersetztes Masterbatch-Extrudat (Mitte), optimiertes Masterbatch-Extrudat (rechts).

An den extrudierten Masterbatch-Materialien wurden anschließend erneut Headspace GC-MS Messungen durchgeführt.

Durch einen Vergleich der Ergebnisse mit den vorangegangenen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Plastifikation im Microcompounder und die anschließende Extrusion zu einer deutlichen Verringerung der leichtflüchtigen Bestandteile im Masterbatch geführt haben. Die

Chromatogramme der Masterbatches der Headspace GC-MS Messungen vor und nach der Verarbeitung im Microcompounder sind in Abbildung 96 dargestellt. Es ist eine deutliche Abnahme der Peakfläche zwischen 4,6 und 4,9 min festzustellen (blau hervorgehoben). Diese konnte eindeutig Wasser zugeordnet werden. Außerdem ist eine starke Reduktion des Ethers erreicht worden (grün hervorgehoben). Der Ether eluiert bei etwa 6,0 min. Der Ether-Peak der am Microcompounder plastifizierten Probe, weist eine deutlich geringere Intensität auf als der Ether-Peak der nicht-plastifizierten Probe.

Eine Auswertung der Peakflächen, die einen Rückschluss auf die tatsächlichen Mengen der beiden Bestandteile zulassen, ergibt, dass der Anteil des Wassers um etwa 30 % und der Anteil des Ethers um über 60 % reduziert werden konnte.

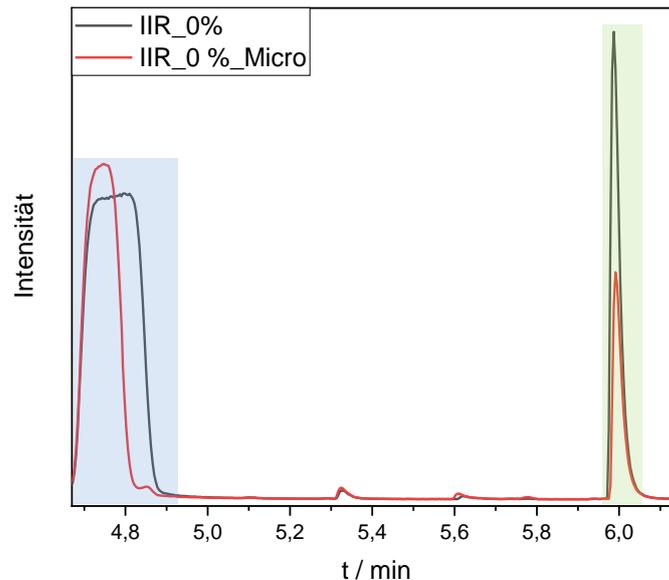


Abbildung 96: Chromatogramme der Headspace GC-MS Messungen eines plastifizierten (rot) und eines nicht plastifizierten (schwarz) IIR-Masterbatches ohne Füllstoff. (Messbedingungen siehe Abschnitt 12.1.)

Mithilfe des Microcompounders konnten somit die leichtflüchtigen Bestandteile erfolgreich reduziert werden.

5.6.2 Einflusses des Microcompounders auf die Qualität des IIR-Masterbatches

Die Plastifikation des Masterbatches mithilfe des Microcompounders führt zu einem Abbau der harten IIR-NFC-Agglomerate. Durch das Aufbrechen der Agglomerate wird davon ausgegangen, dass die Dispersion des Füllstoffs im Masterbatch verbessert wurde.

Aufgrund dessen wurden an den extrudierten Masterbatches RPA-Messungen durchgeführt und mit den vorangegangenen Messungen verglichen. In Abbildung 97 sind die Messwerte von zwei Masterbatch-Materialien und einer ungefüllten Referenz dargestellt. Die Messergebnisse des plastifizierten Masterbatches, mit 20 Vol.% NFC, verlaufen bis zu einer Deformationsamplitude von 100 % deutlich unter den Werten der Probe, die nicht plastifiziert wurde. Dies deutet, aufgrund der sonst identischen Zusammensetzung der beiden Proben, auf eine bessere Dispersion des Füllstoffs hin.

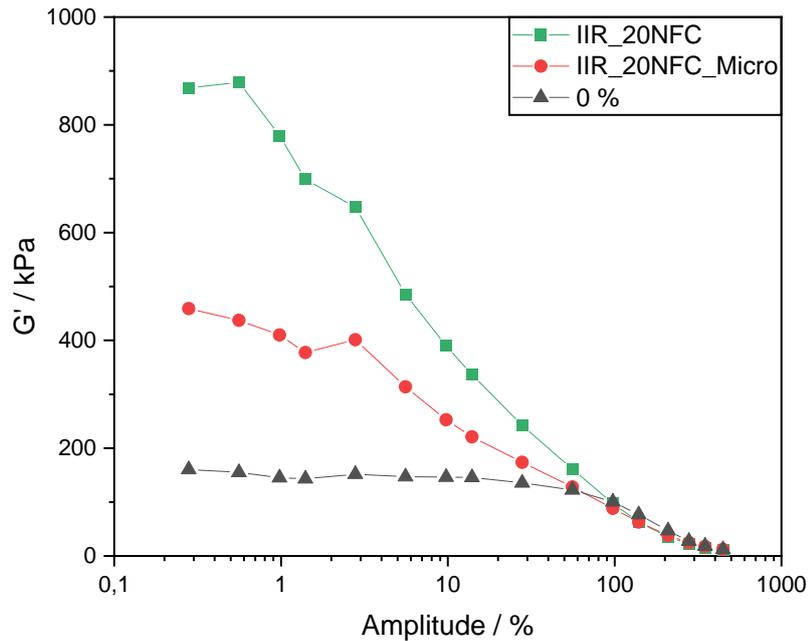


Abbildung 97: RPA-Messungen des plastifizierten (rot) und des nicht plastifizierten (grün) IIR-Masterbatches mit 20 Vol.% NFC sowie eine ungefüllte Referenz.

Die Bestimmung des Payne-Effekts bestätigt diese Annahme. Zur Berechnung des Payne-Effekts wurde der Speichermodul bei einer Amplitude von 1 % von dem Speichermodul bei 446 % subtrahiert. Die resultierenden Werte sind in Abbildung 98 dargestellt. Bei einem Vergleich von zwei Mischungen, die eine identische Zusammensetzung aufweisen, deutet eine Abnahme des Payne-Effekts ebenfalls auf eine bessere Füllstoffdispersion hin.

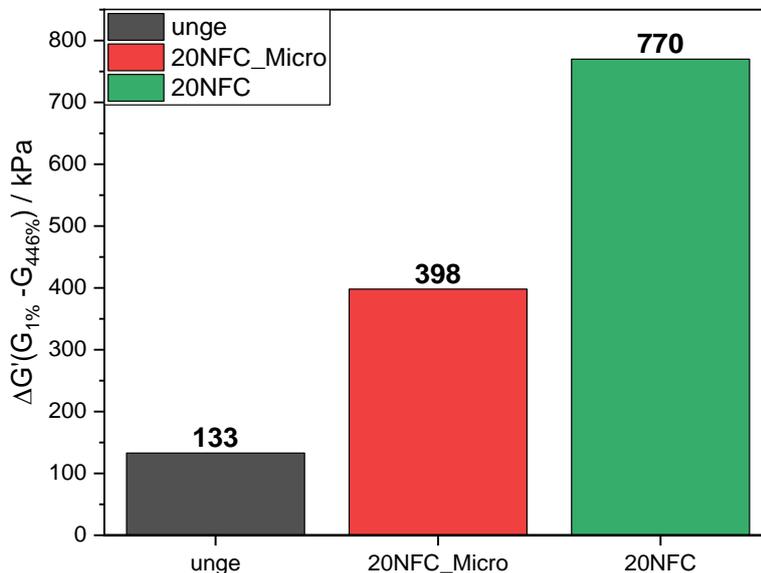


Abbildung 98: Resultierende Werte für den Payne-Effekt, der plastifizierten (rot) und der nicht plastifizierten IIR-Probe (grün), die jeweils 20 Vol.% NFC enthalten sowie der ungefüllten Referenz (schwarz).

Nachdem festgestellt werden konnte, dass die Plastifikation des Masterbatches mithilfe des Microcompounders positive Auswirkungen auf die Entfernung leichtflüchtiger Bestandteile sowie die Dispersion des Füllstoffs hat, wurden die Auswirkungen auf das Vulkanisationsverhalten eruiert.

An den plastifizierten Extrudaten wurde das Vulkanisationsverhalten bei 160, 170 und 180°C untersucht. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 99 dargestellt. In der gleichen Abbildung ist eine weitere Kurve dargestellt, die einer nicht plastifizierten Probe zuzuordnen

ist und bei 180°C vulkanisiert wurde. Diese weist keine Unterschiede der Zusammensetzung im Vergleich zu den Proben aus dem Microcompounder auf. In Abbildung 99 sind die ΔS -Werte der nebenstehenden Vulkameterkurven dargestellt, die einen Rückschluss auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber mechanischer Verformung der Systeme ermöglichen.

Zunächst wurde der Einfluss der unterschiedlichen Temperaturen auf das plastifizierte Compound betrachtet. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Abnahme der Inkubationszeit, dies ist an dem steileren Anstieg des Kurvenverlaufs im Anfangsbereich der Kurven zu erkennen. Des Weiteren weisen die Proben, die bei 170°C und 180°C vulkanisiert wurden, eine Reversion auf. Diese ist bei 180°C stärker ausgeprägt als bei 170°C und ist an dem Abfall der Kurven nach dem Erreichen eines Maximums zu erkennen. Bei der Probe, die bei 160°C vulkanisiert wurde, ist anhand des Kurvenverlaufs davon auszugehen, dass die Vulkanisation nicht vollständig abgeschlossen ist, da es noch nicht zu der Ausbildung eines Plateaus gekommen ist.

Die nicht plastifizierte Probe (**IIR_20NFC_180°C), die bei 180°C vulkanisiert wurde, weist ein deutlich höheres Drehmoment zu Beginn der Vulkanisation auf als die plastifizierten Proben. Dies ist mit den harten Agglomeraten des Masterbatches zu begründen. Zudem weist die Probe eine sehr kurze Inkubationszeit sowie eine stark ausgeprägt Reversion auf.

Darüber hinaus zeigen die plastifizierten Proben höhere ΔS -Werte im Vergleich zur nicht plastifizierten Probe auf. Dies deutet auf eine höhere Verstärkung der extrudierten Proben hin und stützt die Ergebnisse der RPA-Messungen, die auf eine bessere Füllstoffdispersion hinweisen.

Unter den plastifizierten Proben weist das Material, welches bei 180°C vulkanisiert wurde, den geringsten ΔS -Wert auf. Dies ist mit einer Abnahme der Vernetzungsdichte zu erklären, die bei hohen Temperaturen vermehrt auftritt. Als Vulkanisationstemperatur wurde aufgrund der vorliegenden Ergebnisse 170°C für die plastifizierten Masterbatches ausgewählt.

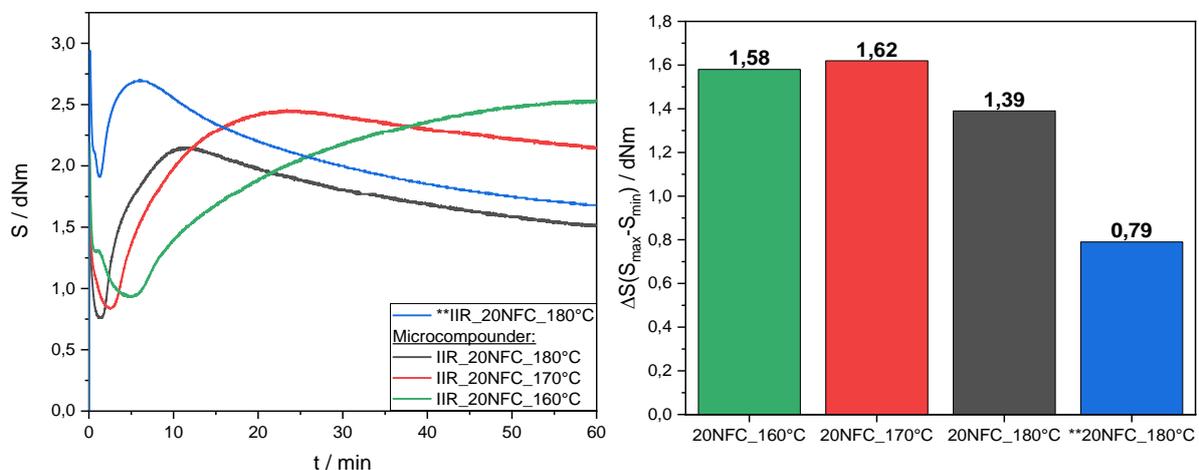


Abbildung 99: Vulkameterkurven (links) der plastifizierten IIR 20 Vol.% NFC-Proben, die bei 160 (grün), 170 (rot) und 180°C (schwarz) vulkanisiert wurden sowie einer nicht plastifizierten IIR 20 Vol.% NFC-Probe, die bei 180°C (blau) vulkanisiert wurde. ΔS -Werte (rechts) der nebenstehenden Vulkameterkurven.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Plastifikation des IIR-Masterbatches mithilfe des Microcompounders zu einer Verbesserung der Dispersion des Füllstoffes und der Verarbeitbarkeit geführt hat.

5.6.3 Anpassung der IIR-Mischrezeptur

Die Etablierung des Microcompounders bei der Aufarbeitung des Masterbatch-Materials, zur Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile und zum Aufbrechen der Agglomerate, hat zu einer deutlich besseren Verarbeitbarkeit geführt. Aufgrund dessen wurden Mischungen ohne

paraffinische Weichmacheröl (z.B. Sunpar 2280) angefertigt und anschließend die Auswirkungen auf die Materialeigenschaften untersucht. Die angepasste IIR-Mischrezeptur ist in Tabelle 16 aufgeführt.

Tabelle 16: Angepasste IIR-Mischrezeptur ohne das Weichmacheröl Sunpar 2280.

| Komponente | phr |
|--------------------------------------|-------------|
| IIR | 100 |
| ZnO | 3 |
| Stearinsäure | 1 |
| Schwefel | 0,5 |
| Di(benzothiazol-2-yl)disulfid (MBTS) | 1,5 |
| NFC / N550 (10 Vol.%) | 13,4 / 21,9 |

Ohne das Weichmacheröl und die zusätzliche Entfernung der leichtflüchtigen Bestandteile können während des Mischprozesses höhere Scherkräfte aufgebracht werden. Dadurch kann eine bessere Mischgüte erzielt werden, da alle Bestandteile der Mischung besser verteilt und Agglomerate aufgebrochen werden.

Die Dispersion der Füllstoffe wurde mithilfe von RPA-Messungen untersucht und mit Messungen von Mischungen verglichen, die Weichmacheröl enthalten. Eine Auftragung des Payne-Effekts der hergestellten Proben verdeutlicht die Unterschiede, die durch den Einsatz des Microcompounders bzw. des Weichmacheröls entstehen.

Bei den rußgefüllten Proben, Abbildung 100, sind bei niedrigen Füllstoffgehalten nur geringe Auswirkungen auf das Speichermodul festzustellen. Ein deutlicher Unterschied wird bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% sichtbar. Während die ölhaltigen Proben durchgehend einen linearen Trend aufweisen, ist bei der microcompoundierten Konzentrationsreihe ein sprunghafter Anstieg bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% festzustellen. Durch den erhöhten Energieeintrag werden die Füllstoffagglomerate aufgebrochen und die Rußpartikel liegen fein dispergiert in der Kautschukmatrix vor. Die bessere Dispersion des Rußes führt dazu, dass die Perkolationschwelle erreicht wird und sich ein Füllstoffnetzwerk ausbilden kann. Dadurch ist der sprunghafte Anstieg zu erklären.

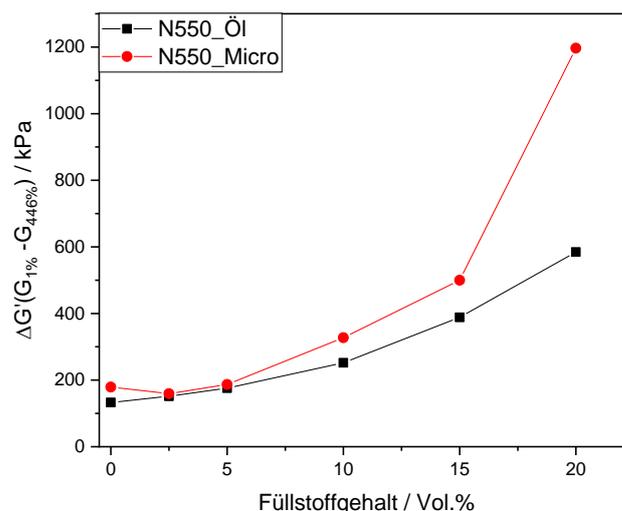


Abbildung 100: Auftragung des Payne-Effekts gegen die Füllstoffkonzentration (N550) von ölhaltigen (schwarz) und microcompoundierten (rot) Mischungen, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Bei den mit Cellulose gefüllten Mischungen der microcompoundierten Proben ist ein deutlicher Anstieg des Speichermoduls bei einem Füllstoffgehalt von 15 Vol.% zu erkennen. Daraus kann geschlossen werden, dass es durch die vermutlich bessere Dispersion der Cellulose früher

zur Ausbildung eines Füllstoffnetzwerks gekommen ist. Die microcompoundierte Probe weist bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% einen niedrigeren Payne-Effekt, als die Probe mit Weichmacheröl auf. Dies könnte auf eine bessere Dispersion der Cellulose hindeuten. Allgemein deutet eine Abnahme des Payne-Effekts, bei Systemen, die die Perkolationschwelle überschritten haben, auf eine bessere Dispersion des Füllstoffs hin. Es liegen weniger Füllstoff-Cluster vor und das resultierende Speichermodul ist deshalb geringer. Die Auftragung des Payne-Effekts der beiden Cellulose-Konzentrationsreihen ist in Abbildung 101 dargestellt.

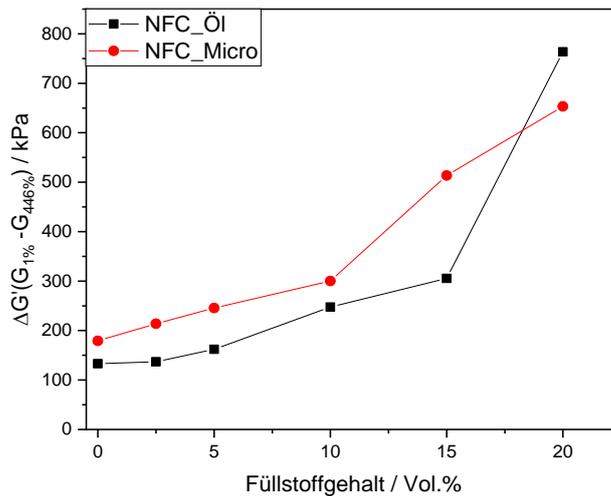


Abbildung 101: Auftragung des Payne-Effekts gegen die Füllstoffkonzentration (Cellulose) von ölhaltigen (schwarz) und microcompoundierten (rot) Mischungen, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im weiteren Verlauf IIR-Mischungen ohne paraffinisches Weichmacheröl (z.B. Sunpar 2280) hergestellt.

5.6.4 Charakterisierung der IIR-Vulkanisate

Nachdem die leichtflüchtigen Bestandteile erfolgreich reduziert werden konnten, die optimale Vulkanisationstemperatur bestimmt wurde und die Mischrezeptur angepasst worden ist, wurden IIR-Vulkanisate hergestellt und charakterisiert.

Zunächst wurde das Vulkanisationsverhalten einer NFC- und einer N550-Konzentrationsreihe untersucht.

Die Vulkameterkurven der N550-Konzentrationsreihe sind in Abbildung 102 (links) dargestellt. Anhand der Kurven ist zu erkennen, dass es erwartungsgemäß mit steigendem Füllstoffgehalt zu einem Anstieg des Drehmoments kommt. Der deutliche Anstieg zwischen 15 und 20 Vol.% korreliert mit den Ergebnissen der RPA-Messungen (Abbildung 100) und bestätigt die Annahme, dass die Perkolationschwelle erreicht wurde. Des Weiteren ist am Anfangsbereich der Kurven abzulesen, dass mit steigendem Füllstoffgehalt eine Abnahme der Inkubationszeit einhergeht. Dies ist an dem steileren Anstieg der Kurven zu sehen und ist mit der besseren Wärmeleitfähigkeit des Rußes, im Vergleich zu Polymermatrix, zu erklären.

Anhand der ΔS -Werte können Rückschlüsse auf die Verstärkung gezogen werden. Je höher der Wert, desto höher ist in der Regel die Verstärkung. Zur Berechnung der Werte wird der niedrigste Anfangswert des Drehmoments vom maximal erreichten Wert einer Probe subtrahiert. Es ist ein kontinuierlicher Anstieg des ΔS -Werts mit ansteigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Die berechneten ΔS -Werte sind in Abbildung 102 (rechts) dargestellt.

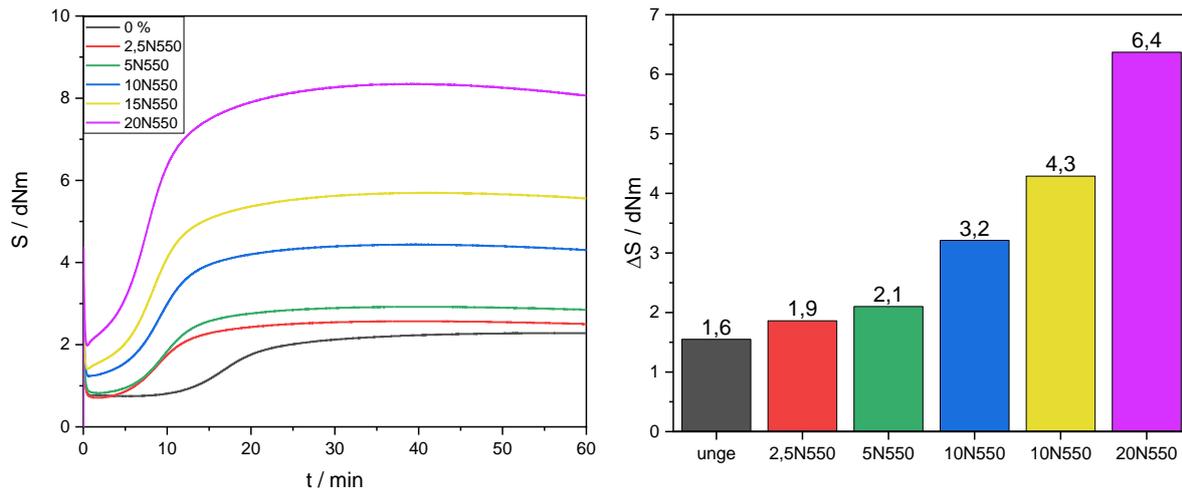


Abbildung 102: Vulkanometerkurven der N550-Konzentrationsreihe sowie die berechneten ΔS -Werte der nebenstehenden Vulkanometerkurven, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Das Vulkanisationsverhalten der NFC-IIR-Konzentrationsreihe wurde ebenfalls untersucht. Es ist kein eindeutiger Trend mit ansteigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Die Probe mit 20 Vol.% NFC weist eine deutliche Reversion auf. Insgesamt weisen alle Proben nur einen geringen Anstieg im Drehmoment während der Vernetzung auf. Dies kann mit der geringen Wärmeleitfähigkeit und dem sauren Charakter der Cellulose erklärt werden. Die Wärmeleitfähigkeit von Cellulose liegt bei etwa $0,043 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, während die Wärmeleitfähigkeit von ASTM-Ruß bei etwa $0,2 - 0,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt (je nach Füllstoffgehalt) [138] [139]. Saure Bestandteile beeinträchtigen das Schwefel-Beschleuniger-System. Die Inkubationszeiten der niedrig gefüllten Proben (bis 10 Vol.%) sind deutlich höher als die der entsprechenden N550-Proben, dies korreliert mit der geringeren Wärmeübertragung der Cellulose. Bei den höher gefüllten NFC-Proben ist ein deutlich steilerer Anstieg der Vulkanometerkurven zu sehen. Die Untersuchungen der NFC-Füllstoffdispersion (Abbildung 101) deutet darauf hin, dass ab etwa 15 Vol.% die Perkolationschwelle überschritten wird, somit korrelieren auch hier die beiden Untersuchungen miteinander, allerdings sind keine Auswirkungen auf die resultierenden Drehmomente festzustellen. Die Vulkanometerkurven sowie die dazugehörigen ΔS -Werte sind in Abbildung 100 dargestellt.

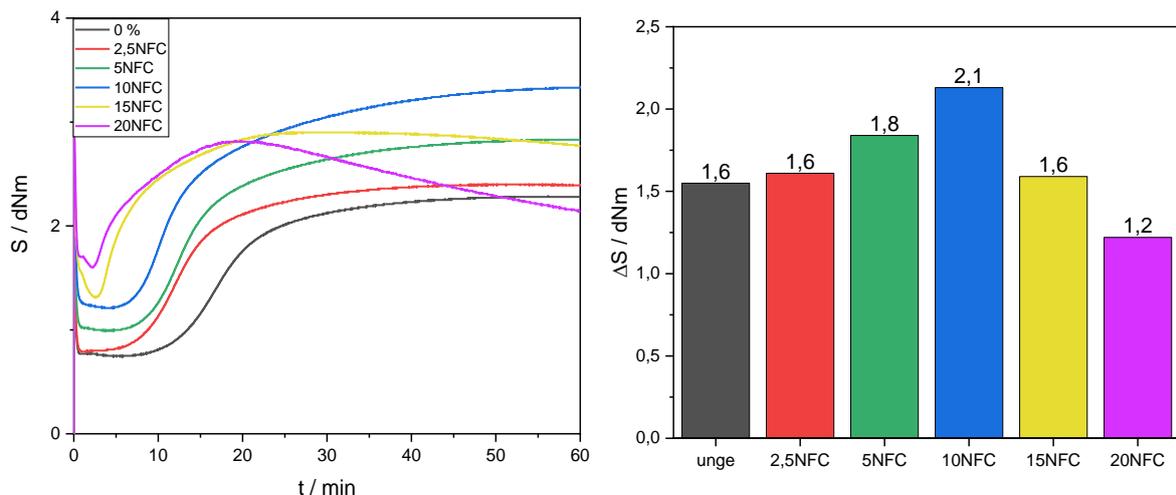


Abbildung 103: Vulkanometerkurven der NFC-Konzentrationsreihe sowie die berechneten ΔS -Werte der nebenstehenden Vulkanometerkurven, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Außerdem wurden die Permeationseigenschaften der N550- und NFC-Konzentrationsreihe untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Permeabilität gegenüber Stickstoff mit

zunehmendem Füllstoffgehalt bei der N550-Reihe leicht zunimmt. Die NFC-Konzentrationsreihe weist keinen eindeutigen Trend auf. Die Schwankungen der Messergebnisse der NFC-Reihe könnten durch Inhomogenitäten im Material hervorgerufen werden. Dies könnte mit der Dispersion und Ausrichtung der anisotropen NFC-Fasern zusammenhängen. Die Ausrichtung der Fasern hat einen großen Einfluss auf den Diffusionsweg, den die Gasmoleküle im Vulkanisat nehmen müssen. Je länger der Diffusionsweg durch das Material ist, desto stärker wird die Permeabilität herabgesetzt und desto geringer ist der resultierende Diffusionskoeffizient. Die Messergebnisse sind in Abbildung 104 dargestellt.

Zum Vergleich wurden die Permeationsmessungen der entsprechenden CR-Compounds mit dargestellt. Die IIR-Materialien weisen eine deutlich geringere Permeabilität als die CR-Materialien auf. Dies ist mit der geringen Gasdurchlässigkeit des Butylkautschuks zu begründen, die aus der stark eingeschränkten Rotationsfähigkeit der Polymerketten, aufgrund der Methyl-Seitengruppen, resultiert. Außerdem ist festzustellen, dass es beim CR zu einer Abnahme der Permeabilität mit steigendem Füllstoffgehalt kommt. Dies ist auf die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen sowie die geringere Durchlässigkeit der Füllstoffpartikel zurückzuführen. Beim IIR ist eine Zunahme der Permeabilität mit steigender Füllstoffkonzentration zu beobachten. Dies könnte auf eine Agglomeration der Füllstoffpartikel und einen leichten Abbau der Polymermatrix während der Mischprozesse hindeuten.

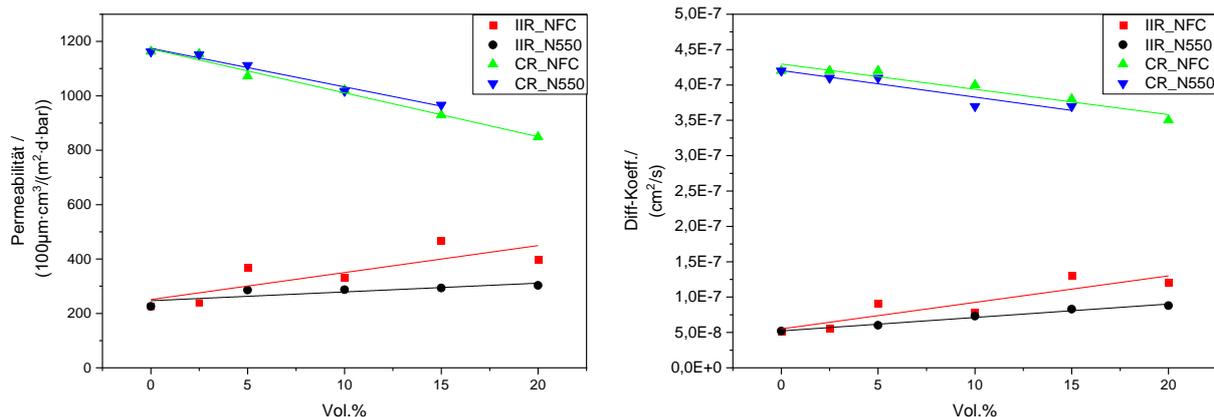


Abbildung 104: Auftragung der Permeabilität (links) und des Diffusionskoeffizienten (rechts) der NFC- und N550-Konzentrationsreihe, der IIR- und CR-Compounds.

Der Vergleich zwischen den IIR-N550- und den IIR-NFC-Systemen zeigt, dass die Perkolationschwelle bei der Cellulose etwas eher erreicht wird als beim Ruß. Dies ist mit der anisotropen Morphologie der NFC zu begründen. Des Weiteren weisen die Cellulose-Proben eine geringere Zunahme des Drehmoments bei der Vulkanisation auf. Dies deutet auf eine geringere Verstärkung und Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zum Ruß hin. Bei den Permeationsmessungen konnte bei beiden Systemen ein Anstieg der Permeabilität und des Diffusionskoeffizienten mit ansteigendem Füllstoffgehalt festgestellt werden. Dieser Effekt ist bei Cellulose stärker ausgeprägt und wird vermutlich durch die Herabsetzung der Polymer-Polymer-Wechselwirkungen hervorgerufen.

5.6.5 Charakterisierung der oxidierten und silanisierten IIR-Cellulose-Systeme

Nachdem die IIR-Cellulose-Vulkanisate mit den entsprechenden IIR-Ruß-Vulkanisaten verglichen wurden, sollen die Auswirkungen der Oxidation sowie der Silanisierung von Cellulose diskutiert werden.

Anhand der Untersuchungen in der CR-Polymermatrix (Kapitel 5.5.3) wurden hierfür die aussichtsreichsten Systeme ausgewählt. Bei einem Füllstoffgehalt von 20 Vol.% sowie der Einarbeitung der hochoxidierten Cellulosevariante konnten die besten Materialeigenschaften mit CR als Polymermatrix erzielt werden. Entsprechend wurden IIR-Materialien mit diesen Zusammensetzungen hergestellt.

Zunächst wurde die Dispersion der verschiedenen Cellulose-Varianten mittels RPA-Messungen an den unvulkanisierten Mischungen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Silanisierung bei der nicht oxidierten Cellulose keinen Einfluss auf die resultierenden Speichermodule und damit auf die Dispersion hat. Die Oxidation führt zu einem leichten Anstieg der Speichermodule. Durch die anschließende Silanisierung ist wiederum ein Absinken der Module festzustellen. Es ist davon auszugehen, dass durch die Oxidation die Verträglichkeit zwischen Cellulose und der Polymermatrix abnimmt, weil die Polaritätsunterschiede vergrößert werden. Die Silanisierung setzt diese Unterschiede wieder herab und ermöglicht eine bessere Dispersion des Füllstoffs. Die N550-Mischung weist über den gesamten Messbereich die höchsten Speichermodule auf. Dies deutet auf ein stabiles Füllstoffnetzwerk hin. In Abbildung 105 sind die RPA-Messungen und die resultierenden Payne-Effekte der untersuchten Systeme dargestellt.

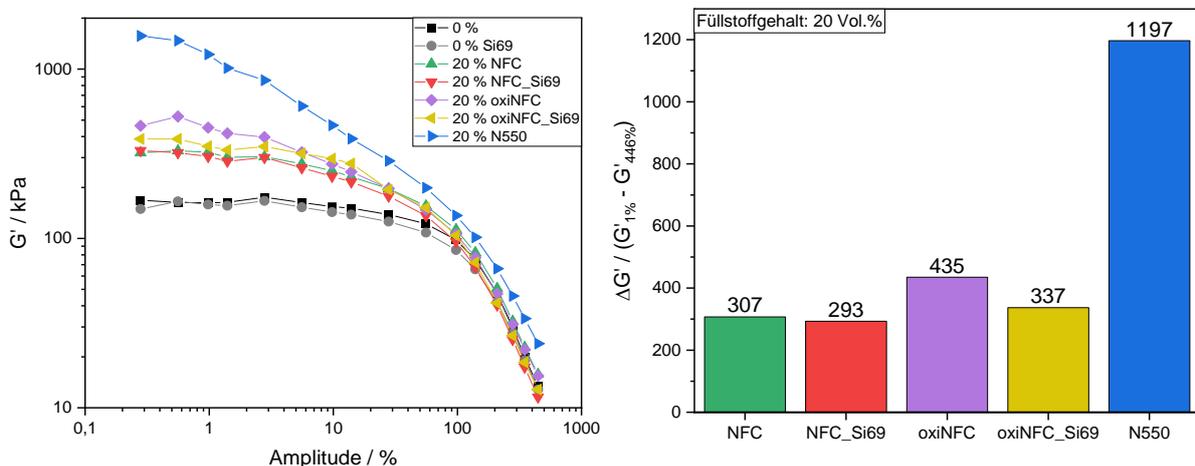


Abbildung 105: RPA-Messungen (links) und die resultierenden Payne-Effekte (rechts) der untersuchten Mischungen, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Bei der Betrachtung des Vulkanisationsverhaltens konnten einige Unterschiede zwischen den verschiedenen Füllstoffsystemen festgestellt werden. Die Oxidation führt zu einer Abnahme des Drehmoments und die Silanisierung zu einer Zunahme. Dies korreliert mit den Ergebnissen der RPA-Messungen. Die Silanisierung hat sowohl bei der nicht oxidierten, als auch bei der oxidierten Cellulose zu einer Verdopplung des resultierenden ΔS -Werts geführt. Der Einsatz des bifunktionellen Silans Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfid (Si69) ermöglicht es, dass während der Vulkanisation kovalente Bindungen zwischen dem Polymer und dem silanisierten Füllstoff ausgebildet werden können. Dies ist eine mögliche Erklärung für die deutlichen Zunahmen der Drehmomente.

Der Kurvenverlauf des oxidierten Cellulose-Systems weist eine leichte Reversion auf. Dies deutet darauf hin, dass die Cellulosefasern durch die Oxidation an thermischer Stabilität verloren haben.

Die Abnahme des Drehmoments durch die Anwesenheit von Cellulose, im Vergleich zum ungefüllten System, zeigt, dass durch die Cellulose die Vernetzung gestört wird. Dies könnte an den polaren Hydroxidgruppen (saurer Charakter) an der Oberfläche der Cellulose liegen, die das Schwefel-Beschleuniger-System beeinträchtigen. Dies resultiert im niedrigen ΔS -Wert.

Die silanisierte nicht oxidierte Cellulose-Probe weist von allen Cellulose-Systemen das höchste Drehmoment auf. Dies deutet darauf hin, dass die Hydrophobierung durch das Silan die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen verbessert hat und die übrigen Hydroxidgruppen durch das Silan abgeschirmt werden. Die Ergebnisse lassen auf eine höhere Vernetzungsdichte in diesem Cellulose-System schließen.

Das Ruß-System weist im Vergleich dazu das höchste Drehmoment auf.

Die Vulkameterkurven sowie die ermittelten ΔS -Werte sind in Abbildung 106 dargestellt.

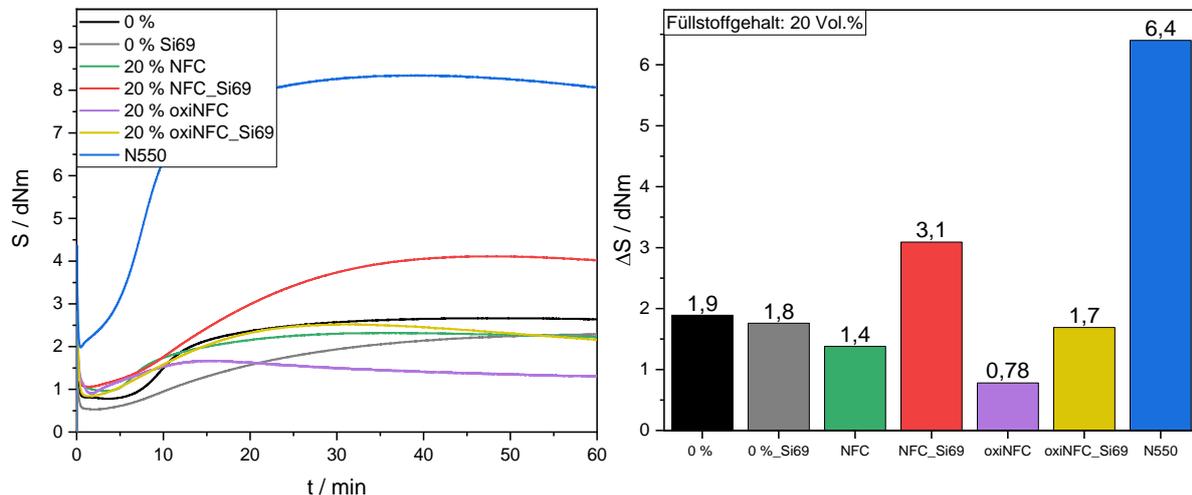


Abbildung 106: Vulkameterkurven (links) und die dazugehörigen ΔS -Werte der hergestellten Systeme, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

An den Cellulose-Vulkanisaten wurden Zug-Dehnungsmessungen durchgeführt. Diese ermöglichen es, Rückschlüsse auf den verstärkenden Effekt der Füllstoffe zu ziehen.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 107 dargestellt.

Als Referenz wurden zwei ungefüllte IIR-Mischungen hergestellt, wobei in eine der ungefüllten Mischungen auch das Silan Si69 gegeben wurde, um einen möglichen Effekt des reinen Silans auszuschließen. Bei den ungefüllten Systemen sind nur minimale Unterschiede festzustellen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass das Silan erst durch die Reaktion mit dem Füllstoff zu einem Effekt im Compound führt. Bei Si69 handelt es sich um ein schwefelhaltiges Silan, welches kovalente Bindungen mit der Polymermatrix eingehen kann. Deshalb war es für die weitere Interpretation der Messergebnisse entscheidend, Auswirkungen, die nur auf die Anbindungen des Silans an die Polymermatrix beruhen, auszuschließen.

Die Oxidation hat zu einer deutlichen Abnahme der Spannungswerte bei hohen Dehnungen geführt. Dies deutet auf schwach ausgeprägt Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen hin und ist vermutlich durch die Polaritätsunterschiede zwischen der Matrix und dem Füllstoff zu erklären, die durch die Oxidation erhöht wurden. Durch die Silanisierung werden diese Unterschiede deutlich reduziert und der verstärkende Effekt des Füllstoffs ist stärker ausgeprägt. Die oxidierte und silanisierte Probe weist vergleichbare Spannungs-Dehnungswerte wie die unbehandelte Cellulose-Probe auf. Die silanisierte nicht oxidierte Cellulose-Probe weist die höchsten Spannungswerte der Cellulose-Systeme auf. Vor allem im Anfangsbereich der Zug-Dehnungsmessungen weist die silanisierte NFC-Probe höhere Spannungswerte als die übrigen Materialien auf. Dies deutet auf eine bessere Füllstoffdispersion und eine damit einhergehende höhere Verstärkung des Materials hin. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Erkenntnissen, die aus dem Vulkanisationsverhalten abgeleitet werden konnten. Auch hier hat die Probe, die mit der silanisierten NFC gefüllt ist, das höchste Drehmoment erreicht, was auf eine stärkere Vernetzung dieser Probe schließen lässt.

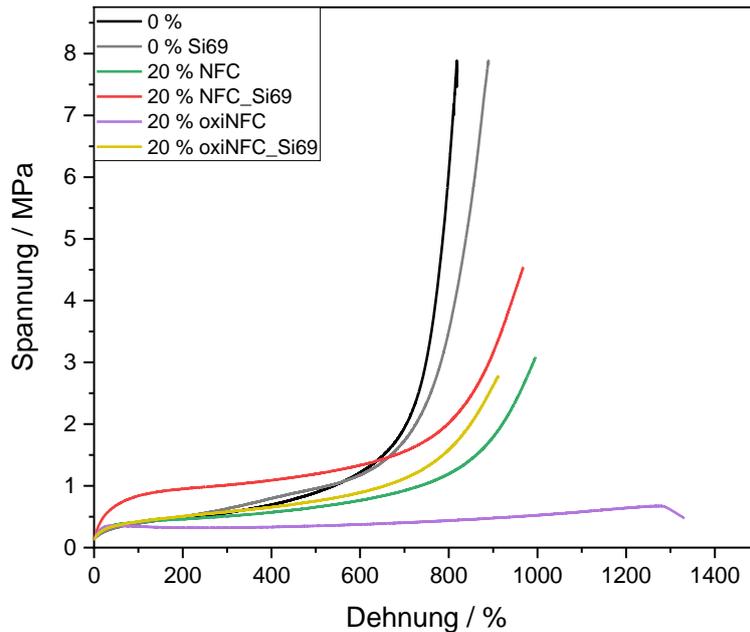


Abbildung 107: Zug-Dehnungsmessungen der verschiedenen Cellulose-Mischungen, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

In Tabelle 17 sind einige Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen aufgeführt. Alle Proben weisen im Vergleich zu den CR-Systemen (siehe Abbildung 84) hohe Reißdehnungen auf. Das silanisierte und nicht oxidierte Cellulose-Vulkanisat weist von allen Cellulose-Proben die höchste Reißfestigkeit und die höchsten Spannungswerte bei 50 sowie 100 % Dehnung auf. Die Ergebnisse korrelieren mit den Messdaten der Rheometeruntersuchungen und deuten darauf hin, dass die Silanisierung der Cellulose zu einer besseren Dispersion und einem Anstieg der Verstärkung geführt hat.

Tabelle 17: Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen, der verschiedenen Cellulose-Systeme.

| Probe | Reißdehnung / % | Reißfestigkeit / MPa | E _{50%} / MPa | E _{100%} / MPa |
|------------------|-----------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 % | 813 | 8 | 0,3 | 0,4 |
| 0 % Si69 | 880 | 8 | 0,3 | 0,4 |
| 20 % NFC | 980 | 3 | 0,3 | 0,4 |
| 20 % NFC_Si69 | 965 | 4 | 0,7 | 0,8 |
| 20 % oxiNFC | 1253 | 1 | 0,4 | 0,4 |
| 20 % oxiNFC_Si69 | 900 | 3 | 0,3 | 0,4 |

Zudem wurden von den Vulkanisaten die Shore A Härte und die Dichten bestimmt.

Bei der Bestimmung der Shore A Härte konnte festgestellt werden, dass die Oxidation und die Silanisierung keinen großen Einfluss auf die resultierende Härte haben. Nur die nicht oxidierte aber silanisierte NFC-Probe weist eine deutliche Zunahme der Härte im Vergleich zu der nicht silaniserten Probe auf. Der Wert ist von etwa 26 auf 40 Shore A angestiegen. Dies deutet ebenfalls auf eine Zunahme der Verstärkung und der Widerstandsfähigkeit des Materials hin. Die Shore A Härte aller Proben ist in Abbildung 108 dargestellt.

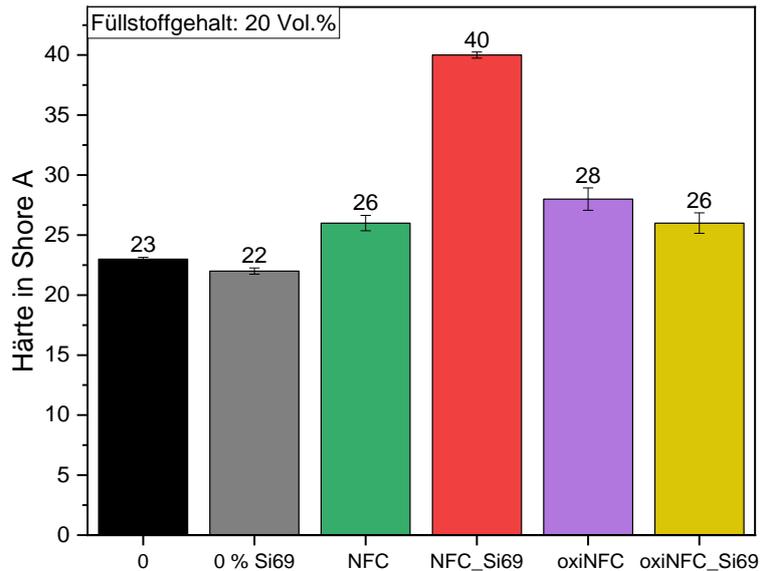


Abbildung 108: Ermittelte Shore A Härte der verschiedenen Cellulose-Systeme, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Die bestimmten Dichten sind in Abbildung 109 dargestellt und zeigen, dass die Oxidation und die Silanisierung keinen Einfluss auf die resultierenden Werte haben. Alle Messergebnisse liegen dicht beieinander. Dieses Ergebnis wurde erwartet, weil die eingesetzten Mengen an Silan (1,5 phr) sehr gering sind. Den höchsten Wert, der Cellulose-Systeme, weist ebenfalls die nicht oxidierte aber silanisierte NFC-Probe auf. Zum Vergleich ist die Dichte eines N550-Systems aufgeführt. Die resultierenden Dichten der NFC-Systeme liegen zwischen 8 bis 15 % niedriger als die des Ruß-Systems.

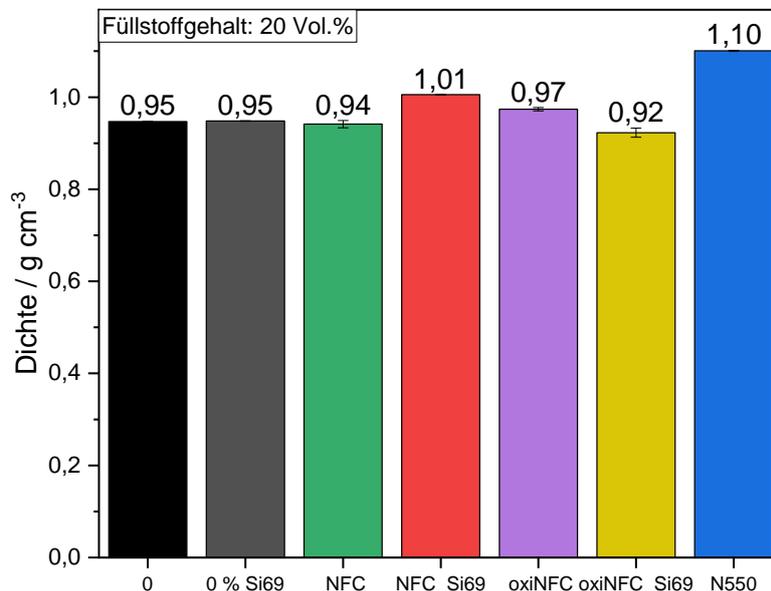


Abbildung 109: Ermittelte Dichten der verschiedenen Cellulose-Systeme, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Zur Beurteilung der Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln, wurden Quellungsmessungen an den Vulkanisaten durchgeführt. Außerdem wurden zeitabhängige Quellungsmessungen durchgeführt, um den Diffusionskoeffizienten des Lösemittels in die Polymermatrix zu bestimmen. Die Quellungen wurden in Toluol durchgeführt.

Die Beständigkeit gegenüber dem Lösungsmittel ist durch die Oxidation der Cellulose stark reduziert worden, dies ist mit den Polaritätsunterschieden zwischen der Polymermatrix und

dem Füllstoff zu erklären. Durch die Oxidation der Cellulose wurden diese Unterschiede erhöht. Die Probe, die die oxidierte Cellulose enthält, weist mit großem Abstand den höchsten Quellgrad auf. Dies deutet auf eine deutliche Reduktion der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen durch die Oxidation hin. Durch die Silanisierung der oxidierten Cellulose wurden die Wechselwirkungen zwischen der Polymermatrix und dem Füllstoff wieder deutlich verbessert, was an der starken Abnahme des Quellgrads, im Vergleich zur oxidierten aber nicht silanisierten NFC, ersichtlich wird. Dieses Ergebnis bestätigt noch einmal den positiven Effekt der Silanisierung des Füllstoffs und der damit einhergehenden Hydrophobierung. Den geringsten Quellgrad weist die nicht oxidierte aber silanierte Cellulose-Probe auf. Durch die Silanisierung wurde der Quellgrad von 500 % auf etwa 250 % reduziert. Anhand dieser Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Silanisierung zu einer deutlichen Verbesserung der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen beigetragen hat. Die bestimmten Quellgrade der Gleichgewichtsquellungen sind in Abbildung 110 dargestellt.

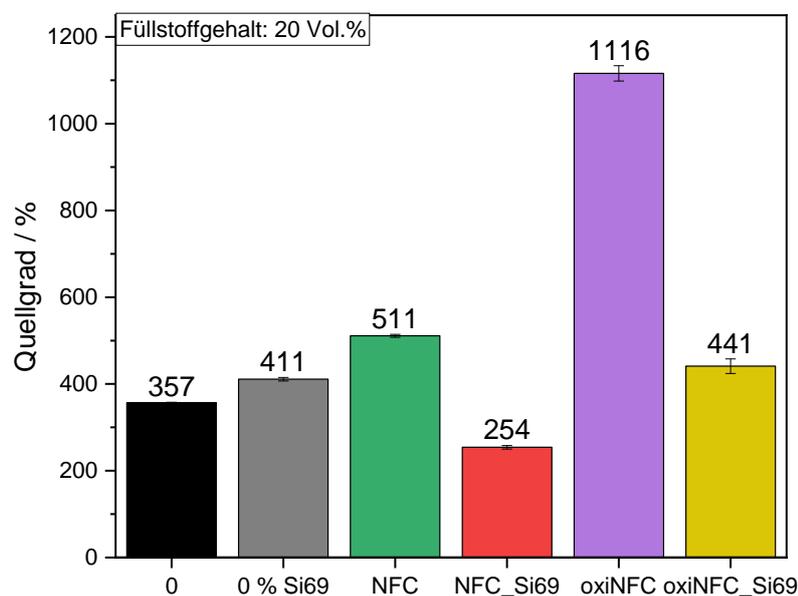


Abbildung 110: Ergebnisse der Quellungsmessungen der unterschiedlichen Cellulose-Vulkanisate, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

In Abbildung 111 sind die zeitabhängigen Quellungen dargestellt. Die ersten beiden Messpunkte wurden nach 30 Sekunden, der dritte nach einer Minute und die zehn darauffolgenden nach zwei Minuten aufgenommen. Danach wurde der zeitliche Abstand zwischen den Messpunkten sukzessiv erhöht. Der letzte Messpunkt wurde nach 24 Stunden aufgenommen.

Der Verlauf der Quellungsmessungen zeigt, dass die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel aufgenommen wird, am Anfang sehr hoch ist und dann langsam abnimmt. Mit Ausnahme der Probe, die mit der oxidierten Cellulose gefüllt ist, ist bei den übrigen Proben nach 24 Stunden die Ausbildung eines Plateaus zu erkennen.

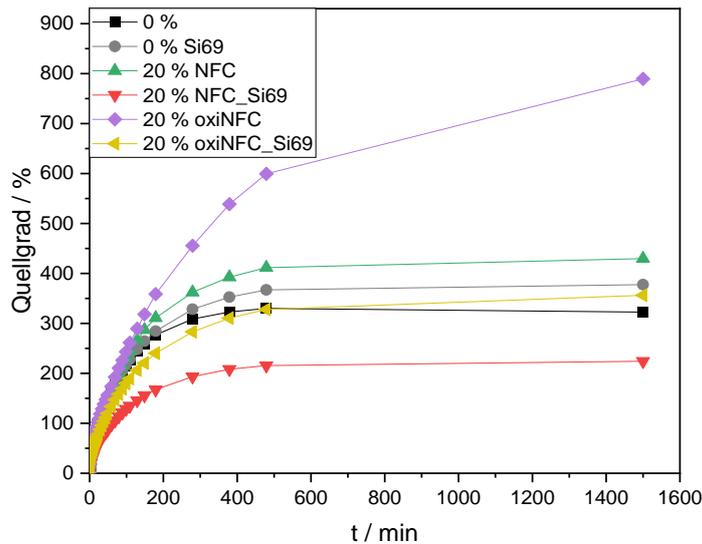


Abbildung 111: Zeitabhängige Quellungsmessungen der verschiedenen Cellulose-Vulkanisate, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Nach Crank [140] kann aus dem linearen Anfangsbereich einer Quellung der Diffusionskoeffizient D errechnet werden. Dafür wird die normierte Massenzunahme in der Form $\frac{M_t}{M_\infty}$ gegen die Wurzel der Zeit aufgetragen. M_t ist die absorbierte Menge an Lösungsmittel zum Zeitpunkt t und M_∞ ist die maximale Menge an absorbiertem Lösungsmittel. Mithilfe der unten aufgeführten Gleichung kann dann der Diffusionskoeffizient berechnet werden.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{D}{a^2}} \cdot \sqrt{t}$$

In Abbildung 112 ist am Beispiel der Quellungsmessungen der Probe, die 20 Vol.% Cellulose enthält, die beschriebene Auftragung dargestellt. Außerdem ist der lineare Bereich farblich rot hervorgehoben.

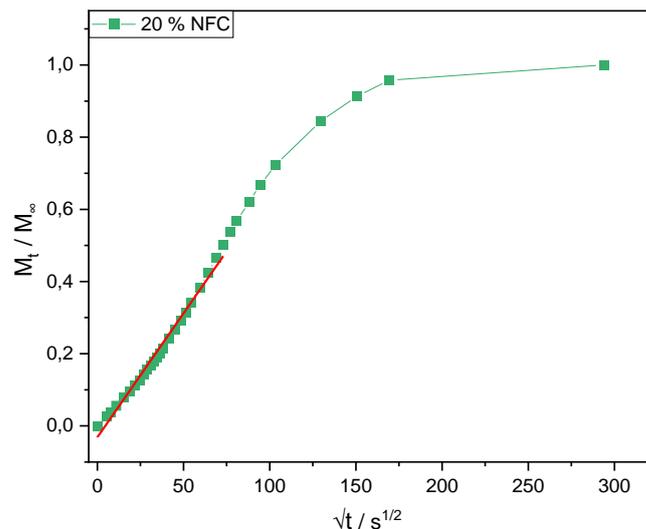


Abbildung 112: Auftragung der normierten Massenzunahme gegen \sqrt{t} am Beispiel der Probe, die 20 Vol.% Cellulose enthält, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Ein Vergleich der berechneten Diffusionskoeffizienten bestätigt die vorangegangenen Messungen. Das Vulkanisat, welches mit der oxidierten Cellulose gefüllt ist, weist den höchsten Diffusionskoeffizienten auf. Durch die Silanisierung der oxidierten Cellulose ist,

genau wie bei den Quellungsmessungen, eine deutliche Abnahme des Diffusionskoeffizienten erreicht worden. Die Probe mit der silanisierter Cellulose weist den niedrigsten Diffusionskoeffizienten auf. In Abbildung 113 sind die berechneten Werte dargestellt.

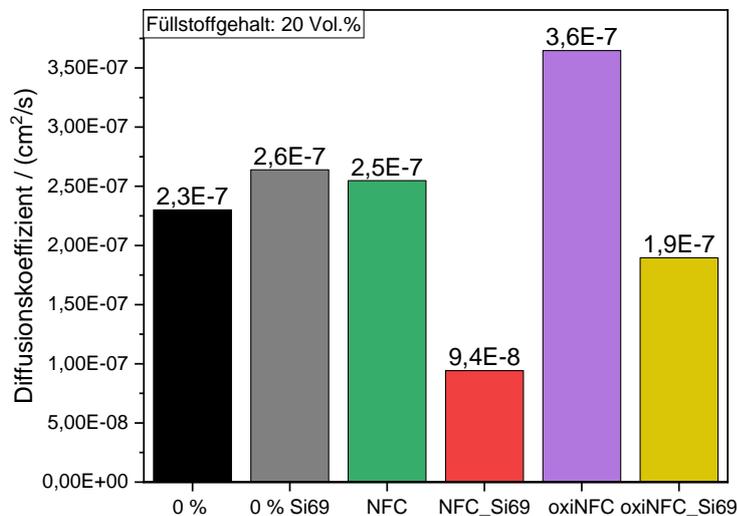


Abbildung 113: Diffusionskoeffizienten verschiedener Cellulose-Mischungen, die anhand von zeitabhängigen Quellungsmessungen in Toluol, bestimmt wurden, als Polymermatrix wurde IIR eingesetzt.

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten werden in Tabelle 18 den bestimmten Werten für Schichtsilikat-Systeme aus der Arbeit „Innovative Butylkautschukmaterialien“ von M. Schellenberg [141] gegenübergestellt. Ein Vergleich dieser Werte zeigt, dass sich beide Füllstoffsysteme in einer ähnlichen Größenordnung bewegen, aber durch die Silanisierung der Cellulose die stärkste Reduktion des Diffusionskoeffizienten erzielt werden konnte.

Tabelle 18: Diffusionskoeffizienten der Cellulose-Systeme sowie die der Schichtsilikate.

| Probe | Diffusionskoeffizienten / (cm ² /s) |
|------------------------------|--|
| 0 % | 2,3 E-07 |
| 0 % Si69 | 2,6 E-07 |
| 20 % NFC | 2,5 E-07 |
| 20 % NFC_Si96 | 9,4 E-08 |
| 20 % oxinFC | 3,6 E-07 |
| 20 % oxinFC-Si69 | 1,9 E-07 |
| 1,5 % Schichtsilikat (CDLC)* | 4,0 E-07 |
| 2,0 % Schichtsilikat (CDLC)* | 2,2 E-07 |

*"Innovative Butylkautschukmaterialien“ von M. Schellenberg [141]

Die Charakterisierung der Cellulose-Vulkanisate wurde mit Untersuchungen der Stickstoff-Permeation abgeschlossen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 114 dargestellt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Einarbeitung der Füllstoffe in die IIR-Polymermatrix in fast allen Fällen zu einer Zunahme der Permeabilität geführt hat. Dies ist vermutlich durch eine Agglomeration der Füllstoffpartikel und einen leichten Abbau der Polymermatrix während des Mischprozesses bzw. der Mischprozesse zu erklären. Die hohe Gasdichtigkeit des IIR wurde dadurch herabgesetzt. Der deutliche Unterschied zwischen der nicht silanisierter und der silanisierter ungefüllter Probe bestätigt diese Vermutung. Durch den Silanisierungsschritt kommt es zu einem hohen Energieeintrag, weil eine Temperatur von 140°C erreicht werden muss (siehe 5.5.3). Die Mischkammer wird hierfür nicht auf 50°C, sondern auf 100°C

vorgewärmt und die Rotorgeschwindigkeit wird stark erhöht. Bei den gefüllten Systemen, die nicht silanisiert wurden, könnten die höheren Scherkräfte, die durch die Füllstoffe induziert werden, eine Begründung für den Abbau der Polymermatrix sein.

Nur bei der Probe, die die silanisierte Cellulose enthält, konnte eine deutliche Reduktion der Permeabilität erzielt werden. Die Permeabilität wurde im Vergleich zu dem ungefüllten System, welches den zweitniedrigsten Wert aufweist, um etwa 60 % reduziert. Durch die Hydrophobierung der Cellulose und der simultanen Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix durch das bifunktionelle Silan, konnte vermutlich die Vernetzungsdichte erhöht und so die Durchlässigkeit gegenüber Stickstoff herabgesetzt werden. Auch die anisotrope Morphologie und das daraus resultierende hohe Aspektverhältnis der Cellulose könnten in Kombination mit den oben diskutierten Punkten zu der deutlichen Reduktion der Permeabilität dieser Probe beigetragen haben.

Zum Vergleich sind rechts neben den IIR-Ergebnissen, die Messresultate der CR-NFC-Proben dargestellt. Dabei kann festgestellt werden, dass, mit Ausnahme des IIR-NFC-Systems, alle übrigen IIR-Materialien eine um mindestens 20 % geringere Permeabilität gegenüber Stickstoff aufweisen als das CR-System mit der geringsten Permeabilität. Die Durchlässigkeit des ungefüllten CR-Vulkanisats ist fast achtmal so hoch, wie die des ungefüllten IIR-Vulkanisats.

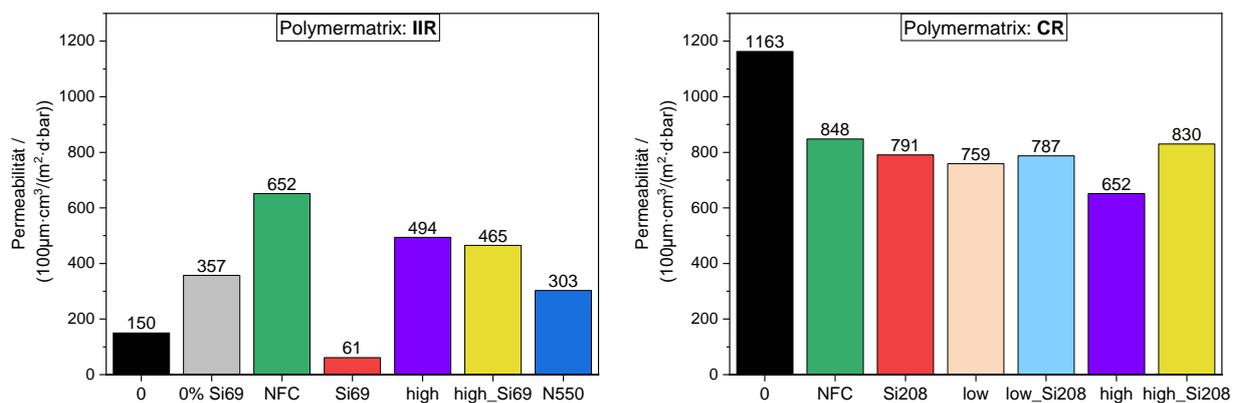


Abbildung 114: Ergebnisse der Permeationsmessungen der IIR- (links) und CR-Compounds (rechts), alle gefüllten Systeme enthalten 20 Vol.% NFC, mit Ausnahme der N550-Probe.

5.6.6 Zusammenfassung der IIR-Ergebnisse

Zur Gewinnung der IIR-NFC-Materialien musste zunächst ein Sekundärlatex aus dem Butylkautschuk hergestellt werden. Die koagulierten und getrockneten Mischungen mussten anschließend bei höheren Temperaturen plastifiziert werden, um die flüchtigen Bestandteile aus dem Latexverfahren zu entfernen. Durch die Plastifizierung wurde auch die Dispersion der Füllstoffe verbessert.

Die geringe Permeabilität des IIR gegenüber Gasen wurde durch die Einarbeitung der Füllstoffe in fast allen Fällen erhöht, weil es vermutlich zu einem leichten Abbau der Polymermatrix, während der Mischprozesse gekommen ist. Das Einarbeiten von nicht oxidierte Cellulose mit darauffolgender Silanisierung konnte die Permeabilität des IIR-Compounds um etwa 60 % senken, dies liegt an der Anisotropie der Cellulose, der Hydrophobierung sowie der kovalenten Anbindung an die Polymermatrix durch das bifunktionelle Silan. Zudem konnte durch Zug-Dehnungs-, Härte- und Quellungs-messungen gezeigt werden, dass die silanisierte Cellulose einen verstärkenden Effekt auf die Polymermatrix hat. Außerdem wurde die Dichte des Materials nicht verändert und liegt deutlich unter der eines vergleichbaren N550-Systems.

5.7 Charakterisierung der XNBR-Komposite

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk wird unter anderem für die Fertigung von Dichtungen eingesetzt, darum wurde dieser Kautschuk ausgewählt, um seine Kompatibilität gegenüber Cellulose zu untersuchen. Durch das hohe Aspektverhältnis der NFC ist dieser Füllstoff besonders interessant für Dichtungsanwendungen.

Der hier eingesetzte XNBR ist durch die Carboxylierung polarer als herkömmlicher NBR, dadurch sollten die Polaritätsunterschiede zwischen Cellulose und Polymermatrix geringer sein, als bei anderen Kautschuken.

Zur Herstellung der XNBR-Masterbatch-Materialien wurde das statische Batch-Verfahren durchgeführt. Zunächst wurde eine Suspension aus XNBR-Latex und Cellulose 1 h bei 300 rpm vordispersiert (High Shear Labormischer, Hersteller Firma Silveson) und anschließend durch die Zugabe einer 2 molaren Magnesiumchlorid-Lösung zur Koagulation gebracht.

Es wurde der XNBR-Latex Krynac X 750 (Firma Arlanxeo) verwendet. Dieser weist einen Feststoffgehalt von 23 %, einen Carboxylgehalt von 7 % und einen Acrylnitrilanteil von etwa 27 Gew.% auf.

Die Koagulate wurden anschließend bei 40 °C unter vermindertem Druck für sieben Tage bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

5.7.1 Mischrezeptur der XNBR-Systeme

Neben den Cellulose-Mischungen wurden auch Referenzsysteme mit Silica (VN3) und Ruß (N550) hergestellt. Das allgemeine Mischrezept ist in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: Mischrezeptur der angefertigten XNBR-Systeme.

| Komponente | phr |
|------------------|------------------------------|
| XNBR | 100 |
| NFC / N550 / VN3 | 0, 5, 10, 15 / 10 / 10 Vol.% |
| Stearinsäure | 1 |
| Zinkoxid | 3 |
| Schwefel | 1 |
| CBS | 1 |

5.7.2 Untersuchung der XNBR-Systeme

Die Auswirkungen der verschiedenen Füllstoffkonzentration auf die resultierenden Speichermodule wurden mithilfe von RPA-Messungen untersucht.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Füllstoffe untereinander wurden die phr-Angaben in Volumenprozent-Angaben (Vol.%) umgerechnet und sind in den folgenden Diagrammen entsprechend benannt. Diese Angaben führen zu einer besseren Vergleichbarkeit, weil sich die Dichten der Füllstoffe stark unterscheiden (NFC: $\sim 1,1 \text{ g/cm}^3$, N550: $\sim 1,8 \text{ g/cm}^3$; VN3: $\sim 2,0 \text{ g/cm}^3$).

Der Verlauf der Speichermodule der NFC-Konzentrationsreihe ist in Abbildung 115 gezeigt. Der Speichermodul steigt mit zunehmendem Füllstoffgehalt erwartungsgemäß an. Eine

Auftragung des Payne-Effekts zeigt einen sprunghaften Anstieg zwischen 5 und 10 Vol.%, dies deutet auf das Erreichen der Perkolationschwelle hin.

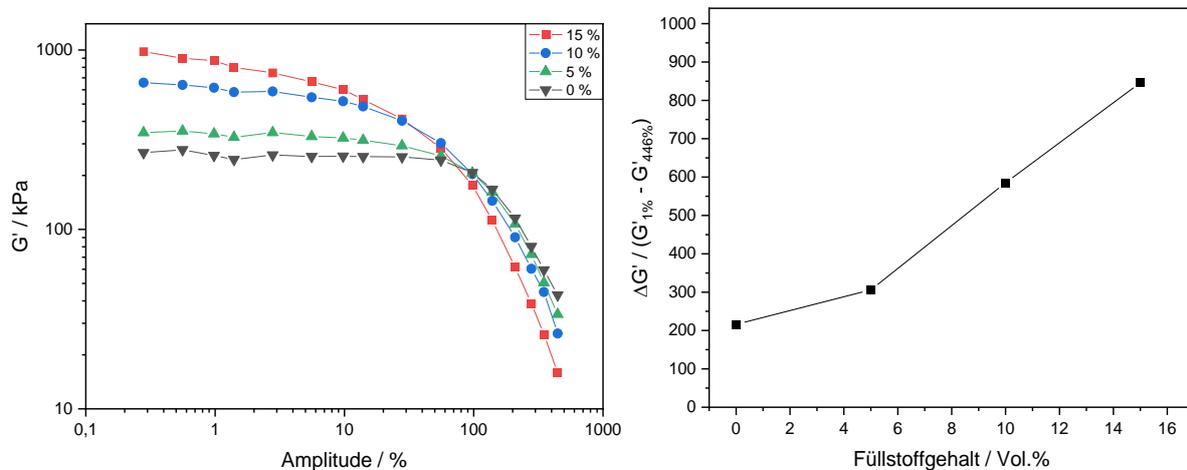


Abbildung 115: RPA-Messungen der NFC-Konzentrationsreihe sowie die Auftragung des Payne-Effekts, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

In Abbildung 116 sind die Verläufe der Speichermodule der weiteren hergestellten Systeme mit unterschiedlichen Füllstoffen, aber einem vergleichbarem Füllstoffgehalt dargestellt. Alle Systeme weisen einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Dies deutet darauf hin, dass die jeweiligen Füllstoffe gut dispergiert in der Polymermatrix vorliegen und es nicht zur Ausbildung von Agglomeraten gekommen ist.

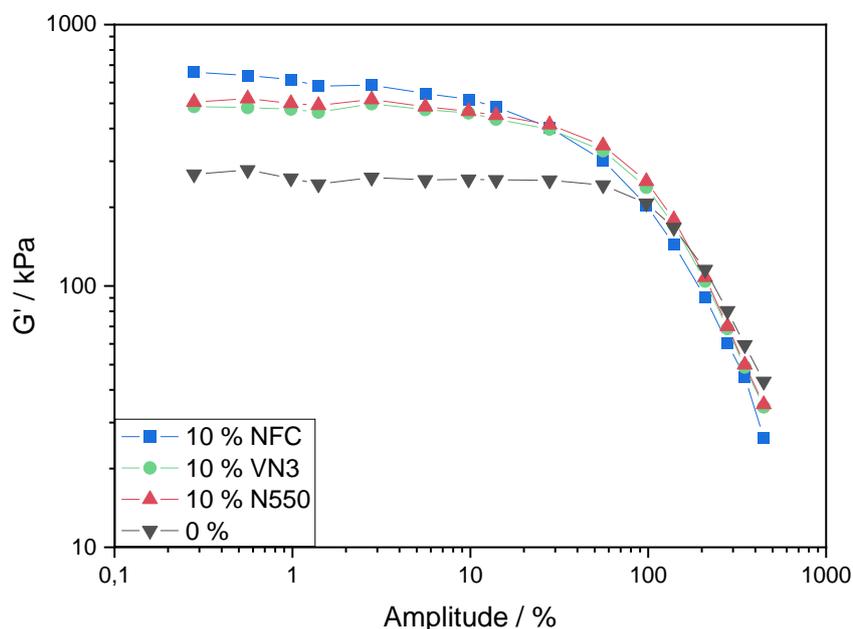


Abbildung 116: RPA-Messungen von allen Systemen mit vergleichbarem Füllstoffgehalt, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Auch auf das Vulkanisationsverhalten hat die Cellulosekonzentration einen Einfluss. Die Vulkameterkurven wurden bei einer Temperatur von 160 °C aufgenommen. Mit steigendem Füllstoffgehalt ist eine Abnahme der Inkubationszeit zu beobachten. Dies ist am steileren Anstieg der Vulkameterkurven zu Beginn der Vernetzung zu erkennen. Außerdem nimmt das Drehmoment mit steigendem Füllstoffgehalt zu. Die Probe mit 15 Vol.% weist eine Reversion auf und weicht aufgrund dessen von diesem Trend ab. Dies spiegelt sich auch in den berechneten ΔS -Werten wider. Anhand dieser Werte können Rückschlüsse auf die

Verstärkung gezogen werden. Je höher der ΔS -Wert, desto höher ist in der Regel die Verstärkung. In Abbildung 117 sind die Vulkameterkurven und die berechneten ΔS -Werte dargestellt.

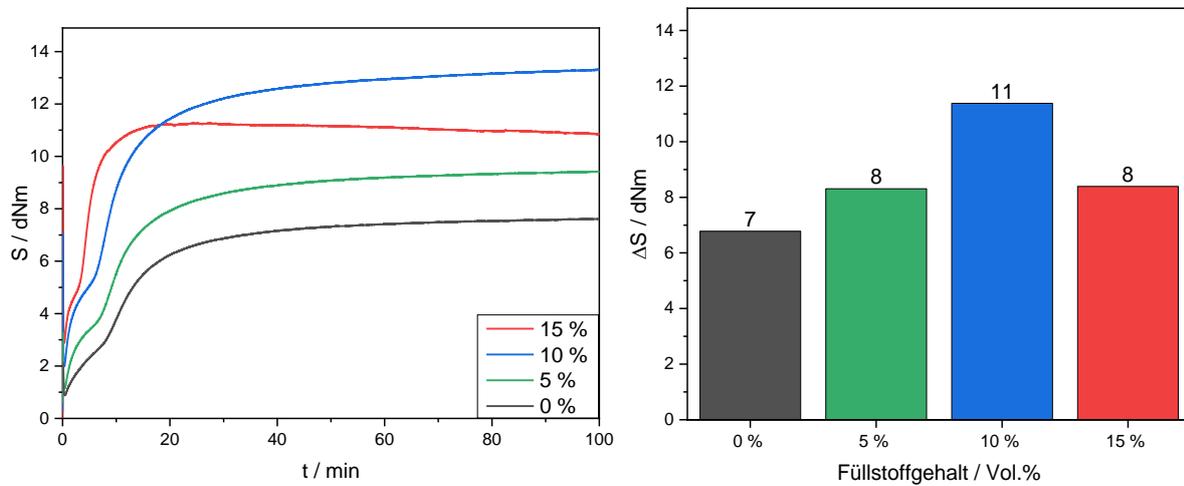


Abbildung 117: Vulkameterkurven der NFC-Konzentrationsreihe sowie die dazugehörigen ΔS -Werte, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Eine Betrachtung der Vulkameterkurven weiterer Füllstoffsysteme, mit vergleichbarem Füllstoffgehalt, zeigt, dass der Beginn der Vernetzung bei allen gefüllten Systemen sehr ähnlich verläuft. Die ΔS -Werte der drei verschiedenen Füllstoffsysteme befinden sich fast auf einem Niveau und deuten auf eine gute Verstärkung hin.

Die Vulkameterkurven und die dazugehörigen ΔS -Werte sind in Abbildung 118 dargestellt.

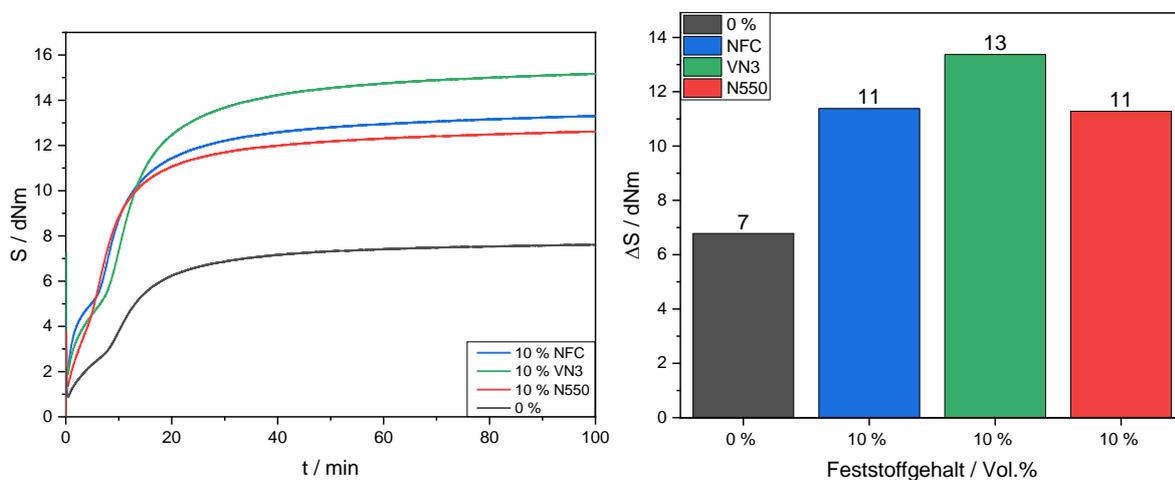


Abbildung 118: Vulkameterkurven aller Füllstoffsysteme, mit vergleichbarem Füllstoffgehalt sowie die dazugehörigen ΔS -Werte, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Um Aussagen zur Widerstandsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln machen zu können, wurde das Quellverhalten der XNBR-Systeme untersucht. Die Ergebnisse der Quellungsmessungen sind in Abbildung 119 dargestellt. Es wurden Gleichgewichtsquellungen in Toluol durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Quellgrad mit zunehmenden Füllstoffgehalt abnimmt. Außerdem weisen alle Proben mit einem vergleichbaren Füllstoffgehalt einen sehr ähnlichen Quellgrad auf. Dies deutet darauf hin, dass sich die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen und die Verträglichkeit zwischen der Polymermatrix und den verschiedenen Füllstoffen kaum unterscheiden.

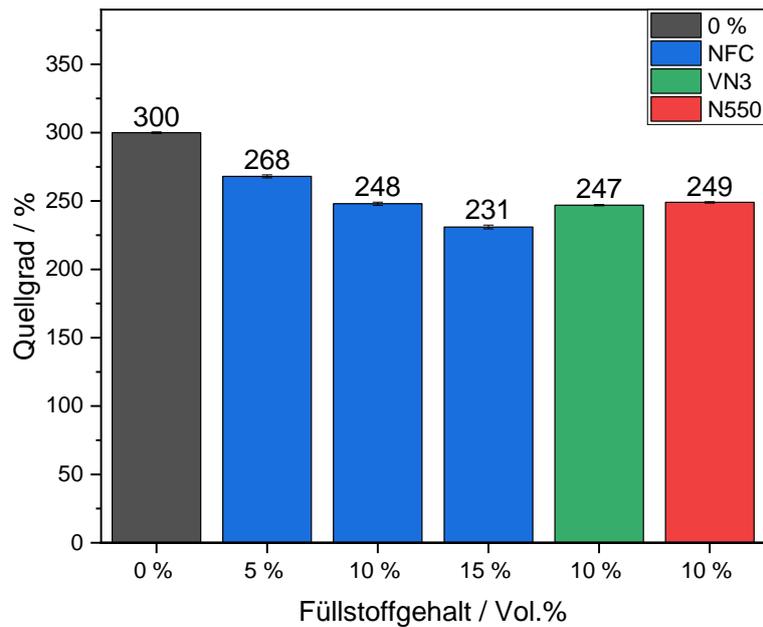


Abbildung 119: Ergebnisse der Quellungsmessungen der XNBR-Systeme.

Außerdem wurden Zug-Dehnungsmessungen an den Proben durchgeführt. Diese ermöglichen es, in Kombination mit den vorangegangenen Messungen, Rückschlüsse auf den verstärkenden Effekt der Füllstoffe zu ziehen.

Die Zug-Dehnungsmessungen der NFC-Konzentrationsreihe, die in Abbildung 120 dargestellt sind, weisen mit steigendem Füllstoffgehalt einen Anstieg der Spannungswerte bei nur leichtem Rückgang der Bruchdehnung auf. Erst bei den Systemen mit 10 und 15 Vol.% Cellulose ist eine Reduktion der Reißdehnung zu sehen. Die Messungen zeigen die gute Verstärkung der Polymermatrix durch NFC.

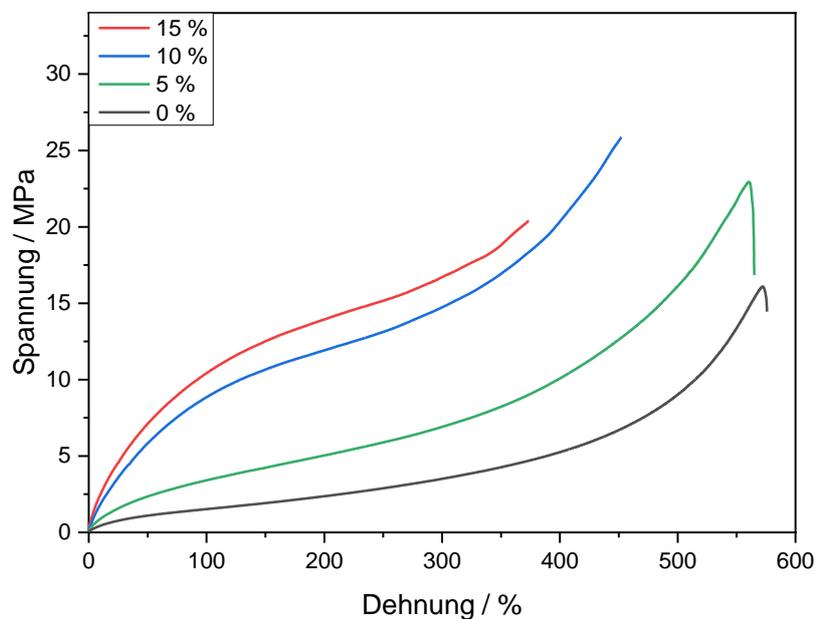


Abbildung 120: Zug-Dehnungsmessungen der NFC-Konzentrationsreihe, als Pomyermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Bei den Zug-Dehnungsmessungen der Systeme mit unterschiedlichen Füllstoffen können deutliche Unterschiede zwischen den Cellulose-Systemen und den Silica- bzw. Ruß-Systemen festgestellt werden. Die Cellulose-Systeme weisen deutlich höhere Spannungswerte als die

anderen beiden Proben, bei Dehnungen bis etwa 300 %, auf. Dies wird bei einer Betrachtung des Verstärkungsfaktors bei 50 % Dehnung besonders deutlich.

Zur Berechnung des Faktors werden die Spannungswerte des untersuchten gefüllten Systems durch die Spannungswerte des ungefüllten Systems geteilt. Der Verstärkungsfaktor liefert nur im linearen Bereich der Messungen einen aussagekräftigen Wert, darum wurde dieser bei einer Dehnung von 50 % berechnet.

Der Verstärkungsfaktor des Cellulose-Systems, mit vergleichbarem Füllstoffgehalt, ist mehr als zweieinhalbmal so groß, wie der der Silica- und Ruß-Systeme. Der Verstärkungsfaktor der Cellulose-Probe mit 5 Vol.% Füllstoffgehalt liegt in einem vergleichbaren Größenbereich, wie die Faktoren, der Silica- und Ruß-Systeme mit einem Füllstoffgehalt von 10 Vol.%. Dies deutet auf stärkere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen der Cellulose hin. Die Zug-Dehnungsmessungen sowie die Verstärkungsfaktoren sind in Abbildung 121 dargestellt.

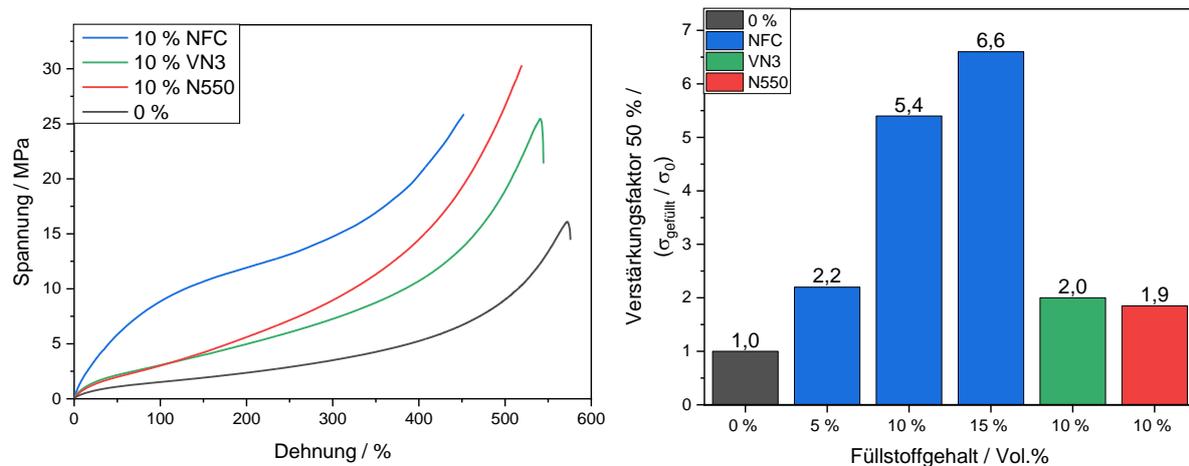


Abbildung 121: Zug-Dehnungsmessungen und die dazugehörigen Verstärkungsfaktoren der XNBR-Systeme mit unterschiedlichen Füllstoffen mit vergleichbaren Füllstoffgehalten.

Anschließend wurden an den XNBR-Vulkanisaten Dichtemessungen durchgeführt. Die Ergebnisse, die in Abbildung 122 dargestellt sind, zeigen, dass die Dichte mit steigendem Füllstoffgehalt leicht zunimmt. Außerdem weisen alle Cellulose-Systeme erwartungsgemäß geringere Dichtewerte als das Silica- und das Ruß-System auf.

In Korrelation mit den Zug-Dehnungsmessungen könnte eine Ersparnis der Dichte von etwa 10 % bei Materialien mit Cellulose erhalten werden, wenn diese die gleiche Verstärkung aufweisen sollen. Dies resultiert daraus, dass nur ca. 50 % des Cellulose-Füllstoffs, im Vergleich zu den Silica- und Ruß-Füllstoffen, benötigt werden, um vergleichbare Eigenschaften zu erzielen. Zudem ist die Dichte der NFC geringer als die von Ruß oder Silica ($1,1 \text{ g cm}^{-3}$ gegenüber $>1,8 \text{ g cm}^{-3}$).

Bei der Betrachtung von Abbildung 122 ist darauf zu achten, dass die y-Achse erst bei einem Dichte-Wert von 1 g cm^{-3} beginnt. Diese Darstellung wurde gewählt, um die kleinen Unterschiede deutlich zu machen, die aufgrund der stark abweichenden Dichten der Füllstoffe, in den späteren Materialien große Gewichtsunterschiede verursachen können.

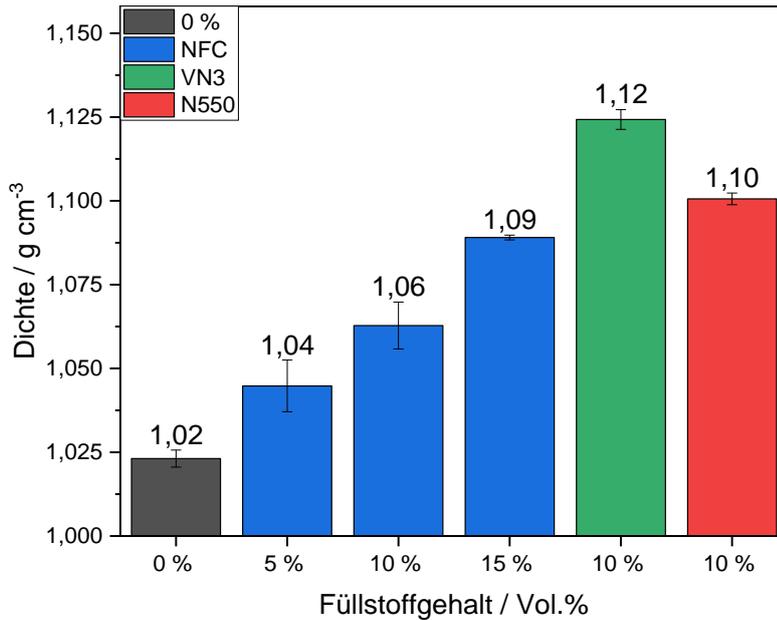


Abbildung 122: Ergebnisse der Dichtemessungen der XNBR-Systeme mit unterschiedlichen Füllstoffen.

5.7.3 Einfluss von Latex-Cellulose-Mischzeiten

Im Folgenden werden die Ergebnisse einer längeren Dispersionszeit der Cellulose beim Einmischen in den XNBR-Latex diskutiert.

Für die Dispersionszeit der Cellulose-Latex-Mischung wurden 3, 6 und 18 h gewählt. In die jeweiligen Mischungen wurden 10 Vol.% der Cellulose-Suspension dispergiert. Die Mischung wurde mit 2800 rpm gerührt und anschließend statisch koaguliert und getrocknet.

Zu Beginn wurden die Auswirkungen auf die Dispersion der Cellulose in der Polymermatrix untersucht. Mithilfe von RPA-Messungen konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Mischzeit keinen eindeutigen Trend zeigt. Bei einer Erhöhung der Mischzeit von drei auf sechs Stunden ist ein leichter Anstieg der Speichermodule festzustellen, während eine Erhöhung auf 18 Stunden zu einer leichten Abnahme der Speichermodule führt. Die berechneten Werte für den Payne-Effekt weisen das gleiche Muster auf. Anhand dieser Ergebnisse können noch keine Aussagen über den Einfluss der unterschiedlichen Zeit beim Einmischen der Cellulose in den Latex getroffen werden, allerdings deuten die Ergebnisse daraufhin, dass Rührzeiten von mehr als 3 h zu keiner besseren Dispersion führen. Die RPA-Messungen sowie die Werte für den Payne-Effekt sind in Abbildung 123 dargestellt.

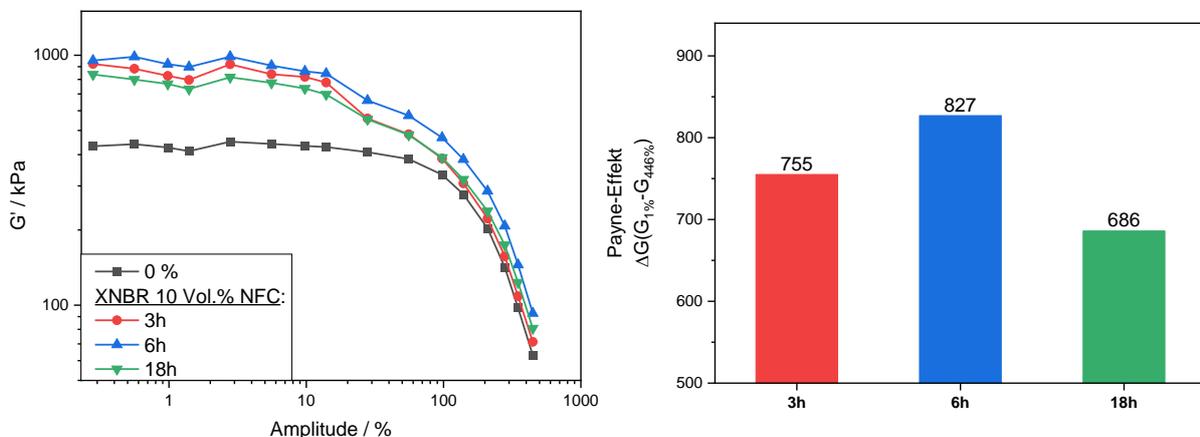


Abbildung 123: RPA-Messungen und die dazugehörigen Payne-Effekte der Mischzeit-Untersuchungen, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Auswirkungen der Einmischzeiten der Cellulose in den Latex auf das Vulkanisationsverhalten sind ebenfalls nicht feststellbar. Die Vulkameterkurve der Probe, die sechs Stunden gerührt wurde weist zwar etwas höhere Drehmomente, als die anderen beiden Systeme auf, allerdings ist bei dieser Probe auch das Anfangsniveau höher, als bei den anderen Mischungen. Unter Berücksichtigung der ΔS -Werte, die neben den Vulkameterkurven in Abbildung 124 dargestellt sind, wird deutlich, dass keine Unterschiede in der Verstärkung der Systeme vorliegen.

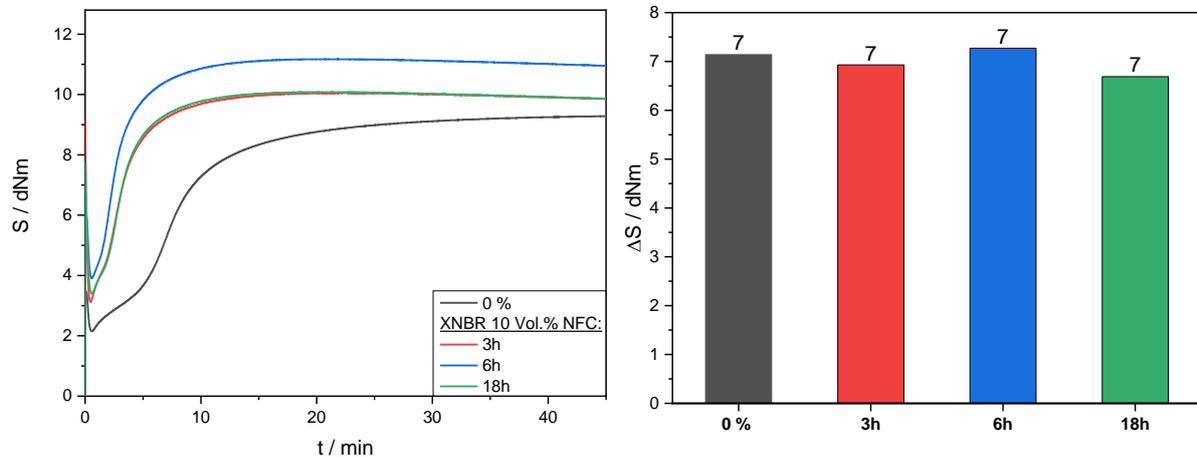


Abbildung 124: Vulkameterkurven und die dazugehörigen ΔS -Werte der Mischzeiten-Untersuchung

Auch bei der Bestimmung des Quellgrads sowie der Härte in Shore A konnten keine Auswirkungen durch die unterschiedlichen Mischzeiten der Latex-Cellulose-Suspension festgestellt werden. In Abbildung 125 sind links die Ergebnisse Quellungsmessungen und rechts die Ergebnisse der Härtemessungen dargestellt.

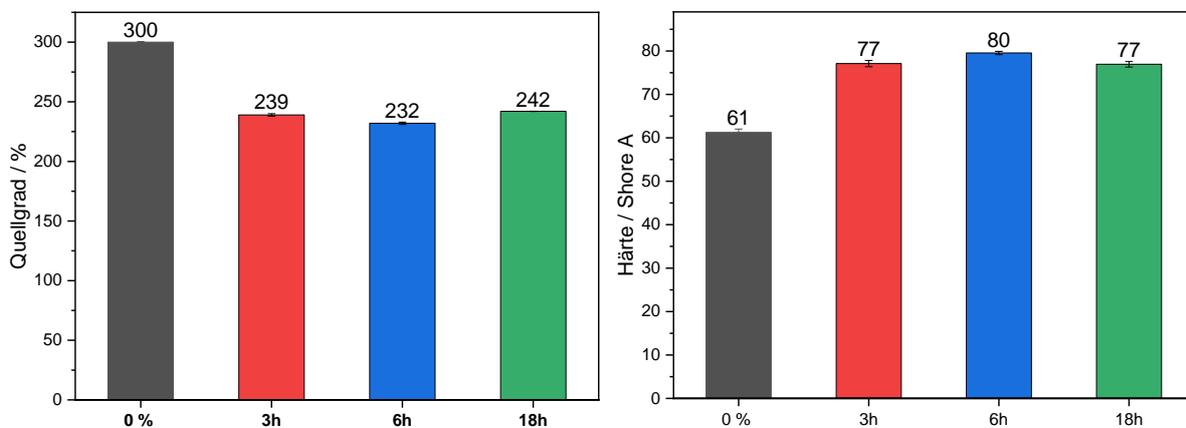


Abbildung 125: Ergebnisse der Quellungs- (links) und Härtemessungen (rechts) aus der Untersuchung, der Auswirkungen unterschiedlicher Mischzeiten. Die gefüllten XNBR-Proben enthalten jeweils 10 Vol.% NFC.

Die Untersuchung der Auswirkungen längerer Mischzeiten der Latex-Cellulose-Suspension wurde mit der Charakterisierung der Zug-Dehnungseigenschaften abgeschlossen. Die Zug-Dehnungskurven der Vulkanisate, deren Latexmischung drei und sechs Stunden gemischt wurde, weisen einen fast identischen Verlauf auf. Die Kurve der Probe, deren Latexmischung 18 Stunden gemischt wurde, verläuft unter den beiden anderen Proben und weist entsprechend etwas geringere Spannungswerte bei gleichen Dehnungen auf als die anderen Systeme. Die Spannungs-Dehnungsmessungen sind in Abbildung 126 dargestellt.

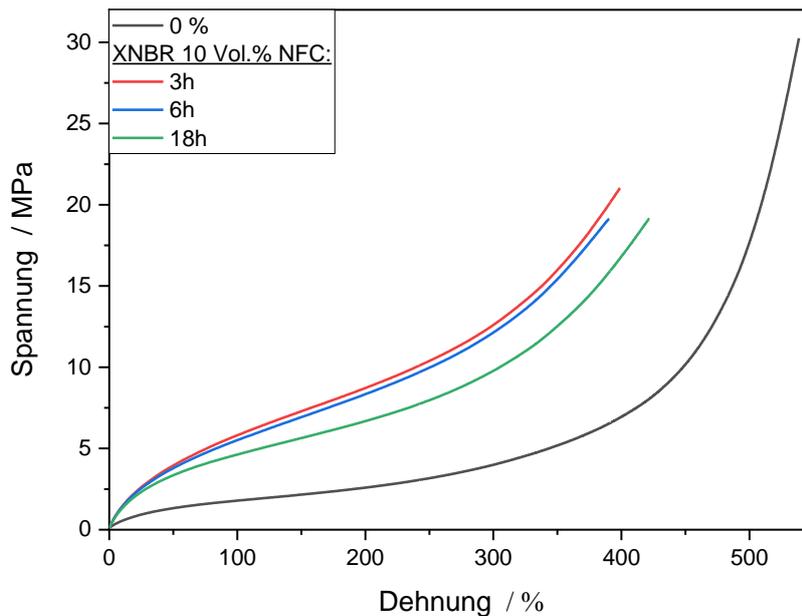


Abbildung 126: Zug-Dehnungsmessungen der Proben der unterschiedlichen Latex-Cellulose-Mischzeiten.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass die Auswirkungen der unterschiedlichen Latex-Cellulose-Mischzeiten sehr gering sind und eine Erhöhung der Zeiten über 3 h hinaus keinen Einfluss auf die Materialeigenschaften haben.

5.7.4 Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses

Im Folgenden werden die Auswirkungen des Koagulationsprozesses auf die resultierenden Materialeigenschaften untersucht.

Es werden das statisch Batch-Verfahren mit dem dynamischen CDLC-Verfahren verglichen. Die beiden Verfahren sind in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 detailliert beschrieben.

Zudem wurden neben den Cellulose-Mischungen Ruß-Mischungen als Referenz-Systeme hergestellt.

Die Mischrezeptur ist in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20: Mischrezeptur der angefertigten XNBR-Systeme.

| Komponente | phr |
|--------------|--------------------|
| XNBR | 100 |
| NFC / N550 | 0, 5, 10, 15 Vol.% |
| Stearinsäure | 3 |
| Zinkoxid | 3 |
| Schwefel | 1,5 |
| CBS | 1,5 |

5.7.4.1 Charakterisierung der XNBR-Systeme

Zur Bestimmung der Perkolationschwelle wurden RPA-Messungen an den unvulkanisierten Mischungen durchgeführt.

Es konnte erwartungsgemäß festgestellt werden, dass eine Erhöhung des Füllstoffgehalts zu einem Anstieg des Speichermoduls führt. Bei den Mischungen, die Cellulose enthalten, ist diese Zunahme stärker ausgeprägt als bei den Ruß-Proben.

Durch die Betrachtung des Payne-Effekts kann darauf geschlossen werden, dass die Perkolationsschwelle bei den statisch koagulierten NFC-Systemen zwischen 10 und 15 Vol.% liegt und die der dynamisch koagulierten Systeme vermutlich etwas darunter. Bei den Ruß-Proben ist kein deutlicher Anstieg bei den ΔG -Werten zu erkennen. Somit ist davon auszugehen, dass die Perkolationsschwelle noch nicht erreicht wurde.

Die RPA-Messungen sowie die dazugehörige Auftragung des Payne-Effekts sind in Abbildung 127 dargestellt.

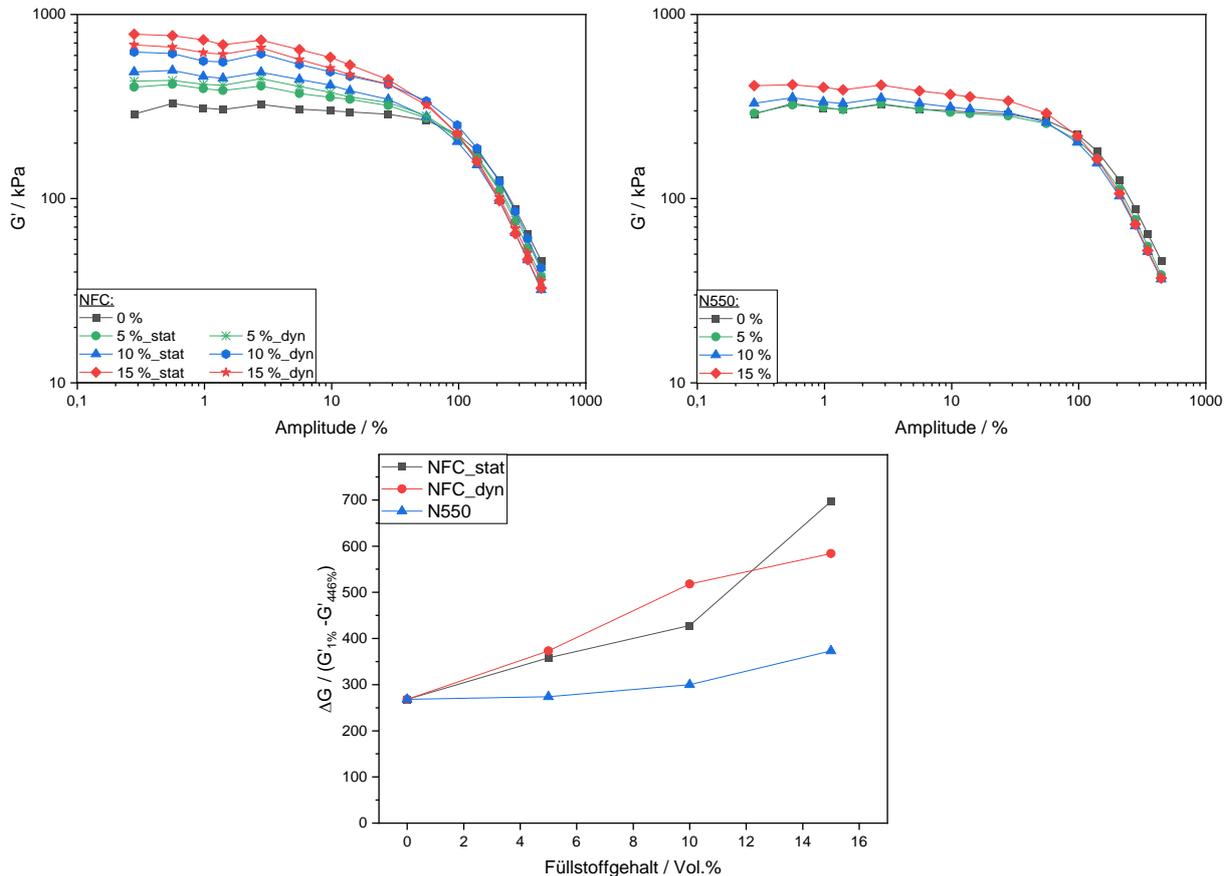


Abbildung 127: RPA-Messungen der NFC- und N550-Konzentrationsreihe (oben) sowie die dazugehörige Auftragung des Payne-Effekts (unten), bei unterschiedlichen Mischverfahren, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Bei der Betrachtung der Vulkamterkurven, die in Abbildung 128 dargestellt sind, wird deutlich, dass ein höherer Füllstoffgehalt zu höheren Drehmomenten führt. Dieser Trend ist bei den NFC- als auch bei den N550-Systemen zu erkennen.

In Bezug auf die verschiedenen Koagulationsprozesse, weisen die statisch koagulierten NFC-Proben höhere Drehmomente als die dynamisch koagulierten Proben auf. Unter Berücksichtigung der wahrscheinlich besseren Dispersion der Cellulose, durch das dynamische Koagulationsverfahren, könnten die geringeren Werte für die Drehmomente auf eine Reduktion von Füllstoffagglomeraten schließen lassen.

Die statisch koagulierte NFC-Konzentrationsreihe weist zudem die höchsten ΔS -Werte auf. Die ΔS -Werte der dynamisch koagulierten NFC- sowie die der N550-Reihe liegen insgesamt sehr dicht beieinander.

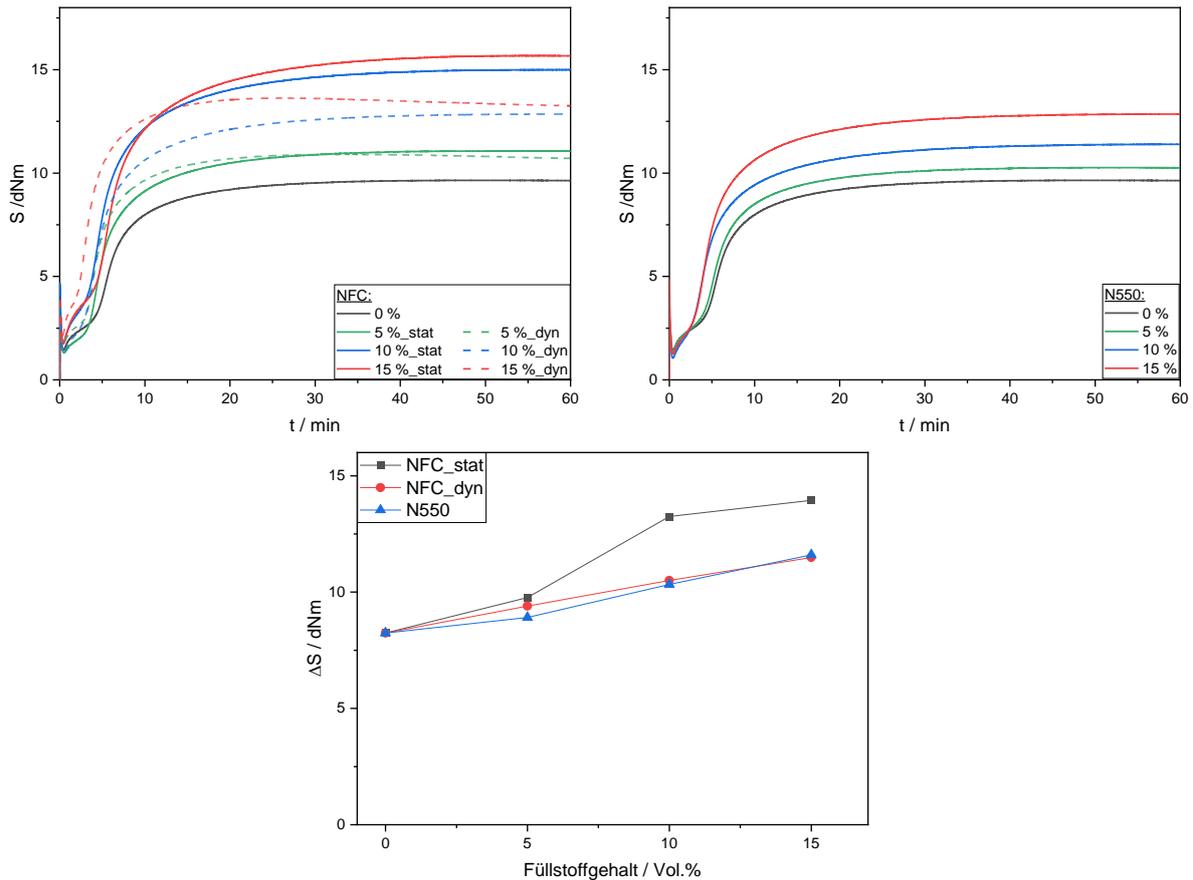


Abbildung 128: Vulkameterkurven der NFC- und N550-Konzentrationsreihe (oben) sowie die dazugehörige ΔS -Werte (unten), als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Um auszuschließen, dass der Füllstoffgehalt der Cellulose durch die verschiedenen Koagulationsverfahren beeinflusst wurde, wurde der Füllstoffgehalt mithilfe von TGA-Messungen untersucht. In Abbildung 129 sind die TGA-Messungen der statischen und dynamischen NFC-Systeme mit 10 und 15 Vol.% Füllstoffgehalt sowie eine ungefüllte Referenz, dargestellt. Es sind nur minimale Unterschiede festzustellen, deshalb ist davon auszugehen, dass durch das Koagulationsverfahren keine Differenzen bezüglich des Füllstoffgehalts generiert wurden.

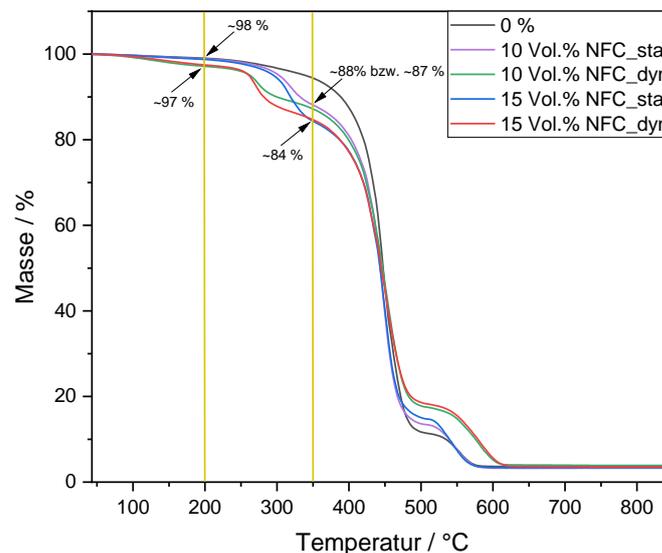


Abbildung 129: Thermogramme von XNBR-NFC-Systemen, die statisch und dynamisch koaguliert wurden, sowie eine ungefüllte Referenz.

Auch bei den Zug-Dehnungsmessungen ist mit einem Anstieg des Füllstoffanteils eine Zunahme der Spannungswerte bei gleichen Dehnungen zu erkennen. Des Weiteren sind die Spannungswerte der Cellulose-Systeme im linearen Anfangsbereich deutlich höher als die der Ruß-Systeme.

Ein Vergleich der NFC-Proben die unterschiedlich koaguliert wurden, zeigt, dass die Vulkanisate der dynamischen Prozessführung höhere Reißdehnungswerte aufweisen als die statisch koagulierten Proben. Besonders ein Vergleich der beiden Proben mit 15 Vol.% Cellulose verdeutlicht dies. Während die statisch hergestellte Mischung eher einen Sprödbbruch aufweist, ist bei der dynamisch hergestellten Probe eindeutig ein gummielastisches Verhalten bis zum Bruch zu erkennen. Dies deutet unter Beachtung der vorangegangenen Untersuchungen auf eine deutlich bessere Verteilung der Cellulosefasern in der Polymermatrix hin.

Zur besseren Beurteilung des Einflusses der Füllstoffe auf die Polymermatrix, wurde der Verstärkungsfaktor bei 50 % Dehnung berechnet. Bei einer Gegenüberstellung der ermittelten Faktoren wird ersichtlich, dass der verstärkende Einfluss der Cellulose weit über dem des Rußes liegt. Dies ist vermutlich auf die bessere Verträglichkeit der Cellulose gegenüber der polaren Polymermatrix und der höheren spezifische Oberfläche bzw. der anisotropen Morphologie der Cellulose zurückzuführen.

Die Zug-Dehnungsmessungen sowie die Verstärkungsfaktoren der untersuchten Systeme sind in Abbildung 130 dargestellt.

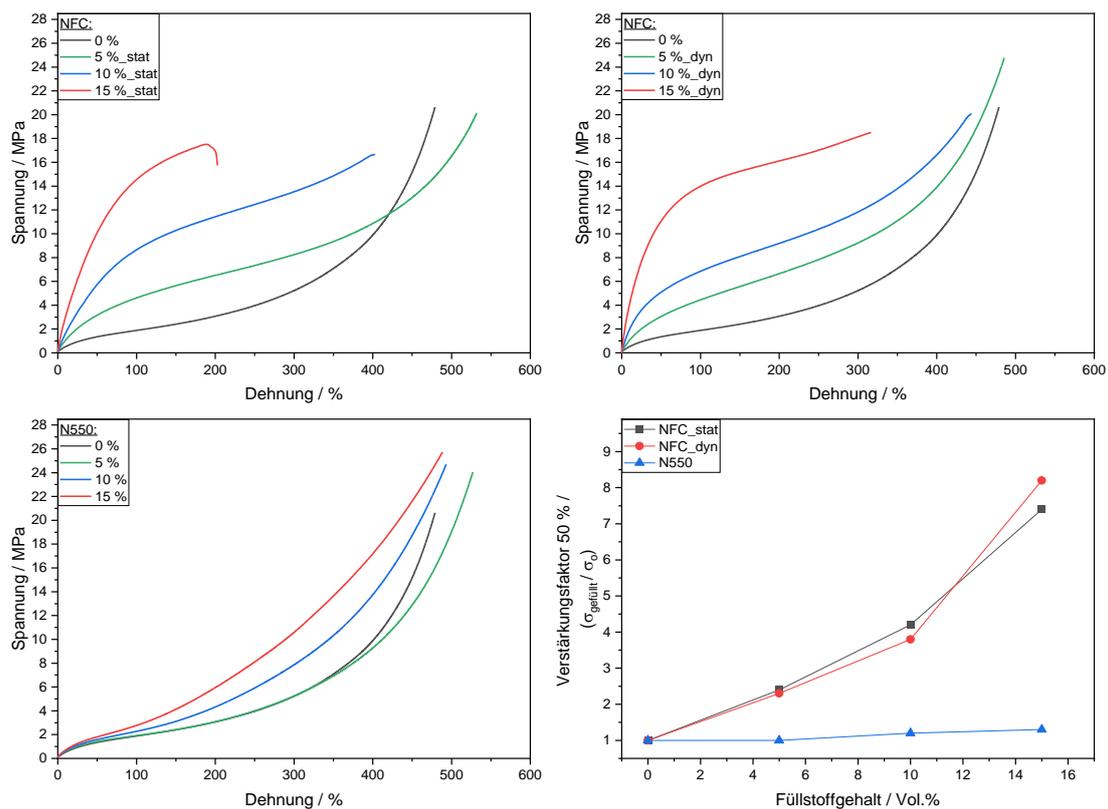


Abbildung 130: Zug-Dehnungsmessungen der statisch koagulierten NFC- (oben links), der dynamisch koagulierten NFC- (oben rechts) und der N550-Konzentrationsreihe (unten links) sowie die dazugehörigen Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung (unten rechts), als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

In Tabelle 21 sind einige Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen der verschiedenen Systeme mit jeweils 10 Vol.% Füllstoffgehalt zusammengefasst.

Tabelle 21: Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen der jeweiligen Systeme mit 10.Vol% Füllstoffanteil.

| Probe | Reißdehnung / % | Reißfestigkeit / MPa | E _{50%} / MPa | E _{100%} / MPa |
|---------------|-----------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 % | 479 | 21 | 1,4 | 1,9 |
| 10 % NFC_stat | 402 | 17 | 5,7 | 8,7 |
| 10 NFC_dyn | 444 | 20 | 5,1 | 6,8 |
| 10 % N550 | 493 | 25 | 1,6 | 2,3 |

Die Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung sind für alle Systeme in Tabelle 22 aufgeführt.

Tabelle 22: Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung der untersuchten NFC sowie N550-Systeme.

| Probe | Verstärkungsfaktor bei 50% Dehnung | | |
|----------|------------------------------------|----------|----------|
| | 5 Vol.% | 10 Vol.% | 15 Vol.% |
| NFC_stat | 2,4 | 4,2 | 7,4 |
| NFC_dyn | 2,3 | 3,8 | 8,2 |
| N550 | 1 | 1,2 | 1,3 |

Im Folgenden werden die resultierende Shore A Härte sowie die ermittelten Dichten der Vulkanisate miteinander verglichen.

Mit einem Anstieg des Füllstoffgehalts weisen alle Füllstoffsysteme eine Zunahme der Shore A Härte auf. Die Härtewerte der Cellulose-Proben liegen über denen der Rußproben. Es ist kein Unterschied zwischen den statisch und dynamisch koagulierten Mischungen festzustellen.

Bei den Dichtemessungen können keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Füllstoffsystemen beobachtet werden. Mit steigendem Füllstoffgehalt ist bei allen Systemen ein leichter Anstieg der Dichten zu verzeichnen, um diesen kenntlich zu machen, wurde die y-Achse entsprechend angepasst.

Die ermittelte Shore A Härte der Proben sowie die Dichten sind in Abbildung 131 dargestellt.

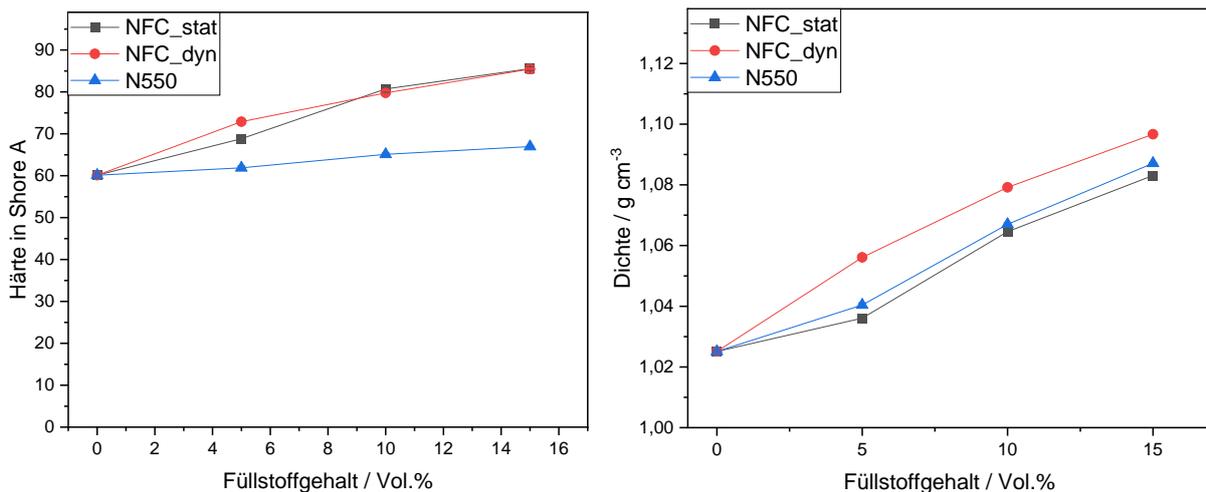


Abbildung 131: Ermittelte Shore A Härte (links) und die Dichten (rechts) der NFC- und N550-Konzentrationsreihen, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

Abschließend wurde das Quellverhalten von den drei XNBR-Systemen in Toluol untersucht. Es wurden Gleichgewichtsquellungen durchgeführt.

Bei allen Füllstoffsystemen ist eine Abnahme des Quellgrads mit steigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Die Cellulose-Proben weisen geringere Quellungswerte als die Ruß-Proben auf.

Außerdem zeigen die Ergebnisse, dass der Koagulationsprozess keine Auswirkungen auf das Quellverhalten hat. Nur die statisch koagulierte Probe mit 5 Vol.% weist einen höheren Quellgrad, als die entsprechende dynamisch koagulierte Probe auf. Dies könnte an der schlechteren Dispersion der Cellulose durch das statische Verfahren liegen.

Die stärkere Abnahme des Quellverhaltens bei den Cellulose-Proben, im Vergleich zu den Ruß-Proben, deutet auf stärkere Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen hin. Deshalb wurde der Kraus-Plot auf die Quellungsmessungen angewendet und der spezifische Wechselwirkungsparameter C bestimmt. Die ermittelten C -Parameter der Cellulose sind größer als der des Rußes, somit konnte die zuvor getroffene Annahme bestätigt werden.

Der Verlauf der Quellungsmessungen und die lineare Regression der Kraus-Auswertung sind in Abbildung 132 dargestellt.

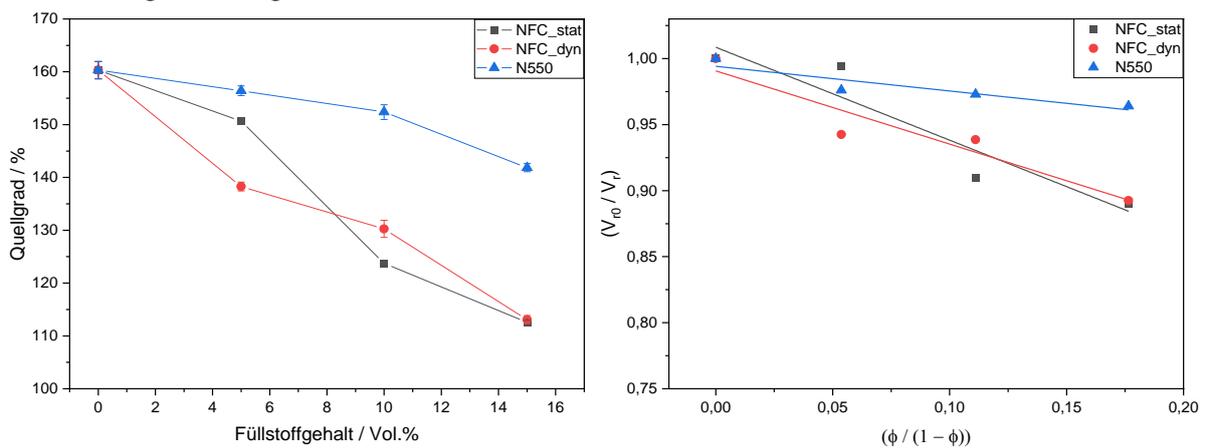


Abbildung 132: Ergebnisse der Quellungsmessungen (links) und die linearen Regressionen der Kraus-Auswertung (rechts) der drei untersuchten Füllstoffsysteme, als Polymermatrix wurde XNBR eingesetzt.

In Tabelle 23 sind die ermittelten Wechselwirkungsparameter C und die dazugehörigen Steigungen, die aus den Quellungsmessungen bestimmt wurden, zusammengefasst. Die C -Werte der Cellulose sind größer als der des Rußes. Somit ist davon auszugehen, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und XNBR stärker ausgeprägt sind, als die zwischen Ruß und XNBR.

Tabelle 23: Wechselwirkungsparameter C und die dazugehörigen Steigungen der linearen Regression, der untersuchten Füllstoffsysteme.

| Probe | C | m |
|----------|------|------------------|
| NFC_stat | 1,57 | $-0,70 \pm 0,18$ |
| NFC_dyn | 1,4 | $-0,55 \pm 0,12$ |
| N550 | 0,94 | $-0,19 \pm 0,06$ |

5.7.5 Zusammenfassung der XNBR-Untersuchungen

Die Untersuchungen mit XNBR als Polymermatrix haben gezeigt, dass Cellulose mit diesem gut verträglich ist und die resultierenden Materialeigenschaften mit denen von Ruß-Systemen mindestens vergleichbar sind. Unter anderem durch Zug-Dehnungsmessungen konnte gezeigt werden, dass der verstärkende Effekt von Cellulose denen von Ruß überlegen ist. Auch das Quellverhalten der Elastomere konnte durch den Einsatz von Cellulose deutlich verbessert werden. Aufgrund der geringen Dichte der Cellulose, im Vergleich zu Silica oder Ruß, können Elastomere hergestellt werden, die bei vergleichbaren Materialeigenschaften ein geringeres Gewicht aufweisen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das CDLC-Verfahren zu einer besseren Dispersion der Cellulose in der Polymermatrix geführt hat.

5.8 Charakterisierung der NBR-Komposite

Analog zu den XNBR-Systemen wurden Mischungen mit NBR-Latex hergestellt. An diesen wurden ebenfalls die Auswirkungen des Koagulationsverfahrens (statisch / dynamisch) untersucht.

Es wurde der NBR-Latex Krynac 3345 der Firma Arlanxeo verwendet. Dieser weist einen Feststoffgehalt von 19,5 % und einen Acrylnitrilanteil von etwa 33 Gew.% auf.

Aufgrund des hohen Acrylnitrilanteils ist auch dieser Kautschuk polarer, im Vergleich zu anderen Kautschuken. Aufgrund dessen ist auch in diesem Kautschuk Cellulose ein aussichtsreicher Füllstoff.

5.8.1 Michrezept

Neben den Cellulose-Mischungen wurden Referenzsysteme mit Ruß (N550) hergestellt. Das allgemeine Mischrezept ist in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24: Mischrezeptur der angefertigten NBR-Systeme.

| Komponente | phr |
|----------------------------|--------------------|
| NBR (33 Gew.% Acrylnitril) | 100 |
| NFC / N550 | 0, 5, 10, 15 Vol.% |
| Stearinsäure | 3 |
| Zinkoxid | 3 |
| Schwefel | 1,5 |
| CBS | 1,5 |

5.8.2 Untersuchung der NBR-Systeme

Die Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsprozesses auf die NFC-Konzentrationsreihe werden im Folgenden untersucht und mit einer N550-Konzentrationsreihe verglichen.

Zu Beginn wurden an den unvulkanisierten Mischungen RPA-Messungen durchgeführt.

Erwartungsgemäß ist ein Anstieg der Speichermodule mit ansteigendem Füllstoffgehalt festzustellen. Dies gilt sowohl für die Cellulose- als auch für die Ruß-Systeme. Dieser Effekt ist bei den Cellulose-Mischungen stärker ausgeprägt als bei den Ruß-Mischungen.

Zur Bestimmung der Perkolationsschwelle wurde der Payne-Effekt gegen die Füllstoffkonzentration aufgetragen. Dabei wird ersichtlich, dass die Perkolationsschwelle für beide NFC-Systeme zwischen 5 und 10 Vol.% liegt. Dies ist an dem sprunghaften Anstieg in diesem Bereich zu erkennen. Dieser Anstieg ist bei dem dynamisch koagulierten System etwas steiler ausgeprägt als bei dem statischen System. Daraus lässt sich schließen, dass die Dispersion der Cellulose durch das CDLC-Verfahren verbessert wurde.

Die Ruß-Reihe weist mit zunehmender Füllstoffkonzentration nur einen geringen Anstieg bei der Betrachtung des Payne-Effekts auf. Somit ist davon auszugehen, dass die Perkolationsschwelle noch nicht erreicht wurde.

Die RPA-Messungen sowie die dazugehörige Auftragung des Payne-Effekts sind in Abbildung 133 dargestellt.

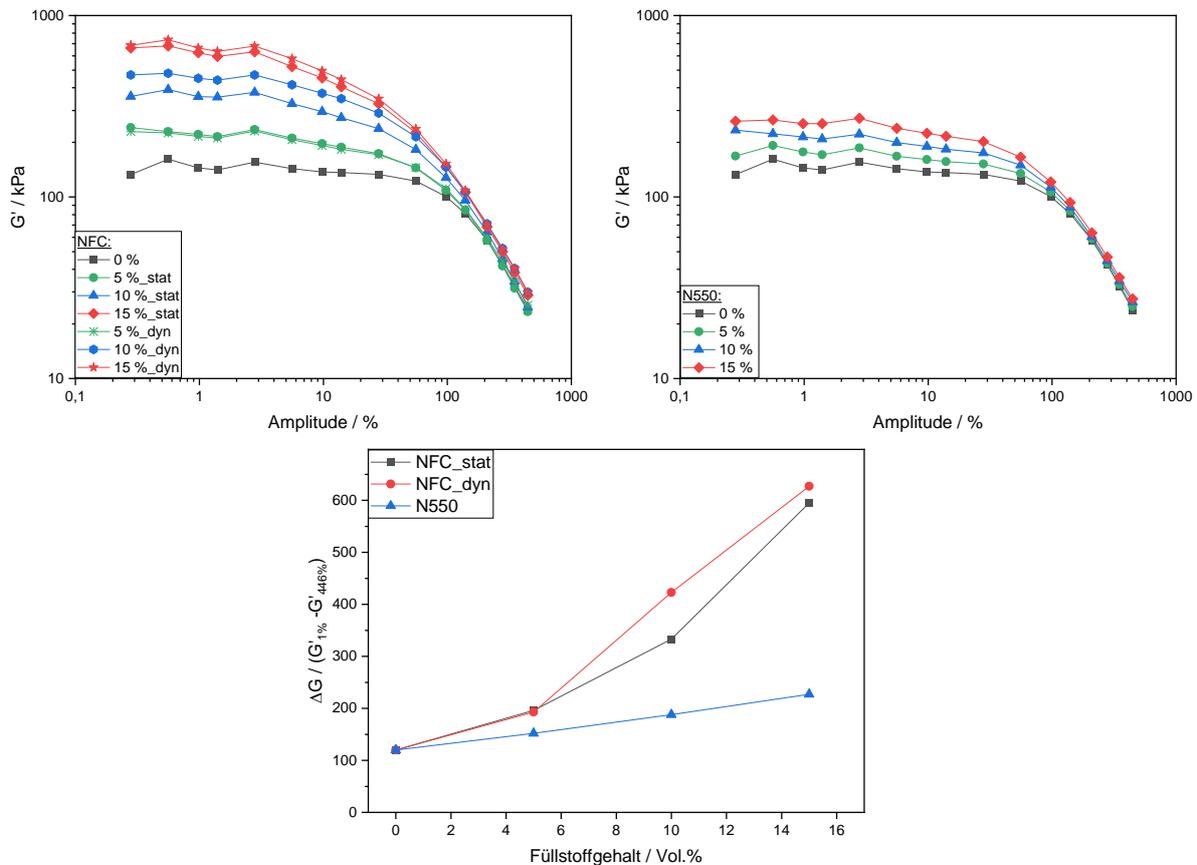


Abbildung 133: RPA-Messungen der NFC- und N550-Konzentrationsreihe (oben) sowie die dazugehörige Auftragung des Payne-Effekts (unten), als Polymermatrix wurde NBR eingesetzt.

Mit einem Anstieg des Füllstoffgehalts ist auch eine Zunahme des Drehmoments festzustellen. Dies gilt sowohl für die NFC- als auch für die N550-Systeme.

Die verschiedenen Koagulationsprozesse unterscheiden sich, analog zu den XNBR-Untersuchungen. Die statisch koagulierten NFC-Proben weisen höhere Drehmomente auf als die dynamisch koagulierten Proben. Auch hier ist davon auszugehen, dass das dynamische Verfahren zu einer besseren Dispersion der Cellulose beigetragen hat. Dies zeigen die Ergebnisse der RPA-Messungen (Abbildung 133).

Die N550-Konzentrationsreihe weist mit steigendem Füllstoffgehalt einen kontinuierlichen, aber im Vergleich zu den NFC-Systemen, moderaten Zuwachs der Drehmomente mit steigendem Füllstoffgehalt auf.

Die ermittelten ΔS -Werte bestätigen die Annahmen, die anhand der Kurvenverläufe getroffen wurden. Die statisch koagulierten Cellulose-Mischungen weisen die höchsten Differenzen und die Ruß-Systemen die geringsten Differenzen im Drehmoment auf. Somit ist davon auszugehen, dass Cellulose zu einer höheren Verstärkung der Polymermatrix beigetragen hat als Ruß. Die Vulkameterkurven sowie die dazugehörigen ΔS -Werte sind in Abbildung 134 dargestellt.

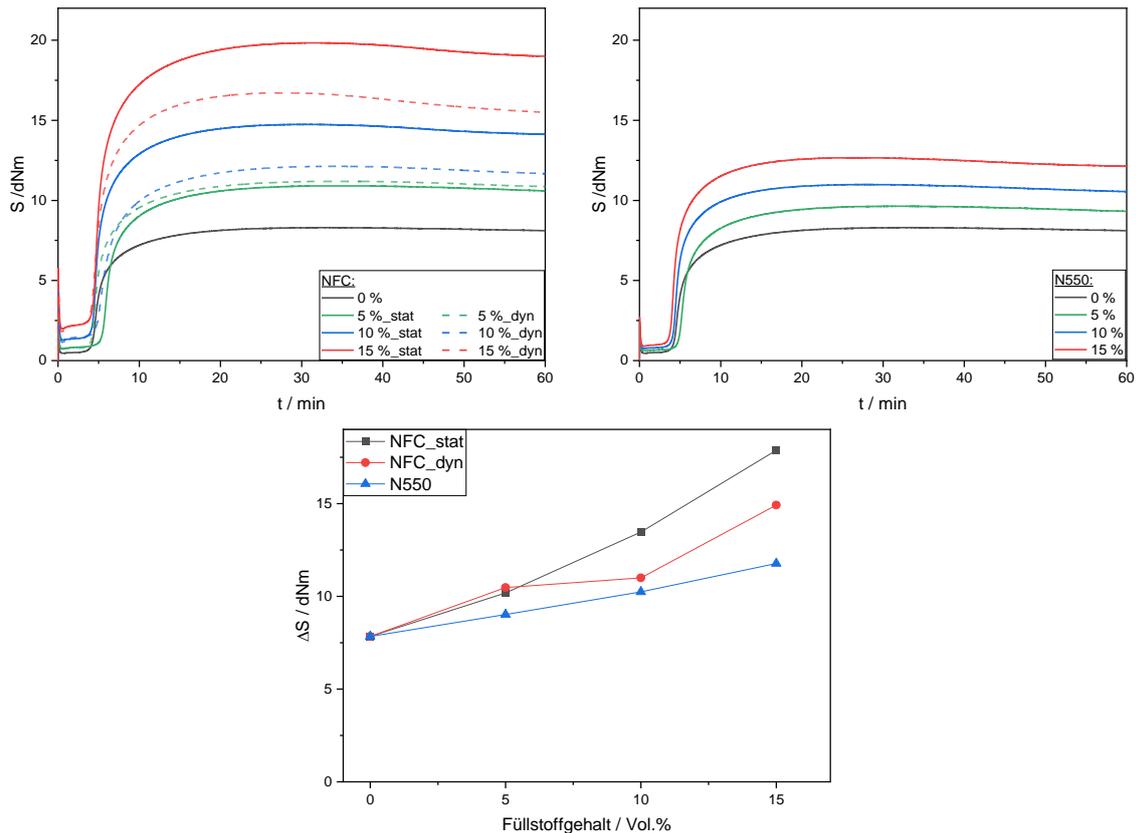


Abbildung 134: Vulkameterkurven der NFC- und N550-Konzentrationsreihe (oben) sowie die dazugehörige ΔS -Werte (unten), als Polymermatrix wurde NBR eingesetzt.

Die Zug-Dehnungsmessungen korrelieren mit den Ergebnissen der Vernetzungsuntersuchungen (Abbildung 134).

Mit einem Anstieg des Füllstoffanteils weisen die Proben höhere Spannungswerte bei den entsprechenden Dehnungen auf. Zudem sind die Spannungswerte der Cellulose-Systeme im linearen Anfangsbereich deutlich höher als die der Ruß-Systeme.

Eine Betrachtung des Verstärkungsfaktors bei 50 % Dehnung zeigt, dass dieser bei den Cellulose-Mischungen um einige Faktoren höher liegt. Bei einem Füllstoffanteil von 5 Vol.% liegt er etwa doppelt so hoch und bei einem Füllstoffanteil von 15 Vol.% ist der Verstärkungsfaktor der statisch koagulierten NFC-Mischungen etwa fünfmal so hoch, wie der der entsprechenden Ruß-Probe.

Bei einem Vergleich der NFC-Proben, die statisch und dynamisch koaguliert wurden, sind ebenfalls Unterschiede feststellbar. Die statisch koagulierten Proben weisen höhere Spannungs- und die dynamisch koagulierten höhere Reißdehnungswerte auf. Dies könnte an einer besseren Füllstoffdispersion der dynamisch koagulierten Proben liegen. Da weniger Füllstoffagglomerate vorliegen, die in der Anfangsphase der Messung aufgebrochen werden, sind die Spannungswerte geringer. Gleichzeitig führen die Wechselwirkungen der gut verteilten Cellulosefasern untereinander und die mit der Polymermatrix zu höheren Reißdehnungen. Diese Effekte können bei den Proben mit 10 und 15 Vol.% beobachtet werden. Auf die Probe mit einem Füllstoffgehalt von 5 Vol.% ist kein Einfluss des Koagulationsverfahrens zu erkennen.

Die Zug-Dehnungsmessungen sowie die Verstärkungsfaktoren, der untersuchten Systeme sind in Abbildung 135 dargestellt.

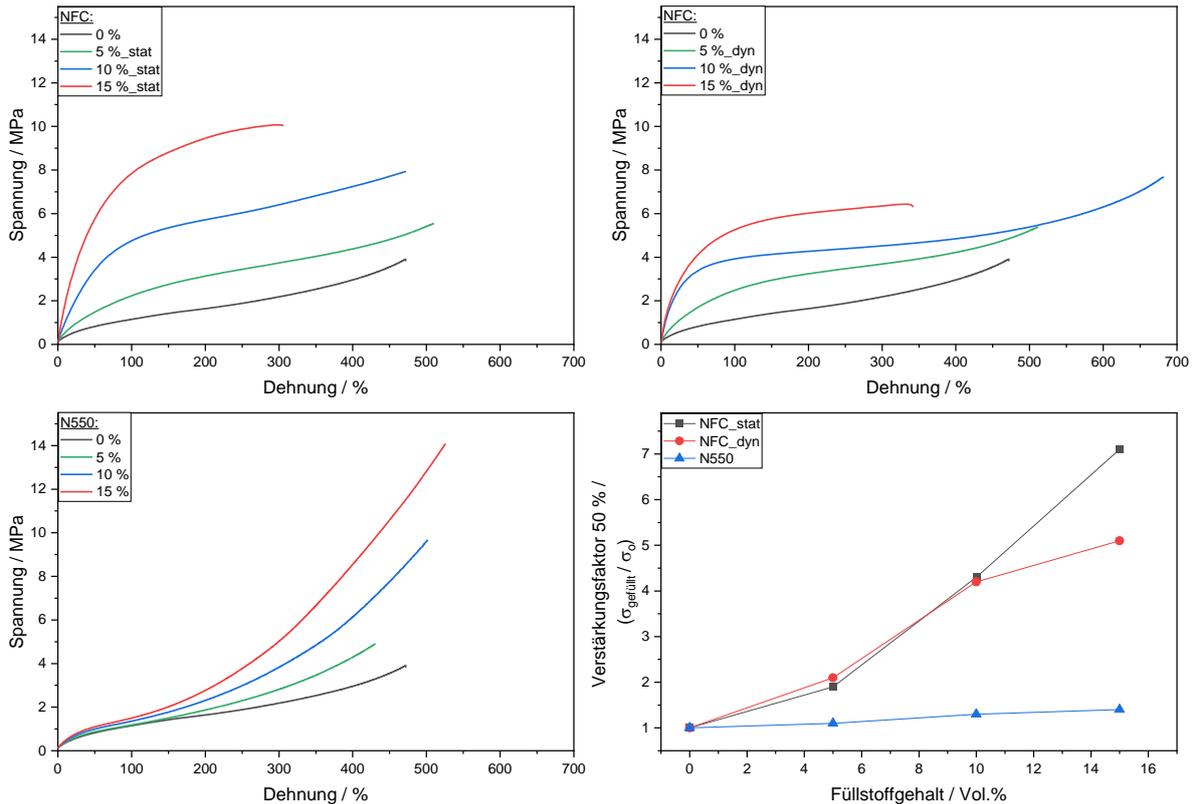


Abbildung 135: Zug-Dehnungsmessungen der statisch koagulierten NFC- (oben links), der dynamisch koagulierten NFC- (oben rechts) und der N550-Konzentrationsreihe (unten links) sowie die dazugehörigen Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung (unten rechts), als Polymermatrix wurde NBR eingesetzt.

In Tabelle 25 sind einige Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen der verschiedenen Systeme mit jeweils 10 Vol.% Füllstoffgehalt zusammengefasst.

Tabelle 25: Kennwerte der Zug-Dehnungsmessungen, der jeweiligen Systeme mit 10.Vol% Füllstoffanteil.

| Probe | Reißdehnung / % | Reißfestigkeit / MPa | E _{50%} / MPa | E _{100%} / MPa |
|---------------|-----------------|----------------------|------------------------|-------------------------|
| 0 % | 482 | 4 | 0,8 | 1.1 |
| 10 % NFC_stat | 472 | 8 | 3,1 | 4,4 |
| 10 NFC_dyn | 682 | 8 | 3,4 | 3,9 |
| 10 % N550 | 502 | 10 | 1,0 | 1,4 |

Die Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung sind für alle Systeme in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Verstärkungsfaktoren bei 50 % Dehnung der untersuchten NFC sowie N550-Systeme.

| Probe | Verstärkungsfaktor bei 50% Dehnung | | |
|----------|------------------------------------|----------|----------|
| | 5 Vol.% | 10 Vol.% | 15 Vol.% |
| NFC_stat | 1,8 | 4,3 | 7,1 |
| NFC_dyn | 2,1 | 4,3 | 5,1 |
| N550 | 1,1 | 1,3 | 1,4 |

Auch die Shore A Härte und die Dichten der Vulkanisate wurden bestimmt.

Dabei wurde festgestellt, dass der Koagulationsprozess keinen Einfluss auf die resultierende Shore A Härte sowie die Dichte hat.

Sowohl bei den NFC- als auch bei den N550-Systemen ist mit steigendem Füllstoffgehalt ein Anstieg der Härte sowie der Dichte zu beobachten.

Im Vergleich zu den Ruß-Systemen weisen die Cellulose-Systeme höhere Shore A Härten auf. Dies könnte an stärker ausgeprägten Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen liegen. Bei den Dichtemessungen können keine großen Unterschiede zwischen den drei Systemen festgestellt werden. Mit steigendem Füllstoffanteil ist erwartungsgemäß ein Anstieg der Dichten zu erkennen. Bei der Betrachtung der Abbildung der Dichte ist darauf zu achten, dass die y-Achse erst bei einem Wert von eins beginnt, um den minimalen Anstieg mit zunehmender Füllstoffkonzentration visualisieren zu können. Die ermittelten Shore A Härte sowie die Dichten sind in Abbildung 136 dargestellt.

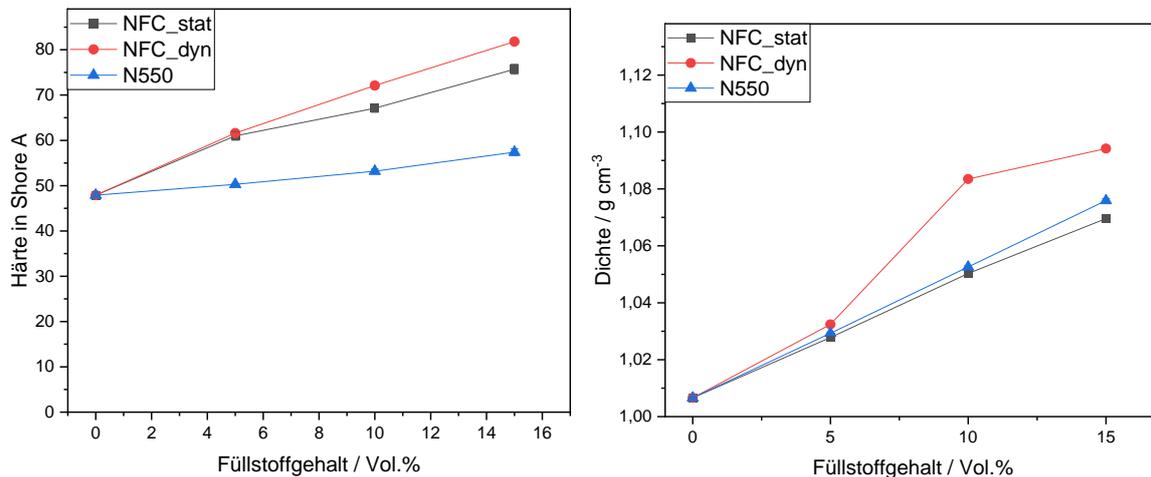


Abbildung 136: Ermittelte Shore A Härte (links) und die Dichten (rechts) der NFC- und N550-Konzentrationsreihen, als Polymermatrix wurde NBR eingesetzt.

Die Charakterisierung der drei NBR-Systeme wurde mit Untersuchungen zum Quellverhalten abgeschlossen. Es wurden Gleichgewichtsquellungen in Toluol durchgeführt.

Entsprechend der Theorie sinkt mit steigendem Füllstoffgehalt der Quellgrad. Dieser Trend ist bei allen Systemen zu erkennen.

Des Weiteren zeigt sich, dass die Art der Koagulation keinen Einfluss auf den resultierenden Quellgrad hat.

Die Abnahme der Quellung mit steigendem Füllstoffgehalt ist bei den Ruß-Systemen deutlich schwächer ausgeprägt als bei den Cellulose-Systemen. Dies deutet auch stärker ausgeprägt Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und NBR hin. Aufgrund dessen wurde der Kraus-Plot auf die Quellungsmessungen angewendet. Dieser liefert anhand einer linearen Regression der Quellungsabnahme eine Steigung, aus der der Wechselwirkungsparameter C berechnet werden kann. Je höher der Wert für C, desto stärker sind die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen ausgeprägt. Die Auswertung des Kraus-Plots bestätigt die zuvor getroffene Annahme. In Abbildung 137 sind die Ergebnisse der Quellungsmessungen und die linearen Regressionen der Kraus-Auswertung dargestellt.

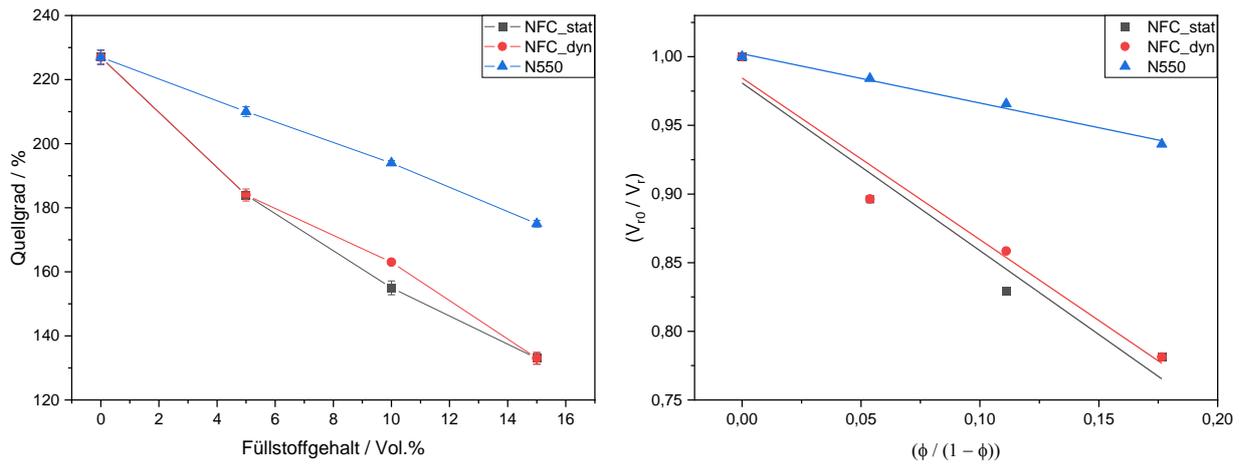


Abbildung 137: Ergebnisse der Quellungsmessungen (links) und die linearen Regressionen der Kraus-Auswertung (rechts), der drei untersuchten Füllstoffsysteme, als Polymermatrix wurde NBR eingesetzt.

In Tabelle 27 sind die ermittelten Wechselwirkungsparameter und die dazugehörigen Steigungen, die aus den Quellungsmessungen bestimmt wurden, zusammengefasst. Der C-Wert der Cellulose ist fast doppelt so hoch, wie der des Rußes. Auf Grund dessen ist davon auszugehen, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und dem verwendeten NBR deutlich stärker ausgeprägt sind als zwischen Ruß und dem gewählten Polymer.

Zum Vergleich der Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen von Cellulose und Ruß in NBR und XNBR sind die C-Parameter, die bei der XNBR-Untersuchung ermittelt wurden, ebenfalls in der Tabelle aufgeführt. Daraus wird ersichtlich, dass die Wechselwirkungen zwischen Ruß und NBR sowie XNBR nahezu identisch sind, wohingegen die Wechselwirkungen zwischen NBR und Cellulose stärker ausgeprägt sind als zwischen Cellulose und XNBR.

Tabelle 27: Wechselwirkungsparameter C und die dazugehörigen Steigungen der linearen Regression der untersuchten Füllstoffsysteme.

| Probe | C (NBR) | m (NBR) | C (XNBR) | m (XNBR) |
|----------|---------|--------------|----------|--------------|
| NFC_stat | 1,91 | -1,22 ± 0,19 | 1,57 | -0,70 ± 0,18 |
| NFC_dyn | 1,87 | -1,18 ± 0,16 | 1,4 | -0,55 ± 0,12 |
| N550 | 1,06 | -0,36 ± 0,03 | 0,94 | -0,19 ± 0,06 |

5.8.3 Zusammenfassung der NBR-Untersuchungen

Die Untersuchungen mit NBR als Polymermatrix haben analog zu den Untersuchungen mit XNBR als Polymermatrix gezeigt, dass Cellulose eine gut verträglich mit diesem Polymer aufweist und die untersuchten Elastomere eine höhere Verstärkung als die N550-Proben aufweisen. Vor allem bei einer Betrachtung des Verstärkungsfaktors bei 50 % Dehnung wird deutlich, dass Cellulose zu einer erheblichen Verstärkung der Polymermatrix beigetragen hat. Zudem konnte das Quellverhalten durch den Einsatz von NFC deutlich reduziert werden.

5.9 Charakterisierung der XSBR-Komposite

Styrol-Butadien-Kautschuk wird sowohl in den Laufflächen von Reifen als auch in Dichtungen sowie in Schuhsohlen eingesetzt. Unter Berücksichtigung dieser Anwendungsgebiete würde eine Gewichtsoptimierung der verschiedenen Applikationen vielen Vorteile mit sich bringen. Die Einsparung von Treibstoff oder eine Erhöhung des Tragekomforts wären Beispiele, die sich durch Cellulose als alternativen Füllstoff, aufgrund der geringen Dichte realisieren lassen könnten. Auch hier wurde eine carboxylierte SBR-Variante eingesetzt.

Zur Herstellung der XSBR-Masterbatch-Materialien wurde das statische Batch-Verfahren angewendet. Zunächst wurde eine Suspension aus XSBR-Latex und Cellulose 1 h bei 300 rpm vordispersiert (High Shear Labormischer, Hersteller Firma Silverson) und anschließend durch die Zugabe einer 2 molaren Magnesiumchlorid-Lösung zur Koagulation gebracht. Die Koagulate wurden anschließend bei 40 °C unter vermindertem Druck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Es wurde der XSBR-Latex EUROPRENE LATICE 5583 von der Firma Versalis verwendet. Dieser weist einen Feststoffgehalt von 50 % und einen Styrolgehalt von 40 % auf.

Die Mischrezeptur der XSBR-Systeme ist in Tabelle 28 zusammengefasst.

Tabelle 28: Mischrezeptur der XSBR-Systeme.

| Komponente | phr |
|--------------|--------------------|
| XSBR | 100 |
| NFC | 0, 5, 10, 15 Vol.% |
| Stearinsäure | 3 |
| Zinkoxid | 3 |
| Schwefel | 1,5 |
| CBS | 1,5 |

5.9.1 Untersuchung der XSBR-Systeme

Die Charakterisierung der XSBR-Mischungen war deutlich erschwert. Das Mischgut war nach der Verarbeitung im Innenmischer eine pulvrige heterogene Masse. Auch der sich daran anschließende Verarbeitungsschritt des Auswalzens führte lediglich zu einem sehr instabilen und heterogenen Fell. In Abbildung 138 ist das Mischgut nach der Verarbeitung im Innenmischer und nach dem Walzvorgang dargestellt.



Abbildung 138: Mischgut nach der Verarbeitung im Innenmischer (links) und nach dem Auswalzen (rechts).

Anschließend wurden an den hergestellten XSBR-NFC-Konzentrationsreihen RPA-Messungen durchgeführt, die in Abbildung 139 dargestellt sind. Anhand der Ergebnisse der unvulkanisierten Proben konnten keine außergewöhnlichen Beobachtungen gemacht werden. Die Auftragung des Payne-Effekts deutet darauf hin, dass die Perkolationschwelle zwischen 10 und 15 Vol.% liegt.

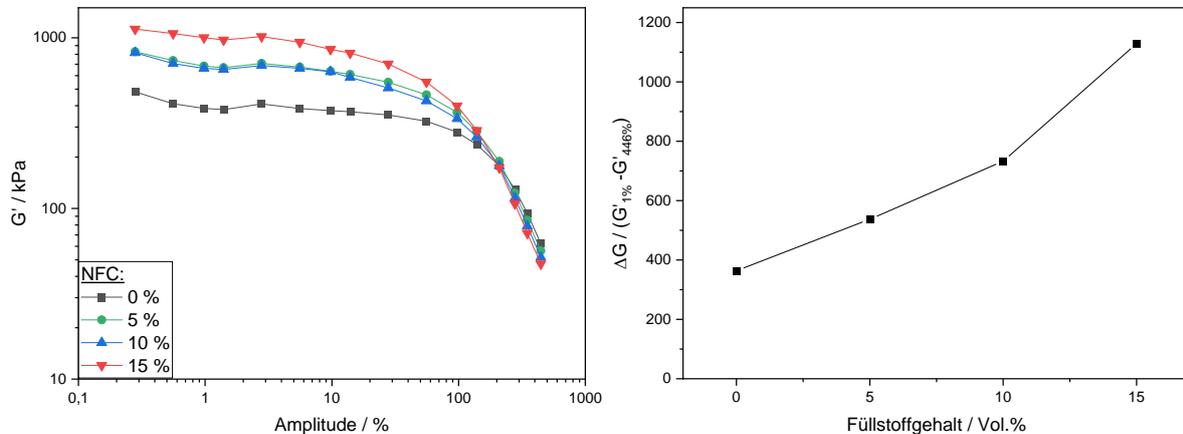


Abbildung 139: RPA-Messungen und die dazugehörigen ΔG -Werte der NFC-XSBR-Konzentrationsreihe.

Bei der Untersuchung des Vulkanisationsverhaltens der Proben konnte festgestellt werden, dass es durch die Zugabe der Cellulose nicht zu den erwarteten Anstiegen im Drehmoment gekommen ist. Die Proben mit 5 und 10 Vol.% weisen nur einen geringfügig veränderten Kurvenverlauf als die ungefüllte Referenz auf. Die Probe mit 15 Vol.% Cellulose weist etwas höhere Drehmomentwerte auf, allerdings ist die Anfangsviskosität dieser Probe höher als die der drei anderen Systeme.

Bei einer Betrachtung der ΔS -Werte sind keine Unterschiede zwischen der ungefüllten Referenz und den gefüllten Proben zu erkennen. Zum Vergleich wurde der Anstieg der ΔS -Werte der XNBR- NFC-Konzentrationsreihe mit aufgetragen. Die Rheometerkurven sowie die ΔS -Werte sind in Abbildung 140 dargestellt.

Die Messergebnisse lassen darauf schließen, dass keine Vernetzung bei den XSBR-Systemen stattgefunden hat.

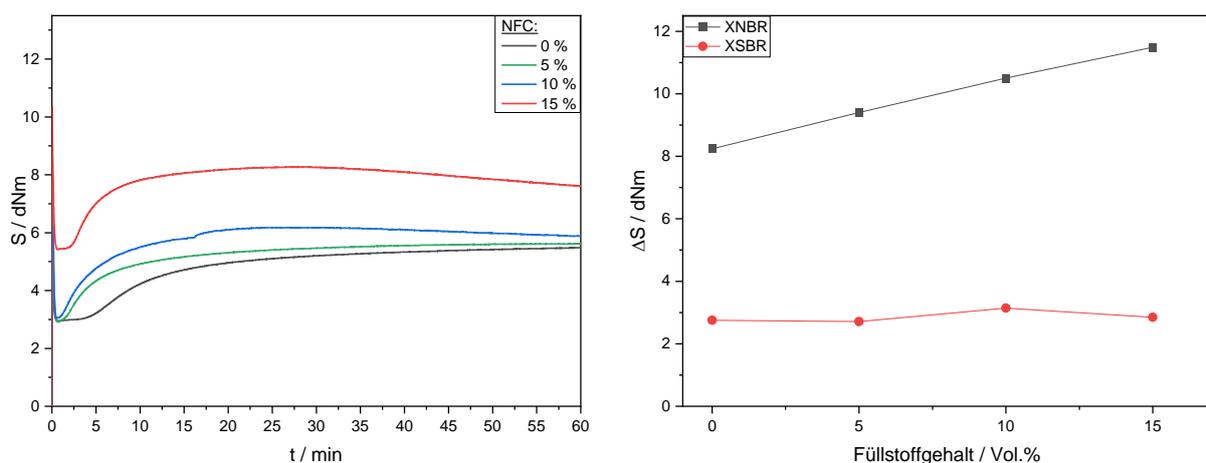


Abbildung 140: Rheometerkurven und die dazugehörigen ΔS -Werte, der NFC-XSBR-Konzentrationsreihe sowie zum Vergleich die XNBR-Messwerte.

Durch Messungen der Mooney-Viskosität sowie der Versuch der Bestimmung der Molmassenverteilung des XSBR mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), bestätigte diese Annahme.

Bei einem Vergleich der ermittelten Mooney-Viskosität der XSBR- mit der XNBR-Konzentrationsreihe wird deutlich, dass diese Bestimmung ebenfalls nicht möglich war. Es ist kein Anstieg der Viskosität, wie bei der XNBR-Reihe zu beobachten. Außerdem sind die erhaltenen Werte für die XSBR-Reihe so niedrig, dass die Messungen als ungültig einzustufen sind. Ein Vergleich der ermittelten Mooney-Viskosität der beiden Kautschukmischungen ist in Abbildung 141 dargestellt.

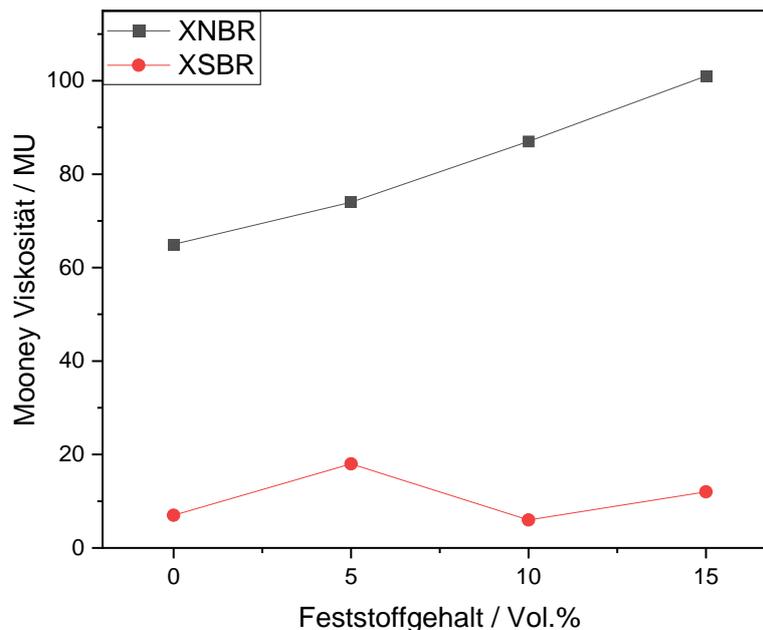


Abbildung 141: Ermittelte Mooney-Viskosität der XNBR- und XSBR-NFC-Konzentrationsreihen.

Nachdem diese Messergebnisse vorlagen, wurde eine Anfrage an den Hersteller bezüglich der vorliegenden Problematik gestellt. Dieser bestätigte, dass der EUROPRENE LATICE 5583 (XSBR-Latex) einen sehr hohen unlöslichen Anteil aufweist und kein 3D-Netzwerk ausbilden kann.

5.9.2 Zusammenfassung der XSBR-Untersuchung

Durch die Charakterisierung der XSBR-Mischungen konnte gezeigt werden, dass dieser Kautschuk für die gewünschte Fertigung von Elastomeren geringer Dichte und hoher Verstärkung durch den Einsatz von NFC ungeeignet ist.

6 Zusammenfassung

In dieser Forschungsarbeit wurden verschiedene Kautschuk-Cellulose-Systeme hergestellt und umfassend charakterisiert. Ziel war es, durch die Einarbeitung des faserigen Füllstoffs Cellulose in die unterschiedlichen Polymere, Elastomere mit einer geringen Dichte und hohen Verstärkung zu entwickeln. Es wurde Cellulose (NFC) als Füllstoff ausgewählt, weil diese aus regenerativen Quellen gewonnen werden kann und im Vergleich zu den etablierten Füllstoffen, Silica und Ruß, eine sehr geringe Dichte und ein sehr hohes Aspektverhältnis aufweist.

Nach einer ausführlichen Charakterisierung verschiedener Cellulose-Typen, wurde die Cellulose Exilva P01-L der Firma Borregaard als Füllstoff für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Diese weist eine feine Fibrillierung, gute thermische Beständigkeit sowie eine hohe Verträglichkeit mit den untersuchten Polymermatrices auf. Ein weiterer Vorteil dieser Cellulose ist die gute Verfügbarkeit in technisch relevanten Mengen.

Zur Absenkung des Polaritätsunterschieds zwischen Polymermatrix und Cellulose wurde diese silanisiert.

Außerdem wurde eine Modifikation der Cellulose durchgeführt. Die NFC wurde mithilfe eines TEMPO-Laccase-Systems oxidiert. Durch die Oxidation wurde eine Hydroxidgruppe in eine Carboxylgruppe überführt. Anschließend wurde auch die oxidierte Cellulose silanisiert. Die Auswirkungen der Oxidation und der anschließenden Silanisierung wurden durch die Einarbeitung in Chloropren- und Butylkautschuk untersucht.

Die Untersuchungen mit CR als Polymermatrix haben gezeigt, dass die Perkolationschwelle der NFC zwischen 10 und 15 Vol.% liegt, die Systeme eine höhere Verstärkung bei niedrigeren Dehnungswerten aufweisen sowie mit steigendem Füllstoffgehalt eine deutliche Abnahme des Quellverhaltens resultiert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Dichte der NFC-Materialien niedriger ist, als bei den Rußproben und dieser Trend mit steigendem Füllstoffgehalt zunimmt.

Da für die Permeationsmessungen planare Prüfkörper erforderlich sind, musste die Vulkanisationstemperatur angepasst werden. Die Prüfkörper der N550-Konzentrationsreihe wurden bei 140°C und die der NFC-Reihe bei 160°C vulkanisiert. Ein Vergleich zwischen den Permeationsmessungen dieser beiden Systeme hat gezeigt, dass die Abnahme der Permeabilität fast identisch verläuft.

Zudem wurden die verschiedenen Cellulose-Varianten sowie das Silica VN3 silanisiert und die Auswirkungen auf die Materialeigenschaften eruiert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Silanisierung mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Hydrophobierung der Cellulose geführt hat und dadurch die Polaritätsunterschiede zwischen Polymer und Füllstoff deutlich reduziert werden konnten. Außerdem deuten die Ergebnisse der weiteren Untersuchungen darauf hin, dass die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen deutlich verbessert wurden. Dies ist unter anderem an einem Anstieg des Drehmoments während der Vernetzung, einer Abnahme des Quellgrads oder der Reduktion der Permeabilität ersichtlich.

Die Charakterisierung der IIR-Komposite hat gezeigt, dass die Perkolationschwelle der NFC zwischen 10 und 20 Vol.% liegt.

Bei der Vulkanisation der NFC-IIR-Mischungen kam es zu einer verstärkten Blasenbildung, sodass zunächst eine Optimierung an den Masterbatch-Materialien vorgenommen werden musste. Die Blasenbildung konnte auf Rückstände aus der Sekundärlatexherstellung zurückgeführt werden. Aufgrund dessen wurde ein zusätzlicher Verarbeitungsschritt etabliert. Das Masterbatch-Material wurde hierzu in einem Microcompounder plastifiziert. Dadurch

konnten die Rückstände leichtflüchtiger Bestandteile (Wasser und Ether) stark reduziert werden. Zudem wurden die Verarbeitbarkeit sowie die Dispersion der NFC durch die Plastifikation im Compounder verbessert. Dadurch konnte der zuvor eingesetzte Weichmacher eingespart werden. Dies wiederum hat dazu geführt, dass höhere Scherkräfte während des Mischvorgangs aufgebracht werden konnten. Dadurch konnte eine bessere Dispersion der Mischungskomponenten erzielt werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Vulkanisationstemperatur der plastifizierten Mischungen auf 170°C zu Materialien höherer Verstärkung führt.

Ein Vergleich der verschiedenen IIR-NFC-Systeme hat gezeigt, dass durch die Einarbeitung der silanisierten Cellulose die besten Resultate erzielt werden konnten. Das Material weist die höchsten verstärkenden Eigenschaften auf (z.B. ΔS -Wert der Vulkamterkurve sowie E-Modul der Zug-Dehnungsmessungen). Vor allem die Reduktion der Gaspermeabilität ist hervorzuheben. IIR weist aufgrund seiner eingeschränkten Rotationsmöglichkeiten der Polymerketten, die durch die Methyl-Seitengruppen hervorgerufen werden, eine sehr geringe Permeabilität im ungefüllten Zustand auf. Durch die Einarbeitung der verschiedenen Füllstoffe wurde die Permeabilität erhöht. Dies ist mit dem Abbau der Polymermatrix, während der Mischprozesse und eine Agglomeration der Füllstoffe zu erklären. Durch die Silanisierung der Cellulose mit einem bifunktionellen Silan und der dadurch ermöglichten kovalenten Anbindung des Füllstoffs an die Polymermatrix, konnte die Permeabilität im Vergleich zur ungefüllten IIR-Referenz um etwa 60 % reduziert werden.

Bei der Einarbeitung der Cellulose in einen repräsentativen carboxylierten NBR wurde festgestellt, dass die Perkolationsschwelle der Cellulose zwischen 5 und 10 Vol.% liegt. Außerdem zeigte sich, dass die NFC zu einer deutlich höheren Verstärkung in der Polymermatrix führt als N550 oder VN3. Dies wird durch einen Vergleich der Zug-Dehnungsmessungen deutlich. Des Weiteren weisen die untersuchten XNBR-NFC-Elastomere eine geringere Dichte als die N550- und VN3-Elastomere auf.

Weiterhin wurde die Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsverfahrens auf die Kompositeigenschaften untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass vor allem bei höheren Füllstoffkonzentrationen das dynamische Verfahren in Produkten mit besseren Materialeigenschaften resultiert.

Analog zum XNBR wurden auch in NBR die Auswirkungen des statischen und dynamischen Koagulationsverfahrens eruiert, nachdem festgestellt wurde, dass die Perkolationsschwelle der NFC ebenfalls zwischen 5 und 10 Vol.% liegt.

Das dynamische Koagulationsverfahren konnte auch hier zu einer besseren Dispersion der Cellulose beizutragen.

Ein Vergleich mit den N550-Systemen zeigt, dass auch bei diesem Kautschuk die Polymer-Füllstoff-Wechselwirkungen zwischen Cellulose und NBR stärker ausgeprägt sind als zwischen N550 und dem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk.

Die Einarbeitung der Cellulose in einen carboxylierten Styrol-Butadien-Kautschuk war nicht erfolgreich. Der ausgewählte Kautschuk konnte nicht vernetzt werden, somit war es nicht möglich Elastomere herzustellen, die charakterisiert werden konnten.

Zusammenfassend konnte im Rahmen dieses Projekts erfolgreich dargelegt werden, dass durch die Inkorporation des faserigen Füllstoffs Cellulose in verschiedene Polymermatrixes gewichtsoptimierte Elastomere mit einer hohen Verstärkung hergestellt werden können.

7 Ausblick

In weiteren Forschungsprojekten sollte eine Optimierung der Silan-Konzentration untersucht werden, um die positiven Effekte der Hydrophobierung der Cellulose voll auszuschöpfen. Auch die Variation der Silane stellte eine mögliche Optimierungsmöglichkeit dar.

Außerdem könnten weitere Funktionalisierungsvarianten, wie z.B. eine Veresterung, zur Hydrophobierung der Cellulose untersucht werden.

Des Weiteren sollte ein Up-Scaling der Ansätze vorgenommen werden, um Mengen zu erhalten, die in einem industriellen Maßstab genutzt werden können. Der damit verbundene größere Industriemischer würde zudem höhere Scherkräfte einbringen, was zusätzlich zu einer Verbesserung der Dispersion aller Komponenten führen würde. In diesem Zusammenhang sollten industrierelevante Mischungsrezepturen in die Untersuchungen eingebunden werden, da in dieser Arbeit zunächst nur einfache Rezepturen betrachtet wurden. Der Einsatz weiterer Mischungsbestandteile könnte zu Synergien oder negativen Einflüssen führen.

Auch die Herstellung eines Mehrkomponentensystems ist eine sehr vielversprechende Option. Die Kombination des permeationsdichten IIRs mit einem ölbeständigen HNBR ist hier nur eine von vielen Möglichkeiten.

Ein Füllstoff-Hybridsystem (aus z.B. Cellulose und Schichtsilikaten) könnte eine weitere Verbesserung der Permeabilität und Materialeigenschaften mit sich bringen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] O. Türk, „Einleitung,“ in *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Wiesbaden, Springer Fachmedien Wiesbaden, 2014, pp. 1-10.
- [2] P. Agreement, „Report of the Conference of the Parties to the United Nations Framework Convention on Climate Change,“ Paris, 2015.
- [3] R. Heede und N. Oreskes, „Potential emissions of CO₂ and methane from proved reserves of fossil fuels: An alternative analysis,“ *Global Environmental Change*, Bd. 36, pp. 12-20, 2016.
- [4] T. A. Vilgis, G. Heinrich und M. Klüppel, „Reinforcing fillers,“ in *Reinforcement of polymer nano-composites: theory, experiments and applications*, Cambridge, Cambridge University Press, 2009, pp. 75-96.
- [5] Y. Fan, G. D. Fowler und M. Zhao, „The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler—A review,“ *Journal of Cleaner Production*, Bd. 247, p. 119115, 2020.
- [6] R. Portela, C. R. Leal, P. L. Almeida und R. G. Sobral, „Bacterial cellulose: A versatile biopolymer for wound dressing applications,“ *Microbial biotechnology*, Bd. 12, Nr. 4, pp. 586-610, 2019.
- [7] H. Sehaqui, L. A. Berglund und Q. Zhou, „BIOREFINERY: Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures,“ *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, Bd. 28, Nr. 2, pp. 182-189, 2013.
- [8] Orion engineered carbons, *Sicherheitsdatenblatt: Carbon Black*, 2022.
- [9] L. Kroll und S. Hoyer, „Wiederverwertung: alte Reifen fein mahlen,“ *Nachrichten aus der Chemie*, Bd. 65, Nr. 11, pp. 1107-1109, 2017.
- [10] N. Amiralian, P. K. Annamalai, P. Memmott, E. Taran, S. Schmidt und D. J. Martin, „Easily deconstructed, high aspect ratio cellulose nanofibres from *Triodia pungens*; an abundant grass of Australia's arid zone,“ *RSC Advances*, Bd. 5, Nr. 41, pp. 32124-32132, 2015.
- [11] B. Dittrich, K. A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt und B. Schartel, „Flame retardancy through carbon nanomaterials: Carbon black, multiwall nanotubes, expanded graphite, multi-layer graphene and graphene in polypropylene,“ *Polymer degradation and stability*, Bd. 98, Nr. 8, pp. 1495-1505, 2013.
- [12] J. Zhang, Z. Guo, X. Zhi und H. Tang, „Surface modification of ultrafine precipitated silica with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonization process,“ *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Bd. 418, pp. 174-179, 2013.

- [13] I. Alig, P. Pötschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal und T. Villmow, „Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts,“ *Polymer*, Bd. 53, Nr. 1, pp. 4-28, 2012.
- [14] S. S. Nair, C. Dartailh, D. B. Levin und N. Yan, „Highly toughened and transparent biobased epoxy composites reinforced with cellulose nanofibrils,“ *Polymers*, Bd. 11, Nr. 4, p. 612, 2019.
- [15] L. Zhou, K. Ke, M. B. Yang und W. Yang, „Recent progress on chemical modification of cellulose for high mechanical-performance Poly (lactic acid)/Cellulose composite: A review,“ *Composites Communications*, Bd. 23, p. 100548, 2021.
- [16] Y. Habibi, „Key advances in the chemical modification of nanocelluloses,“ *Chemical Society Reviews*, Bd. 43, Nr. 5, pp. 1519-1542, 2014.
- [17] V. A. Barbash, O. V. Yaschenko und O. M. Shniruk, „Preparation and properties of nanocellulose from organosolv straw pulp,“ *Nanoscale Research Letters*, Bd. 12, Nr. 1, pp. 1-8, 2017.
- [18] M. A. Mabry, F. Rumpf, I. Podobnik, S. Westveer, A. Morgan, B. Chung und M. Andres, „Elastomer composites method and apparatus“. USA Patent US6048923A, 1 April 1996.
- [19] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken und R. Mülhaupt, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer Spektrum, 2014.
- [20] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Basel: Birkhäuser, 2003.
- [21] F. Röthemeyer und F. Sommer, *Kautschuk Technologie*, München: Hanser, 2013.
- [22] F. Kluge, *Etymologisches Wörterbuch der deutschen Sprache*, Berlin: Walter de Gruyter, 1995.
- [23] G. Friederici, *Amerikanistisches Wörterbuch*, De Gruyter, 1947.
- [24] Ticha, Artist, 330835080. [Art]. Adobe Stock.
- [25] T. Schröder, *Rheologie der Kunststoffe: Theorie und Praxis*, München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2020.
- [26] H. Briehl, *Chemie der Werkstoffe*, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2014.
- [27] L. Dai, „Carbon Nanotube Rubber Stays Rubbery in Extreme Temperatures,“ *Angewandte Chemie*, pp. 4744-4746, 2011.
- [28] T. A. Vilgis und G. Heinrich, „Statistische Physik: Die Physik des Autoreifens: Kooperation zwischen Industrie und Theoretischer Physik—eine Illusion?,“ *Physikalische Blätter*, pp. 67-73, 2001.

- [29] B. Erman und J. E. Mark, Structures and properties of rubberlike networks, New York: Oxford University Press, 1997.
- [30] Y. Termonia und P. Smith, „Kinetic model for tensile deformation of polymers,“ *Macromolecules*, Bd. 20, Nr. 4, pp. 835-838, 20(4), 835-838. 1987.
- [31] R. Bieringer, „Elastomere machen dicht,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 6, Nr. 55, pp. 386-392, 2021.
- [32] C. S. Chern, „Emulsion polymerization mechanisms and kinetics,“ *Progress in polymer science*, Bd. 31, Nr. 5, pp. 443-486, 2006.
- [33] H. Ismail und H. C. Leong, „Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends,“ *Polymer Testing*, Bd. 20, Nr. 5, pp. 509-516, 2001.
- [34] T. A. Babushkina, L. N. Gvozdeva und G. K. & Semin, „NQR study of the structure and structural transitions of chloroprene rubbers,“ *Journal of Molecular Structure*, Bd. 73, Nr. 1, pp. 215-222, 1981.
- [35] P. R. Johnson, „Polychloroprene rubber,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 49, Nr. 3, pp. 650-702, 1976.
- [36] H. Kloppenburg, T. Groß, M. Mezger und C. Wrana, „Das elastische Jahrhundert. Synthesekautschuke,“ *Chemie in unserer Zeit*, Bd. 6, Nr. 43, pp. 392-406, 2009.
- [37] I. M. Campbell, Introduction to synthetic polymers, Oxford : Oxford University Press , 1994.
- [38] J. Kennedy und B. Ivan, Designed polymers by carbocationic macromolecular engineering, München: Hanser, 1991.
- [39] S. Aoshima und S. Kanaoka, „A renaissance in living cationic polymerization,“ *Chemical Reviews*, pp. 5245-5287, 2009.
- [40] G. Dyker, „Vorlesung: Organische Chemie 1,“ 2012.
- [41] M. van Duin, H. Dikland, T. Früh, T. Groß, C. Haßmann, N. Sary, R. Schmidt, G. Davidson, R. Krista und D. Adkinson, „Butyl rubber: X-Butyl (X)IIR,“ in *Handbook of synthetic rubber*, ARLANXEO Deutschland GmbH, 2020, pp. 219-236.
- [42] R. K. Sharma, S. Mohanty und V. Gupta, „Advances in butyl rubber synthesis via cationic polymerization: an overview,“ Bd. 9, Nr. 70, pp. 1165-1175, 2021.
- [43] T. Yasin, S. Ahmed, F. Yoshii und K. Makuuchi, „Effect of acrylonitrile content on physical properties of electron beam irradiated acrylonitrile–butadiene rubber,“ *Reactive and Functional Polymers*, Bd. 57, Nr. 2-3, pp. 113-118, 2003.

- [44] G. Abts, Einführung in die Kautschuktechnologie, München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2018.
- [45] „Ceresana,“ [Online]. Available: <https://ceresana.com/produkt/marktstudie-styrol-butadien-kautschuk>. [Zugriff am 4 Januar 2023].
- [46] M. van Duin, H. Dikland, T. Früh, T. Groß, C. Haßmann, N. Sary, R. Schmidt, N. Steinhauser und J. Zhou, „Solution styrene-butadiene rubber: Buna SL, VSL, BL, and FX S-SBR,“ in *Handbook of synthetic rubber*, Arlanxeo Deutschland GmbH, 2020, pp. 173-193.
- [47] H. Dominghaus, P. Elsner, P. Eyerer und T. Hirth, *Kunststoffe - Eigenschaften und Anwendungen*, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [48] N. Steinhauser, „Initiatorsystem zur Synthese von Hochvinyl-Dienkautschuken, ein Verfahren zur Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von Hochvinyl-Dienkautschuken“. Patent EP2398833A1, 28 Dezember 2011.
- [49] C. Yamada, „Rollwiderstand und Nasshaftung ausbalancieren,“ 28 Februar 2019. [Online]. Available: <https://www.kgk-rubberpoint.de>. [Zugriff am 5 Januar 2023].
- [50] S. G. Takemoto und O. Morrison, „Pressure-sensitive adhesives based on carboxylated SBR emulsion“. USA Patent 4272426, 1980.
- [51] P. Tangudom, S. Thongsang und N. Sombatsompop, „Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers,“ *Materials & Design*, Nr. 53, pp. 856-864, 2014.
- [52] J. Milić, A. Aroguz, J. Budinski-Simendić, R. Radičević und S. Prendzov, „Morphology and viscoelastic properties of sealing materials based on EPDM rubber,“ *Journal of microscopy*, Bd. 232, Nr. 3, pp. 580-584, 2008.
- [53] W. Niedermeier, J. Frohlich und H. D. Luginsland, „Reinforcement mechanism in the rubber matrix by active fillers,“ *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, Bd. 55, Nr. 7-8, pp. 356-366, 2002.
- [54] H. Eggers und P. Schummer, „Reinforcement mechanisms in carbon black and silica loaded rubber melts at low stresses,“ *Rubber chemistry and technology*, Bd. 2, Nr. 69, pp. 253-265, 1996.
- [55] J. L. Leblanc, „Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds,“ *Progress in polymer science*, Bd. 27, Nr. 4, pp. 627-687, 2002.
- [56] R. H. Schuster, „Dispersion and Distribution of Fillers,“ in *Mixing of Rubber Compounds*, München, Carl Hanser Verlag, 2012, pp. 173-229.
- [57] A. R. Payne, „The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II,“ *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 368-372, 1962.

- [58] A. Lang, Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Reibverhalten elastomerer Werkstoffe auf rauen Oberflächen, Hannover, 2018.
- [59] Y. Yu, S. Song, Z. Bu, X. Gu, G. Song und L. Sun, „Influence of filler waviness and aspect ratio on the percolation threshold of carbon nanomaterials reinforced polymer nanocomposites,“ *Journal of Materials Science*, p. 5727, 2013.
- [60] Y. Tao, Z. Yang, X. Lu, G. Tao, Y. Xia und H. Wu, „Influence of filler morphology on percolation threshold of isotropical conductive adhesives (ICA),“ *Science China Technological Sciences*, Bd. 55, Nr. 1, pp. 28-33, 2012.
- [61] L. Bokobza, „Mechanical and electrical properties of elastomer nanocomposites based on different carbon nanomaterials,“ *C-Journal of Carbon Research*, Bd. 3, Nr. 2, pp. 1-22, 2017.
- [62] P. J. Flory, „Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation1,“ *Journal of the american chemical society*, Bd. 63, Nr. 11, pp. 3083-3090, 1941.
- [63] W. H. Stockmayer, „Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers,“ *The Journal of chemical physics*, Bd. 11, Nr. 2, pp. 45-55, 1943.
- [64] W. Bauhofer und J. Z. Kovacs, „A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites,“ *Composites science and technology*, Bd. 69, Nr. 10, pp. 1486-1498, 2009.
- [65] M. K. Schwarz, Elektrisch leitfähige Füllstoffnetzwerke in Duroplasten auf der Basis von Kohlenstoff-Nanopartikeln,-Nanofasern und-Nanotubes, Göttingen: Cuvillier Verlag, 2006.
- [66] R. G. Larson, L. E. Scriven und H. T. Davis, „Percolation theory of two phase flow in porous media,“ *Chemical Engineering Science*, Bd. 36, Nr. 1, pp. 57-73, 1981.
- [67] „Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt,“ [Online]. Available: https://www.dlr.de/mp/Portaldaten/22/Resources/dokumente/5_Perkolation.pdf. [Zugriff am 06 11 2022].
- [68] J. Li, P. C. Ma, W. S. Chow, C. K. To, B. Z. Tang und J. K. Kim, „Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes,“ *Advanced Functional Materials*, Bd. 17, Nr. 16, pp. 3207-3215, 2007.
- [69] K. Hilarius, „Elektrische und rheologische Eigenschaften von kohlenstoffbasierten Füllstoffnetzwerken in Polymeren,“ Darmstadt, 2014, pp. 11-13.
- [70] M. J. Wang, C. A. Gray, S. A. Rezek, K. Mahmud und Y. Kutsovsky, „Carbon black,“ in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, J. Wiley & Sons: New York, 2002, pp. 762-795.
- [71] N. Rattanasom, T. Saowapark und C. Deeprasertkul, „Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler,“ *Polymer testing*, Bd. 26, Nr. 3, pp. 369-377, 2007.

- [72] C. Roy, A. Chaala und H. Darmstadt, „The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products,“ *Journal of analytical and applied pyrolysis*, Bde. %1 von %21-2, Nr. 51, pp. 201-221, 1999.
- [73] S. Arya, A. Sharma, M. Rawat und A. Agrawal, „Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel: A review,“ *Materials Today: Proceedings*, Nr. 28, pp. 2481-2484, 2020.
- [74] H. Westenberg, H. Gromes und D. Rechenbach, „Carbon Black from Tire-Derived Pyrolysis Oil,“ *KGK-KAUTSCHUK GUMMI KUNSTSTOFFE*, Bd. 6, Nr. 74, pp. 47-52, 2021.
- [75] S. Prasertsri und N. Rattanasom, „Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties,“ *Polymer Testing*, pp. 593-605, 2012.
- [76] M. S. Wooldridge, P. V. Torek, M. T. Donovan, D. L. Hall, T. A. Miller, T. R. Palmer und C. R. Schrock, „An experimental investigation of gas-phase combustion synthesis of SiO₂ nanoparticles using a multi-element diffusion flame burner,“ *Combustion and flame*, pp. 98-109, 202.
- [77] L. Wang, C. Rao und Z. Gu, „Effects of flame temperature and SiCl₄ concentration on particle characteristics for synthetic silica glass,“ *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, pp. 419-422, 2010.
- [78] C. C. Liu und G. E. Maciel, „The fumed silica surface: A study by NMR,“ *Journal of the American Chemical Society*, pp. 5103-5119, 1996.
- [79] H. Barthel, M. Dreyer, T. Gottschalk-Gaudig, V. Litvinov und E. Nikitina, „Fumed silica–rheological additive for adhesives, resins, and paints,“ *Macromolecular Symposia*, pp. 573-584, 2002.
- [80] M. J. Wang und M. Morris, *Rubber Reinforcement with Particulate Fillers*, München: Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2021.
- [81] L. T. Zhuravlev und V. V. Potapov, „Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution,“ *Russian journal of physical chemistry*, pp. 1119-1128, 2006.
- [82] K. Unger, „Surface structure of amorphous and crystalline porous silicas: Status and prospects,“ *Advances in Chemistry*, pp. 165-181, 1994.
- [83] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi und G. J. Kennedy, „Quantitatively reliable silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance spectra of surfaces and surface-immobilized species at high field using a conventional high-resolution spectrometer,“ *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 277-281, 1985.
- [84] U. Goerl, A. Hunsche, A. Mueller und H. G. Koban, „Investigations into the silica/silane reaction system,“ *Rubber chemistry and technology*, pp. 608-623, 1997.

- [85] M. Pfeiffer-Laplaud, D. Costa, F. Tielens, M. P. Gaigeot und M. Sulpizi, „Bimodal acidity at the amorphous silica/water interface,“ *The Journal of Physical Chemistry C*, pp. 27354-27362, 2015.
- [86] J. Caro, „Kolloide und Organisation von Nanoteilchen - Anheftung von Nanoteilchen an Oberflächen,“ Hannover, 2015.
- [87] S. Mihara, „Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction,“ Twente, 2009.
- [88] O. Klockmann, „Internal mixer-a reaction vessel,“ in *Mixing of Rubber Compounds*, München, Carl Hanser Verlag, 2012, pp. 95-105.
- [89] A. T. Wolf, „Organofunktionelle Silane als Haftvermittler,“ *Chem. Unserer Zeit*, pp. 161-171, 2022.
- [90] W. Dierkes, J. Noordermeer, K.-U. Kelting und A. Limper, „Improving silica processing,“ *Rubber World*, pp. 33-40, 2004.
- [91] U. Giese, J. Ihlemann, I. Homeier und Y. Navarro Torrejon, „Experimentelle Analyse und virtuelle Nachbildung oxidativer Alterungsvorgänge in Elastomerbauteilen,“ Hannover, 2014.
- [92] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink und A. Bohn, „Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material,“ *Angewandte Chemie*, Bd. 44, Nr. 22, pp. 3358-3393, 2005.
- [93] E. Fischer, „Über die Konfiguration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. I,“ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Nr. 24, 1891.
- [94] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, pp. 1073-1085, 1920.
- [95] A. Behr und S. T., Einführung in die Chemie nachwachsender Rohstoffe, Berlin, Heidelberg: Springer Spektrum, 2017.
- [96] G. Krammer, „www.roempp.thieme.de,“ 21 Februar 2022. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-03-00827>.
- [97] E. Corbett, V. Zichy, J. Goral und C. Passingham, „Fourier transform Raman studies of materials and compounds of biological importance—II. The effect of moisture on the molecular structure of the alpha and beta anomers of d-glucose,“ *Spectrochimica Acta*, pp. 1399-1411, 1991.
- [98] P. Beguin und J.-P. Aubert, „The biological degradation of cellulose,“ *FEMS Microbiology Reviews*, pp. 25-58, 1994.
- [99] J. Röhrling, A. Potthast, T. Rosenau, H. Sixta und P. Kosma, „DETERMINATION OF CARBONYL FUNCTIONS,“ *Lenzinger Berichte*, pp. 89-97, 2002.

- [100] I. Burgert, „Max-Planck-Gesellschaft,“ 2006. [Online]. Available: <https://www.mpg.de/393531/forschungsSchwerpunkt> . [Zugriff am 14 Februar 2022].
- [101] P. Tingaut, T. Zimmermann und G. Sèbe, „Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials,“ *Journal of Materials Chemistry*, Bd. 22, Nr. 38, pp. 20105-20111, 2012.
- [102] S. Boufi, I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrès, M. À. Pèlach und P. Mutjé, „Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review,“ *Carbohydrate polymers*, Bd. 154, pp. 151-166, 2016.
- [103] H. A. Khalil, Y. Davoudpour, M. N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani und M. Jawaid, „Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review,“ *Carbohydrate polymers*, Bd. 99, pp. 649-665, 2014.
- [104] S. H. Osong, S. Norgren und P. Engstrand, „ Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review,“ *Cellulose*, Nr. 23, pp. 93-123, 2016.
- [105] S. Hanish Anand, P. Manigandan, I. Esakki Durai und I. Samuel Isaac, „Design and analysis of disc refiner,“ *International Journal of Advanced Research in Management Architecture Technology & Engineering* , Bd. 2, pp. 12-19, 2016.
- [106] M. Pinkernelle, „Entwicklung von Masterbatch-Materialien und Elastomeren geringer Dichte und hoher Verstärkung durch den Einsatz von nanofibrillierter Cellulose,“ Hannover, 2021.
- [107] V. H. Krässig und E. Schrott, „Morphologie und reaktionsfähigkeit von cellulose II. Die reaktionsfähigkeit primärer und sekundärer hydroxylgruppen im verlaufe heterogener und homogener acetylierung,“ *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, pp. 114-139, 1958.
- [108] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem und A. Dufresne, „Abdelmouleh, M., Boufi, S., Belgacem, M. N., & Dufresne, A.,“ *Composites science and technology*, Bd. 67, Nr. 7-8, pp. 1627-1639, 2007.
- [109] N. Lopattananon, D. Jitkalong und M. Seadan, „Hybridized reinforcement of natural rubber with silane-modified short cellulose fibers and silica,“ *Journal of Applied Polymer Science*, Bd. 6, Nr. 120, pp. 3242-3254, 2011.
- [110] T. Saito und A. Isogai, „TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions,“ *Biomacromolecules*, pp. 1983-1989, 2004.
- [111] J. Jiang, H. Chen, J. Yu, L. Liu, Y. Fan, T. Saito und A. Isogai, „Rate-Limited Reaction in TEMPO/Laccase/O₂ Oxidation of Cellulose,“ *Macromolecular Rapid Communications*, p. 42, 2021.

- [112] D. Jausovec, R. Vogrincic und V. Kokol, „Introduction of aldehyde vs. carboxylic groups to cellulose nanofibers using laccase/TEMPO mediated oxidation,“ *Carbohydrate Polymers*, pp. 74-85, 2014.
- [113] V. Hahn, „Einsatz von Laccasen aus Pilzen zur Herstellung von Hybridmolekülen unter besonderer Berücksichtigung der Synthese von antifungalen Substanzen und Aminosäurederivaten,“ Greifswald, 2009.
- [114] M.-J. Han, H.-T. Choi und H.-G. Song, „Purification and Characterization of Laccase from the White Rot Fungus *Trametes versicolor*,“ *The Journal of Microbiology*, pp. 555-560, Dezember 2005.
- [115] J. Dong, E. Fernandez-Fueyo, F. Hollmann, C. E. Paul, M. Pesic, S. Schmidt, Y. Wang, S. Younes und W. Zhang, „Biocatalytic Oxidation Reactions: A Chemist's Perspective,“ *Angewandte Chemie*, pp. 9238-9261, 2018.
- [116] R. C. Klingender, *Handbook of specialty elastomers*, CRC press, 2008.
- [117] N. Mandlekar, M. Joshi und B. S. Butola, „ A review on specialty elastomers based potential inflatable structures and applications,“ *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Bd. 5, Nr. 1, pp. 33-45, 2022.
- [118] G. J. Van Amerongen, „Diffusion in elastomers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 37, Nr. 5, pp. 1065-1152, 1964.
- [119] S. J. Harley, E. A. Glascoe, J. P. Lewicki und R. S. Maxwell, „Advances in modeling sorption and diffusion of moisture in porous reactive materials,“ *ChemPhysChem*, Bd. 15, Nr. 9, pp. 1809-1820, 2014.
- [120] D. Jeschke und H. A. Stuart, „Diffusion und Permeation von Gasen in Hochpolymeren in Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad und von der Temperatur,“ *Zeitschrift für Naturforschung A*, Bd. 16, Nr. 1, pp. 37-50, 1961.
- [121] L. E. Nielsen, „Models for the permeability of filled polymer systems,“ *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, Bd. 1, Nr. 5, pp. 929-942, 1967.
- [122] C. Lu und Y. W. Mai, „Influence of aspect ratio on barrier properties of polymer-clay nanocomposites,“ *Physical review letters*, Bd. 95, Nr. 8, p. 088303, 2005.
- [123] M. A. Osman, V. Mittal und H. R. Lusti, „The aspect ratio and gas permeation in polymer-layered silicate nanocomposites,“ *Macromolecular Rapid Communications*, Bd. 25, Nr. 12, pp. 1145-1149, 2004.
- [124] A. Isogai, T. Saito und H. Fukuzumi, „TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,“ *nanoscale*, Bd. 3, Nr. 1, pp. 71-85, 2011.
- [125] S. Brunauer, P. Emmet und E. Teller, „Surface Area Calculation Based on Nitrogen Adsorption,“ *J. Amer. Chem. Soc.*, p. 309, 1938.

- [126] G. Kraus, „Swelling of Filler-Reinforced Vulcanizates,“ *J. Appl. Polym. Sci.*, p. 861, 1963.
- [127] H. Chougule und U. Giese, „Application of Carbon Nano Tubes in specialty Rubbers – Potential and Properties,“ *KGK*, p. 45, 2016.
- [128] M. Schellenberg, Herstellung und Charakterisierung von neuartigen Polymer-Schichtsilikat-Nanokompositen mit anisotropen Eigenschaften, Hannover, 2016.
- [129] H. Sobue und M. Okubo, „Determination of Carboxyl Groups in Cellulose Materials with the “Dynamic Ion-Exchange Method”,“ *Tappi*, Nr. 39, p. 415, 1956.
- [130] L. Fras, Stana-Kleinschek, K., V. Ribitsch, M. Sfiligoj-Smole und T. Kreze, „Quantitative determination of carboxyl groups in cellulose by complexometric titration,“ *Lenzinger Berichte*, Nr. 81, pp. 80-88, 2002.
- [131] G. Schwarzenbach und H. Gysling, „Metallindikatoren I. Murexid als Indikator auf Calcium- und andere Metall-Ionen. Komplexbildung und Lichtabsorption,“ *Helvetica Chimica Acta*, Nr. 32, pp. 1314-1325, 1949.
- [132] A. M. Millet, J. S. Schultz und J. F. Saeman, „Mesurement of ion-exchange capacity of some wood pulps,“ *Tappi*, Nr. 41, p. 560, 1958.
- [133] S. E. Putnam, „The exchange reaction between calcium and carboxyl groups in cellulose,“ *Tappi*, Nr. 47, pp. 549-554, 1964.
- [134] S. Wolff, „Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers,“ *Rubber Chemistry and Technology*, Bd. 3, Nr. 69, pp. 325-346, 1996.
- [135] P. Sae-oui, C. Sirisinha, U. Thepsuwan und K. Hatthapanit, „Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene,“ *European polymer journal*, Bd. 42, Nr. 3, pp. 479-486, 2006.
- [136] F. Rol, M. N. Belgacem, A. Gandini und J. Bras, „Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils,“ *Progress in Polymer Science*, Nr. 88, pp. 241-264, 2019.
- [137] X. Yang, Transport Process of Fuel Components through Elastomer Micro-and Nano-Composites, Shaker, 2010.
- [138] M. Kehrer, H. Künzel und K. Sedlbauer, „Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen – ist der Feuchtezuschlag für die Wärmeleitfähigkeit gerechtfertigt?,“ *Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau*, 2004.
- [139] J. P. Song, K. Y. Tian, L. X. Ma, W. Li und S. C. Yao, „The effect of carbon black morphology to the thermal conductivity of natural rubber composites,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Nr. 137, pp. 184-191, 2019.
- [140] J. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford university press, 1979.

- [141] R. H. Schuster, U. Giese und M. Schellenberg, „Innovative Butylkautschukmaterialien,“ Hannover, 2014.
- [142] [Online]. Available: chemie.de/lexikon/Butylkautschuk.html.
[Zugriff am 12 November 2020].
- [143] [Online]. Available: roempp.thieme.de/lexicon/RD-02-03192.
[Zugriff am 12 November 2020].
- [144] [Online]. Available: rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/31.
[Zugriff am 12 November 2020].
- [145] Produktdatenblatt, „Exxon butyl 268S,“ ExxonMobil.
- [146] J. M. Veranaud, *Liquid Transport Processes in polymeric Materials*, New York: Prentice Hall, 1991.
- [147] K. Azaar, R. Granger, I. D. Rosca und J. M. Vernaud, „Beständigkeit von Kautschuken und Elastomeren gegen Flüssigkeiten,“ *Gummi Fasern Kunststoffe (GAK)*, Nr. 54, pp. 236-241, 2001.
- [148] G. P. .. Streit und M. Achenbach, „Dichtungen im Kraftstoffkreislauf: Minimierung der Emissionen,“ *Gummi Fasern Kunststoffe (GAK)*, Nr. 54, pp. 816-826, 2001.
- [149] J. H. Hildebrand und R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, New York, 1964.
- [150] P. J. Flory, „Statistical mechanics of swelling of network structures,“ *The Journal of Chemical Physics*, p. 108, 1950.
- [151] P. J. Flory und J. Rehner, „Statistical mechanics of crosslinked polymer network II: Swelling,“ *The Journal of Chemical Physics*, p. 521, 1945.
- [152] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, New York: Oxford University Press, 1975, p. 2.
- [153] K. Beck, V. Peterseim und E. Osen, „Permeation durch elastomere Dichtungswerkstoffe: Grundlagen-Werkstoffeigenschaften-Entwicklungstrends,“ *KGK*, p. 657, 2003.
- [154] J. Schaube, *Zusammenhang von Gaspermeabilität und Morphologie in zweiphasigen Elastomeren*, Hannover, 2003.
- [155] J. Schaube und R. H. Schuster, *Determination of Gas Permeability with New Testing Methods*, Nürnberg, 2003.
- [156] L. E. Nielsen, „Models for the permeability of filled polymer systems,“ *Journal of Macromolecular Science*, p. 929, 1967.

- [157] S. Hokkanen, A. Bhatnagar und M. Sillanpää, „A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity,“ *Water Research*, pp. 156-173, 2016.
- [158] H. Krässig, J. Schurz, R. G. .. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, M. Mohring und H. Schlosser, *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- [159] [Online]. Available: <http://nutrition.jbpub.com/resources/chemistryreview9.cfm>.
[Zugriff am 24 Februar 2016].
- [160] [Online]. Available: <http://www.tappinano.org/whats-up/production-summary>.
[Zugriff am 24 Februar 2016].
- [161] Y. Zare, „Modeling the yield strength of polymer nanocomposites based upon nanoparticle agglomeration and polymer–filler interphase,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, p. 165, 2016.
- [162] E. Abraham, M. S. Thomas, C. John, L. A. Pothen, O. Shoseyova und S. Thomasca, „Green nanocomposites of natural rubber/nanocellulose: Membrane transport, rheological and thermal degradation characterisations,“ *Industrial Crops and Products*, p. 415, 2013.
- [163] J. Bras, M. L. Hassan, C. Bruzesse, E. A. Hassan, N. A. El-Wakil und A. Dufresne, „Mechanical, barrier, and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites,“ *Industrial Crops and Products*, p. 627, 2010.
- [164] P. Visakh, S. Thomas, K. Oksman und A. P. Mathew, „Crosslinked natural rubber nanocomposites reinforced with cellulose whiskers isolated from bamboo waste: Processing and mechanical/thermal properties,“ *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, p. 735, 2012.
- [165] [Online]. Available: <https://www.celluloselab.com/nanocellulose-products/>.
[Zugriff am 19 Juni 2016].
- [166] I. Weilert, *Cellulose Nanokomposite*, Hannover, 2016.
- [167] I. Weilert und U. Giese, *Cellulose Nanocomposites*, Warschau, 2017.
- [168] J. Yang, M. Tian, Q.-X. Jia, J.-H. Shi, L.-Q. Zhang, S.-H. Lim, Z.-Z. Yu und Y.-W. Mai, „Improved mechanical and functional properties of elastomer/graphite nanocomposites prepared by latex compounding,“ *Acta Materialia*, p. 6372, 2007.
- [169] K. Brandt, *Elastomer-Nanokomposite auf Basis nachwachsender und natürlicher Rohstoffe*, Hannover, 2009.
- [170] M. Zabel, *Prozessoptimierung und Evaluierung der in-situ Bildung von nanoskaligen Cellulosefasern in SBR*, Paderborn, 2014.

- [171] A. F. Martins, L. L. Y. Visconte und R. C. R. Nunes, „Evaluation of Natural Rubber and Cellulose II Compositions by Curing and Mechanical Properties,“ *KGK*, p. 637, 2002.
- [172] R. C. R. Nunes und E. S. Alfonso, „Interaction of NBR Rubber with Regenerated Cellulose1,“ *KGK*, p. 787, 1999.
- [173] K. Brandt und R. H. Schuster, „Polare Kautschuklatices und „in-situ“ gebildete biologisch abbaubare Nanofasern,“ *KGK*, p. 322, 2008.
- [174] P. Liu, B. Pang, S. Dechert, X. C. Zhang, L. B. Andreas, S. Fischer, F. Meyer und K. Zhang, „Structure Selectivity of Alkaline Periodate Oxidation on Lignocellulose for Facile Isolation of Cellulose Nanocrystals,“ *Angewandte Chemie*, pp. 3244-3251, 2020.
- [175] P. Hellström, A. Heijnesson-Hulten, M. Paulsson, H. Hakansson und U. Germgard, „The effect of Fenton chemistry on the properties of microfibrillated cellulose,“ *Springer Science+Business Media*, pp. 1489-1503, 2014.
- [176] [Online].
Available:
web.archive.org/web/20141129021414/http://lanxess.de/de/corporate/events/butyl-eroeffnung-singapur/was-ist-butyl-kautschuk/. [Zugriff am 18 November 2020].
- [177] B. Fischer, „die Österreichische Chemie Zeitschrift,“ 3 Dezember 2020. [Online]. Available: <https://www.chemie-zeitschrift.at>. [Zugriff am 7 Oktober 2022].
- [178] X. Xu, S. Wu, J. Cui, L. Yang, K. Wu, X. Chen und D. Sun, „Highly stretchable and sensitive strain sensor based on polypyrrole coated bacterial cellulose fibrous network for human motion detection,“ *Composites Part B: Engineering*, Bd. 211, p. 108665, 2021.
- [179] C. O. Okoye, M. Zhu, I. Jones, J. Zhang, Z. Zhang und D. Zhang, „An investigation into the preparation of carbon black by partial oxidation of spent tyre pyrolysis oil,“ *Waste Management*, Nr. 137, pp. 110-120, 2022.
- [180] M. D. Lechner, K. Gehrke und E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Basel: Birkhäuser, 2003.

9 Anhang

In Tabelle 29 sind die verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Tabelle 29: Verwendete Chemikalien.

| Chemikalie | Abkürzung | Hersteller |
|--|-------------------|------------------|
| Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid | TESPT, Si69 | Evonik |
| 2-Butanon | - | Sigma Aldrich |
| N-Cyclohexylbenzothiazol-2-sulfenamid | CBS | Lanxess |
| Calciumacetat | - | Sigma Aldrich |
| Citronensäure | - | Sigma Aldrich |
| Di(benzothiazol-2-yl)disulfid | MBTS | Lanxess |
| Ethylendiamintetraacetat | EDTA | Sigma Aldrich |
| Laccase | - | Sigma Aldrich |
| Magnesiumoxid | MgO | Hallstar Company |
| Magnesiumchlorid Hexahydrat | MgCl ₂ | CarlRoth |
| 3-Methylbenzothiazol-2-thion | MTT 80 | RheinChemie |
| Methyltertbutylether | MTBE | CarlRoth |
| Murexid | - | CarlRoth |
| Natriumcitrat-Dihydrat | | Sigma Aldrich |
| Natriumhydroxid | NaOH | Sigma Aldrich |
| n-Octyltrimethoxysilan | Si 208 | Evonik |
| SiO ₂ | VN3 | Evonik |
| Salzsäure | HCl | CarlRoth |
| Stearinsäure | - | FlexSys |
| Schwefel | S | CarlRoth |
| 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl | TEMPO | Sigma Aldrich |
| Zinkoxid | ZnO | Grillo |

In den folgenden Tabellen sind die Mischrezepturen der angefertigten Compounds zusammengefasst.

Tabelle 30: Mischrezeptur CR ungefüllt.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 66,9 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,3 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,7 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,7 |
| NFC/N550 | 0 | - | |
| Summe | 113,44 | | 74,4 |

Tabelle 31: Mischrezeptur CR 2,5 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 65,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,3 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,7 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,6 |
| N550 | 3,59 | 1,8 | 2,6 |
| Summe | 114,84 | | 75,0 |

Tabelle 32: Mischrezeptur CR 5 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 63,7 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,2 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,5 |
| N550 | 7,40 | 1,8 | 4,7 |
| Summe | 118,65 | | 75,6 |

Tabelle 33: Mischrezeptur CR 10 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 60,5 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,0 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,4 |
| N550 | 15,55 | 1,8 | 9,4 |
| Summe | 126,80 | | 76,7 |

Tabelle 34: Mischrezeptur CR 15 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 57,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,9 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,3 |
| N550 | 24,70 | 1,8 | 14,1 |
| Summe | 135,95 | | 77,9 |

Tabelle 35: Mischrezeptur CR 20 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 54,0 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,7 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,5 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,2 |
| N550 | 35,00 | 1,8 | 18,9 |
| Summe | 146,25 | | 79,0 |

Tabelle 36: Mischrezeptur CR 2,5 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 65,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,3 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,7 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,6 |
| NFC | 2,19 | 1,1 | 1,4 |
| Summe | 113,44 | | 74,1 |

Tabelle 37: Mischrezeptur CR 5 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 63,7 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,2 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,5 |
| NFC | 4,5 | 1,1 | 2,9 |
| Summe | 115,75 | | 73,8 |

Tabelle 38: Mischrezeptur CR 10 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 60,5 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,0 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,4 |
| NFC | 9,48 | 1,1 | 5,7 |
| Summe | 120,73 | | 73,1 |

Tabelle 39: Mischrezeptur CR 15 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 57,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,9 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,3 |
| NFC | 15,1 | 1,1 | 8,6 |
| Summe | 126,35 | | 72,4 |

Tabelle 40: Mischrezeptur CR 20 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 54,1 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,7 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,5 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,2 |
| NFC | 21,35 | 1,1 | 11,5 |
| Summe | 132,60 | | 71,7 |

Tabelle 41: Mischrezeptur CR 2,5 Vol.% NFC_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 64,0 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,2 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,6 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 1,0 |
| NFC | 2,19 | 1,1 | 1,4 |
| Summe | 114,94 | | 73,6 |

Tabelle 42: Mischrezeptur CR 5 Vol.% NFC_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 62,5 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,1 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,5 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,9 |
| NFC | 4,49 | 1,1 | 2,8 |
| Summe | 117,24 | | 73,3 |

Tabelle 43: Mischrezeptur CR 10 Vol.% NFC_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 59,4 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,0 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,4 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,9 |
| NFC | 9,48 | 1,1 | 5,6 |
| Summe | 122,23 | | 72,6 |

Tabelle 44: Mischrezeptur CR 15 Vol.% NFC_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 56,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,8 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,3 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,8 |
| NFC | 15,05 | 1,1 | 8,5 |
| Summe | 127,80 | | 72,0 |

Tabelle 45: Mischrezeptur CR 20 Vol.% NFC_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 53,2 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,7 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,5 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,1 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,8 |
| NFC | 21,32 | 1,1 | 11,3 |
| Summe | 134,07 | | 71,3 |

Tabelle 46: Mischrezeptur CR 2,5 Vol.% VN3.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 65,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,3 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,7 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,6 |
| VN3 | 4,0 | 2,0 | 2,6 |
| Summe | 115,25 | | 75,3 |

Tabelle 47: Mischrezeptur CR 5 Vol.% VN3.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 63,7 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,2 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,5 |
| VN3 | 8,2 | 2,0 | 5,2 |
| Summe | 119,45 | | 76,1 |

Tabelle 48: Mischrezeptur CR 10 Vol.% VN3.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 60,5 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,0 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,4 |
| VN3 | 17,25 | 2,0 | 10,4 |
| Summe | 128,50 | | 77,8 |

Tabelle 49: Mischrezeptur CR 15 Vol.% VN3.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 57,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,9 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,3 |
| VN3 | 27,40 | 2,0 | 15,7 |
| Summe | 138,65 | | 79,4 |

Tabelle 50: Mischrezeptur CR 20 Vol.% VN3.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 54,1 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,7 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,5 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,2 |
| VN3 | 38,80 | 2,0 | 21,00 |
| Summe | 150,05 | | 81,1 |

Tabelle 51: Mischrezeptur CR 2,5 Vol.% VN3_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 64,0 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,2 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,6 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 1,0 |
| VN3 | 3,98 | 2,0 | 2,5 |
| Summe | 116,73 | | 74,7 |

Tabelle 52: Mischrezeptur CR 5 Vol.% VN3_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 62,5 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,1 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,8 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,5 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,9 |
| VN3 | 8,16 | 2,0 | 5,1 |
| Summe | 120,91 | | 75,6 |

Tabelle 53: Mischrezeptur CR 10 Vol.% VN3_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 59,4 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 3,0 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,4 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,9 |
| VN3 | 17,23 | 2,0 | 10,2 |
| Summe | 129,98 | | 77,2 |

Tabelle 54: Mischrezeptur CR 15 Vol.% VN3_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 56,3 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,8 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,6 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,3 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,8 |
| VN3 | 27,36 | 2,0 | 15,4 |
| Summe | 140,11 | | 78,9 |

Tabelle 55: Mischrezeptur CR 20 Vol.% VN3_Si208.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| CR | 100 | 1,29 | 53,2 |
| ZnO | 5 | 5,6 | 2,7 |
| Stearinsäure | 1 | 0,94 | 0,5 |
| MTT80 | 1,25 | 1,25 | 0,7 |
| MgO | 4 | 4,0 | 2,1 |
| Si 208 | 1,5 | 0,88 | 0,8 |
| VN3 | 38,76 | 2,0 | 20,6 |
| Summe | 151,51 | | 80,6 |

Tabelle 56: Mischrezeptur IIR ungefüllt.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 48,9 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,47 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,49 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,24 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,73 |
| NFC/N550 | 0 | | 0 |
| | 106,00 | | 51,8 |

Tabelle 57: Mischrezeptur IIR 2,5 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 47,71 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,43 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,48 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,24 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,72 |
| NFC | 3,07 | 1,1 | 1,46 |
| | 109,07 | | 52,0 |

Tabelle 58: Mischrezeptur IIR 5 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 46,48 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,39 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,46 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,23 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,70 |
| NFC | 6,40 | 1,1 | 2,97 |
| | 112,40 | | 52,2 |

Tabelle 59: Mischrezeptur IIR 10 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 44,13 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,32 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,44 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,22 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,66 |
| NFC | 13,30 | 1,1 | 5,87 |
| | 119,30 | | 52,6 |

Tabelle 60: Mischrezeptur IIR 15 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 41,73 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,25 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,42 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,21 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,63 |
| NFC | 21,10 | 1,1 | 8,81 |
| | 127,10 | | 53,0 |

Tabelle 61: Mischrezeptur IIR 20 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 39,33 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,18 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,39 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,20 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,59 |
| NFC | 29,90 | 1,1 | 11,76 |
| | 135,90 | | 53,4 |

Tabelle 62: Mischrezeptur IIR ungefüllt_Si69.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 46,77 |
| Si69 | 5,6 | 1,1 | 2,62 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,40 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,47 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,23 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,70 |
| 0 | - | | 0,00 |
| | 111,60 | | 52,2 |

Tabelle 63: Mischrezeptur IIR 20 Vol.% NFC_Si69.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 37,94 |
| Si69 | 5,6 | 1,1 | 2,12 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,14 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,38 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,19 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,57 |
| 0 | 29,90 | 1,1 | 11,34 |
| | 141,50 | | 53,7 |

Tabelle 64: Mischrezeptur IIR 2,5 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 47,71 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,43 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,48 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,24 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,72 |
| N550 | 5,02 | 1,8 | 2,40 |
| | 111,02 | | 53,0 |

Tabelle 65: Mischrezeptur IIR 5 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 46,52 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,40 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,47 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,23 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,70 |
| N550 | 10,30 | 1,8 | 4,79 |
| | 116,30 | | 54,1 |

Tabelle 66: Mischrezeptur IIR 10 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 44,12 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,32 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,44 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,22 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,66 |
| N550 | 21,80 | 1,8 | 9,62 |
| | 127,80 | | 56,4 |

Tabelle 67: Mischrezeptur IIR 15 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 41,73 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,25 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,42 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,21 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,63 |
| N550 | 34,55 | 1,8 | 14,42 |
| | 140,55 | | 58,7 |

Tabelle 68: Mischrezeptur IIR 20 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| IIR | 100 | 0,92 | 39,33 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,18 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 0,39 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,20 |
| MBTS | 1,5 | 1,34 | 0,59 |
| N550 | 48,95 | 1,8 | 19,25 |
| | 154,95 | | 60,9 |

Tabelle 69: Mischrezeptur XNBR und NBR ungefüllt.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|-----|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 50,71 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,52 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,52 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,76 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,76 |
| NFC/N550 | 0 | - | 0 |
| | | | 55,3 |

Tabelle 70: Mischrezeptur XNBR und NBR 5 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 48,29 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,45 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,45 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,72 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,72 |
| NFC | 5,95 | 1,1 | 2,87 |
| | 114,95 | | 55,5 |

Tabelle 71: Mischrezeptur XNBR und NBR 10 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 45,88 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,38 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,38 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,69 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,69 |
| NFC | 12,48 | 1,1 | 5,73 |
| | 121,48 | | 55,7 |

Tabelle 72: Mischrezeptur XNBR und NBR 15 Vol.% NFC.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 43,43 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,30 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,30 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,65 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,65 |
| NFC | 19,85 | 1,1 | 8,62 |
| | 128,85 | | 56,0 |

Tabelle 73: Mischrezeptur XNBR und NBR 5 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 48,30 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,45 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,45 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,72 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,72 |
| N550 | 9,70 | 1,8 | 4,68 |
| | 118,70 | | 57,3 |

Tabelle 74: Mischrezeptur XNBR und NBR 10 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 45,87 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,38 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,38 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,69 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,69 |
| N550 | 20,45 | 1,8 | 9,38 |
| | 129,45 | | 59,4 |

Tabelle 75: Mischrezeptur XNBR und NBR 15 Vol.% N550.

| Komponente | phr | Dichte /g cm ⁻³ | Einwaage / g |
|--------------|--------|----------------------------|--------------|
| XNBR | 100 | 0,92 | 43,44 |
| ZnO | 3,0 | 5,68 | 1,30 |
| Stearinsäure | 1,0 | 0,94 | 1,30 |
| Schwefel | 0,5 | 2,07 | 0,65 |
| CBS | 1,5 | 1,34 | 0,65 |
| N550 | 32,45 | 1,8 | 14,10 |
| | 141,45 | | 61,4 |

10 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Malte Pinkernelle
Geburtstag: 30.09.1990, Hannover

Berufserfahrungen

Seit 2022 **Orion Engineered Carbons**
Technischer Marketing Manager
2018 – 2022 **Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V.**
Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Bestreben der Promotion
2011 – 2012 **MVZ Dr.med. C.Hauß + Kollegen**
Datentypist
2010 – 2011 **Klinikum Region Hannover**
Zivildienst, Pathologie (Biopsielabor)

Ausbildung

2019 – 2023 **Promotion**
Leibniz Universität Hannover
Titel der Masterarbeit:
Entwicklung von Elastomeren geringer Dichte und hoher Verstärkung
durch den Einsatz von faserigen Füllstoffen
2015 – 2018 **Master of Science in Material- und Nanochemie**
Leibniz Universität Hannover
Titel der Masterarbeit:
Oberflächenmodifizierung von Graphen-Platelets zur Verbesserung der
Polymer-Füllstoffwechselwirkung
2011 – 2015 **Bachelor of Science in Chemie**
Leibniz Universität Hannover
Titel der Bachelorarbeit:
In vitro Untersuchungen der Substrattoleranz der Dehydratase-
Domäne AmbDH3
2003 – 2010 **Abitur**
Gymnasium Lehrte